

N° 486 - JUILLET-AOÛT 2023

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



**CHIMIE
ET PHOTOVOLTAÏQUE**

**LE PROJET
CAP'VR**

**ALTERNATIVE
AU GLYPHOSATE**

Excellence in Chemistry Research



Announcing our new flagship journal

- Gold Open Access
- Publishing charges waived
- Preprints welcome
- Edited by active scientists

Meet the Editors of *ChemistryEurope*



Luisa De Cola

Università degli Studi
di Milano Statale, Italy



Ive Hermans

University of
Wisconsin-Madison, USA



Ken Tanaka

Tokyo Institute of
Technology, Japan

l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquedefrance.fr
www.societechimiquedefrance.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. Colomban,
K. Fajerwerg, D. Fauque, J.-P. Foulon, J. Fournier, E. Gras,
N. Griffete, C. Houée-Levin, F. Launay, J. Livage, E. Marceau,
V. Marvaud, 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 : juillet 2023

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'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.



Les chimistes orchestrent la diversité

Grâce aux auteurs, ce numéro vous propose une variété de sujets tous dans l'air du temps, même s'il s'agit d'édition, d'histoire, d'industrie, d'enseignement et de recherche. Pour ceux qui en douteraient, tous nos auteurs témoignent de l'omniprésence et de l'utilité de la chimie.

À ne pas manquer

Le clin d'œil étymologique est un rendez-vous très apprécié et nourri par la passion inattendue de Pierre Avenas ; son attachement aux mots est devenue passion pour certains d'entre vous.

Le « grain de sel » offre un témoignage beau et émouvant d'une jeune chimiste ; le découvrir est un plaisir.

Les « À propos » relatent l'actualité de la chimie avec des sujets courts, divers, qui permettent d'accueillir des personnalités et des thèmes d'envergure mondiale.

À découvrir

Les éditeurs et les journaux scientifiques mettent en avant vos travaux et

réalisations, mais une équipe de jeunes chercheurs en chimie organique est allée un cran plus loin, en se faisant « coacher » par des éditrices d'*Eur-JOC*... un enrichissement réciproque.

Enseigner, créer : de jolis métiers

Ceux qui enseignent et/ou font de la recherche étendent le champ de la connaissance et parviennent à passionner des jeunes qui deviendront des inventeurs, des ingénieurs, des dirigeants, des prix Nobel... Tous les espoirs sont permis, même en ces temps troublés par des conflits et catastrophes.

Une immersion dans l'histoire de la chimie illustre la complémentarité entre collaboration et compétition : à méditer au quotidien.

Bonne lecture !

Patricia Pineau
Rédactrice en chef

sommaire

N° 486 - JUILLET-AOÛT 2023

ÉDITORIAL	1
Les chimistes orchestrent la diversité, par P. Pineau	1
CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE	3
À propos de la riboflavine, par P. Avenas	3
LE GRAIN DE SEL DU RJ-SCF	4
Le prix Jeune étudiante SCF 2022, par M. Pujol	4
À PROPOS DE	5
<i>EurJOC</i> fête ses 20 ans : l'occasion de découvrir le métier d'éditeur, par O. Baslé, J. Crassous et E. Schulz	5
L'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse : une histoire... des projets, par M. Cormier et J.-P. Goddard	9
Des molécules photoactivables : une alternative aux herbicides conventionnels !, par J. Barrault	13
RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT	14
Les mâchefers d'incinération : stockage ou nouvelles voies de valorisation ?, par C. Boissière, L. Nicole et C. Sanchez	14
Principes et substances actifs	
Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et actualités des substances actives phytopharmaceutiques, par J.-M. Paris et J. Fournier	21
INDUSTRIE	23
La chimie au service du photovoltaïque, par D. Bajolet	23
Conformité réglementaire : comment anticiper l'évolution de REACH ?, par Y. Nguyen Dinh An	28
ENSEIGNEMENT ET FORMATION	30
Les mécanismes réactionnels en chimie organique : un dialogue permanent entre théorie et expérience !, par J.-P. Foulon	30
Travaux pratiques	
CAP'VR, un projet collaboratif pour développer des travaux pratiques immersifs, par M. Sylla-Iyarreta Veitia, M. Pommet, G. Miquelard Garnier, N. Lagarde, S. Khouliani, F. Hauquier, J.L. Havet, C. Gomez, W. Guiga, M. Gervais, R. Garcia, S. Dewez et C. Cousquer	37
HISTOIRE DE LA CHIMIE	46
Jean-Henri Hassenfratz, entre collaboration et compétition au laboratoire de l'Arsenal (1786-1792), par E. Jacques	46
Pourquoi nous devrions parler de réactions de glycation ou de réactions amino-carbonyles plutôt que de réactions de Maillard, par H. This	51
EN BREF	58
LIVRES ET MÉDIAS	65
AGENDA	67
ACTUALITÉS DE LA SCF	69
UN POINT SUR	71
Fiche n° 106 : Organocatalyse (asymétrique) redox par les phosphines, par A. Voituriez	71



Couverture :

Photos : serre, © AgroDynaLux ; panneaux photovoltaïques, © Shutterstock.com.
Conception graphique : magdesign.fr

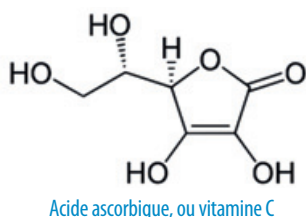
À propos de la riboflavine

Le mot *riboflavine* est dans le Petit Larousse accompagné de deux synonymes, *lactoflavine* et *ovoflavine*, ce qui appelle quelque explication. D'autre part, cette substance est connue aussi sous le nom de *vitamine B₂*, une occasion de s'intéresser à l'étymologie du mot *vitamine* lui-même, qui donne lieu à un rebondissement amusant.

La vitamine, l'amine de la vie ?

Depuis toujours, on a suspecté l'existence de substances indispensables dans l'alimentation humaine. Lors des grands voyages maritimes menés par les explorateurs des XVI^e et XVII^e siècles, les marins étaient victimes du scorbut. On a compris petit à petit que cette maladie était due à une carence prolongée en fruits et légumes frais. Dès le XVIII^e siècle, on recommandait sur les bateaux anglais de consommer du citron vert (ou *lime*), d'où *limey*, le surnom familier des marins et immigrants britanniques. En 1898, le physiologiste et chimiste Hopkins a supposé la nécessité de facteurs complémentaires (*accessory food factors*) dans l'alimentation.

Le concept moderne de vitamine est attribué au biochimiste Casimir Funk, qui est né en Pologne et a vécu dans plusieurs pays d'Europe de l'Ouest puis aux États-Unis. En 1912, il créait en anglais le mot *vitamine* du latin *vita*, « vie », et *amine*, car il pensait que les facteurs anti-scorbut et anti-béribéri étaient des amines, basiques comme les alcaloïdes. Or, au fur et à mesure de la découverte des vitamines et de leurs structures, il s'est avéré qu'elles n'étaient pas toujours des amines, à commencer par l'anti-scorbut, nommé plus tard *vitamine C*, qui ne comporte même pas d'atome d'azote.



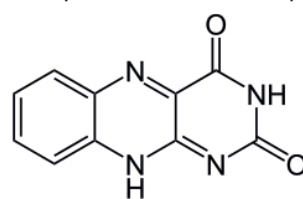
La vitamine, la substance vitale

Dans un article de 1920, le biochimiste anglais Jack Drummond (dont l'assassinat en France en 1952 fut l'objet de l'affaire Dominici) a contesté le nom anglais *vitamine* et a suggéré, ce qui fut adopté, de supprimer le /e/ final, remplaçant donc *vitamine* par *vitamin*, avec le suffixe *-in* d'une substance en général, au lieu de *-ine*, pour une amine. Cette disposition convient bien aux langues germaniques, par exemple en allemand, on distingue *Amine* et *Vitamin*, mais pas du tout aux langues romanes. Ainsi en français, le suffixe général *-ine* est le même que celui d'*amine*, et donc le mot *vitamine* n'a pas perdu son /e/ en français ; il a seulement changé d'étymologie !

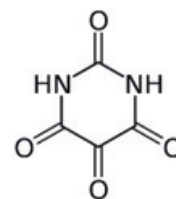
En fait, la démarche de Drummond était partielle : pour séparer la vitamine de l'amine, il aurait pu supprimer aussi le /m/, et remplacer *vitamine* par *vitain*, ce qui en français aurait donné *vitaïne*, tout comme existe en anglais *papain*, pour la papaine. Plus sérieusement, Drummond a aussi instauré la nomenclature moderne des vitamines A, B, C...

Encore du jaune avec les flavines et la riboflavine

En 1933, le biochimiste austro-allemand R. Kuhn a désigné une structure tricyclique azotée (l'isoalloxazine) et ses dérivés par le nom *Flavin* (d'où *flavin* en anglais et *flavine* en français), du latin *flavus*, « jaune », à cause de la couleur de ces composés, comme pour les noms *flavone* et *flavonol* créés en 1895 (cf. *L'Act. Chim.* de mai-juin 2023). Le nom de l'isoalloxazine vient du fait qu'elle s'obtient par réaction d'amines sur l'alloxane, nom formé à partir du bas latin *allantois*, « membrane amniotique » et d'*acide oxalique*.

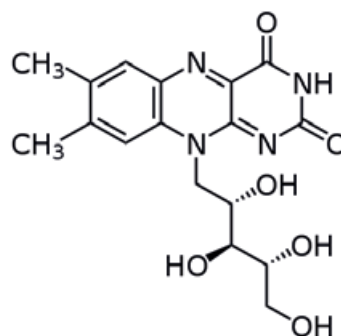


Isoalloxazine

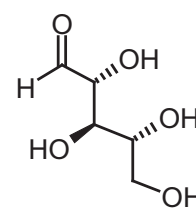


Alloxane

La même année, on nomme *ovoflavine* et *lactoflavine*, des composantes de la vitamine B tirées l'une du petit-lait et l'autre du blanc d'œuf. Puis en 1935, le chimiste suisse P. Karrer réalise l'addition du ribose sur une flavine et obtient une substance qu'il nomme logiquement *Riboflavin*, d'où *riboflavine* en français. Très rapidement, il apparaît que l'ovoflavine, la lactoflavine et la riboflavine sont une seule substance, identifiée alors comme la vitamine B₂, et aussi l'additif colorant alimentaire jaune E 101. Le nom *riboflavine* l'a emporté dans l'usage car il rappelle la composante ribosique de la molécule, indépendamment du milieu d'où celle-ci est extraite.



Riboflavine, ou vitamine B₂



Ribose

Épilogue

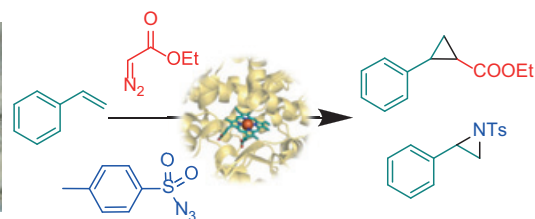
Il est sans doute utile de conserver dans le dictionnaire les synonymes *ovoflavine* et *lactoflavine* puisqu'ils peuvent apparaître dans une bibliographie sur la *riboflavine*, mais il serait plus clair de les qualifier de « synonymes historiques » en rappelant qu'ils sont devenus des mots obsolètes.

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

Le grain de sel du RJ-SCF

Le prix Jeune étudiante SCF 2022

Ingénierie de métalloenzymes, biocatalyse, vulgarisation scientifique, femmes en science, autisme... Autant de mots-clés qui concernent le quotidien de Manon Pujol, tout juste docteure d'Aix-Marseille Université et lauréate du prix Jeune étudiante SCF 2022.



De l'utilisation des enzymes en chimie...

Dans un contexte de développement durable, l'industrie se tourne progressivement vers des procédés plus verts, par exemple en remplaçant des catalyseurs industriels – requérant généralement l'utilisation de solvants organiques, de métaux rares et des conditions parfois dures en température et pression – par des enzymes, qui réalisent les transformations biologiques dans l'eau. Cependant, beaucoup de réactions industrielles ne sont pas réalisées par les enzymes. Pour les catalyser enzymatiquement, des groupes de recherche se tournent vers l'ingénierie des protéines et la création d'enzymes artificielles. En particulier, Frances Arnold (prix Nobel de chimie 2018) et quelques autres groupes ont modifié par évolution dirigée des protéines héminiques pour catalyser des transferts de carbènes et nitrènes [1].

Entre octobre 2019 et mars 2023, j'ai effectué ma thèse dans l'équipe BiosCiences de l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille sous la direction de Jalila Simaan et Christophe Decroos [2]. J'ai cherché à étendre la gamme de réactions non naturelles catalysées par les hémoprotéines. Je me suis intéressée à un réarrangement initié par un transfert de carbène et j'ai montré qu'un mutant d'une hémoprotéine catalysait ce réarrangement jusqu'à 70 % de rendement et 60 % d'excès énantiomérique, ce qui représente l'un des rares catalyseurs énantiosélectifs et le premier biocatalyseur pour cette réaction.

Outre les hémoprotéines, seules quelques métalloenzymes à fer non héminiques [3] ainsi qu'une seule métalloenzyme sans fer (une enzyme à cobalt) [4] ont aussi été décrites pour les transferts de carbènes et nitrènes, alors que des catalyseurs à base d'autres métaux (ex : cuivre) sont couramment utilisés pour ce type de réactions [5]. De ce fait, je me suis intéressée à une enzyme à cuivre pour la catalyse de réactions abiotiques. Des activités intéressantes ont été observées pour quelques réactions et des études sont toujours en cours pour déterminer la capacité de l'enzyme à les catalyser – le cuivre en solution ayant également une activité envers ces réactions. Ma thèse soutenue, j'ai rejoint en mai dernier le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques à Bordeaux [6] pour un contrat postdoctoral portant sur la dégradation enzymatique

des plastiques, sous la direction de Daniel Taton, en collaboration avec Bastien Bissaro du Laboratoire BBF à Marseille [7].

... à la vulgarisation scientifique, place des femmes en science et soutien de la neurodiversité

En plus de la recherche, il me paraît important de promouvoir la science et de montrer, notamment aux plus jeunes, qu'il est possible d'être à la fois femme et scientifique (seulement 28 % des chercheurs sont des femmes [8]). J'ai ainsi participé à plusieurs événements de vulgarisation scientifique comme la Fête de la science, la Nuit européenne des chercheurs, ou encore un speed-dating avec des lycéens d'un quartier défavorisé de Marseille [9].



Par ailleurs, je me bats pour une meilleure acceptation de la neurodiversité. Je suis en effet autiste et très peu de chercheurs présentent un trouble du spectre de l'autisme. Les raisons sont certainement diverses mais on peut citer une méconnaissance des difficultés – notamment dans les interactions sociales – ou encore un

manque d'adaptabilité de notre société pour donner accès aux études supérieures et au monde du travail. Ainsi, j'explique régulièrement ma différence à mes pairs, les spécificités de l'autisme et l'intérêt d'un mode de pensée différent. Mais le combat est encore long... Rare survivante d'un système peu inclusif, je dois chaque jour montrer qu'être autiste ne fait pas de moi une moins bonne scientifique.

[1] Y. Yang, F. Arnold, Navigating the unnatural reaction space: directed evolution of heme proteins for selective carbene and nitrene transfer, *Acc. Chem. Res.*, **2021**, 54(5), 1209.

[2] <https://ism2.univ-amu.fr/fr/biosciences/biosciences>

[3] N. Goldberg *et al.*, Nitrene transfer catalyzed by a non-heme iron enzyme and enhanced by non-native small-molecule ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 19585.

[4] X. Yang *et al.*, Controlling non-native cobalamin reactivity and catalysis in the transcription factor CarH, *ACS Catal.*, **2022**, 12, 935.

[5] X. Zhao *et al.*, Recent developments in copper-catalyzed reactions of diazo compounds, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 10162.

[6] www.lcpo.fr

[7] www.bbf-lab.fr

[8] Ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, DGESIP/DGRI-SIES, *L'état de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation en France n° 15*, **2022**.

[9] DECLICS (Dialogues Entre Chercheurs et Lycéens pour les Intéresser à la Construction des Savoirs), www.cerdefser.org/fr/declics

Manon PUJOL,
Postdoctorante, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), CNRS, INP-ENSMAC, Université de Bordeaux.

*manon.pujol@bordeaux-inp.fr

EurJOC fête ses 25 ans : l'occasion de découvrir le métier d'éditeur

Nous avons échangé avec Anne Nijs et Leana Travaglini, éditrice en chef et éditrice en chef adjointe d'*EurJOC – European Journal of Organic Chemistry* –, à l'occasion du 25^e anniversaire du journal (voir encadrés). Ont été évoquées l'histoire du journal, sa relation et sa collaboration avec la Société Chimique de France (SCF) – l'une des sociétés propriétaires et fondatrices d'*EurJOC* –, et en particulier avec la Division de Chimie organique (DCO). La discussion a également porté sur les tendances actuelles en matière éditoriale, telles que l'« open access », mais aussi sur le quotidien professionnel des éditeurs des journaux appartenant à Chemistry Europe tels qu'*EurJOC*.

Olivier : *EurJOC fête ses 25 ans cette année : pouvez-vous nous parler un peu de l'histoire de la revue et de son évolution au fil des ans ?*

Anne : Oui, *EurJOC* a déjà 25 ans ! [1]. Lancée dans le cadre d'une initiative européenne, elle est devenue une véritable revue internationale au cours de ses deux décennies et demie d'existence. Aujourd'hui, plus d'un tiers des articles publiés dans *EurJOC* proviennent de chercheurs basés en Asie, en plus des 50 % environ d'articles provenant d'Europe. Dans l'ensemble, la Chine, la France, l'Allemagne, l'Inde et l'Italie sont en tête de liste. Initialement connue comme une revue de synthèse organique, son champ d'action est désormais plus large et elle publie également des articles sur les études mécanistiques, la (bio)catalyse, la chimie bioorganique, la chimie supramoléculaire et les matériaux organiques.

Comme je l'ai mentionné, *EurJOC* était au départ le résultat d'un effort européen. En fait, le journal a été lancé en 1998, en même temps que son homologue inorganique (*EurJIC*), en tant que fusion de plusieurs revues nationales de sociétés européennes, y compris *le Bulletin de la Société Chimique de France*. À l'époque, ces revues étaient publiées dans leur langue nationale ; l'objectif était d'accroître leur impact et leur portée en créant des revues européennes de haute qualité, axées sur deux disciplines fondamentales de la chimie – la chimie organique et la chimie inorganique – et publiées toutes deux en anglais. En y repensant aujourd'hui, cette entreprise s'est avérée plutôt fructueuse !

Jeanne : *Cela signifie-t-il qu'EurJOC est une revue de société ?*

Anne : C'est exact. En effet, Chemistry Europe – association regroupant seize sociétés européennes de chimie, dont la SCF – est propriétaire d'*EurJOC* et travaille en collaboration avec Wiley-VCH en tant que partenaire d'édition [2]. Ensemble, ils publient actuellement vingt revues, dont *Chemistry - A European Journal*, et le nouveau titre *ChemistryEurope*. Cela signifie qu'*EurJOC* collabore étroitement avec ces sociétés propriétaires et que les deux bénéficient de cette collaboration. Par exemple, les sociétés propriétaires reçoivent des redevances lorsque des chercheurs de leurs pays respectifs publient leurs travaux dans *EurJOC*. Ces fonds peuvent ensuite être investis dans la promotion des activités de la société, des conférences, des parrainages, des prix, etc.



Emmanuelle : *Pouvez-vous nous donner un exemple de collaboration ?*

Leana : Bien sûr, nous en avons plusieurs ! Nous avons déjà collaboré avec les Divisions de chimie organique française, italienne, espagnole et allemande. La DCO de la SCF a été une pionnière en la matière, et ces dernières années, nos collaborations avec votre Division se sont révélées particulièrement fructueuses. Par exemple, pendant trois années consécutives, nous avons organisé une collection spéciale mettant en valeur les lauréats de la Division. Et vu le succès de ces collections, nous avons récemment étendu ce modèle à la Division biologique italienne. La DCO a vraiment montré l'exemple. Mais notre collaboration ne se limite pas aux collections virtuelles. Nous avons accueilli et diffusé plusieurs réunions et symposiums de la Division, les Journées d'automne et de printemps de la DCO et le Supr@Stras. En outre, nous parrainons



Leana Travaglini a obtenu son doctorat en sciences chimiques en 2014 à l'Université de Rome Sapienza, où elle a travaillé sur la synthèse et l'étude de l'auto-assemblage de molécules amphiphiles sous la direction d'Andrea D'Annibale et Luciano Galantini. Elle a ensuite rejoint le groupe de Luisa De Cola à l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS, Université de Strasbourg, CNRS). Au cours de cette période,

ses recherches se sont concentrées sur le développement de nouveaux matériaux à base d'(organo)silice mésoporeuse. Leana a rejoint Wiley-VCH en 2018 en tant qu'« Assistant Editor » pour *Chemistry - A European Journal*. Elle est actuellement « Deputy Editor » des revues *European Journal of Organic Chemistry* et *ChemSystemsChem*.

*ltravaglin@wiley.com



Anne Nijs a étudié la chimie à l'Université RWTH d'Aix-la-Chapelle (Allemagne) et a obtenu son doctorat en 2011 sous la direction de Carsten Bolm dans le domaine de la catalyse asymétrique à base de métaux de transition. Elle a rejoint Wiley-VCH en septembre 2011 en tant qu'« Assistant Editor » de *Chemistry - A European Journal* et a continué à travailler pour le journal en occupant le poste d'« Associate Editor » un an plus tard. En mai 2016, elle devient « Deputy Editor »

d'*European Journal of Organic Chemistry* et y est promue « Managing Editor » en octobre 2017. Depuis juillet 2018, elle occupe le poste d'éditrice en chef du journal.

*anijs@wiley.com

régulièrement des conférences et des prix pour les posters, par exemple lors des JCO 2022 à Palaiseau et du congrès SCF2023 à Nantes.

Anne : Nous entretenons également des relations étroites avec les membres de notre comité éditorial et nous aimons les impliquer dans les initiatives de la revue. Dans ce domaine, les membres français sont particulièrement actifs. Par exemple, Géraldine Masson a été la première oratrice de notre série de symposiums virtuels *EurJOC*. Avec Tatiana Besset, nous avons organisé une collection virtuelle présentant le projet LabEx SynOrg. Avec vous, Emmanuelle et Matthieu Sollogoub, nous avons rassemblé les collections des lauréats de la DCO, et avec Sami Lakhdar et Emmanuel Magnier, nous avons quelques projets en cours.

Olivier : *Comment les membres en début de carrière de notre Division peuvent-ils collaborer activement avec EurJOC ?*

Anne : Aligné avec la mission de Chemistry Europe de soutenir ses membres à chaque étape de leur carrière, *EurJOC* s'efforce de mettre en lumière les chercheurs émergents. Ces dernières années, nous avons mis en avant de jeunes talents à travers plusieurs collections, telles que par exemple notre récente collection intitulée #NextGenOrgChem qui présente d'excellents travaux. Cependant, nous serions également heureux de

collaborer activement avec des chercheurs émergents sur des projets communs. Ils peuvent par exemple agir en tant qu'éditeurs invités pour des collections thématiques, ce qui représente également une excellente occasion de collaborer avec des chercheurs d'autres pays. Une autre façon de participer activement au maintien de la qualité et des normes élevées de la revue est d'agir en tant que référé et, bien sûr, de soumettre des articles de qualité à *EurJOC* !

Leana : Nous aimerions profiter de cette occasion pour encourager les chercheurs en début de carrière à nous faire part de leurs propositions ou idées de collections ou d'activités ; nous serons heureux d'en discuter et de les faire vivre ensemble. De même, si les chercheurs en début de carrière souhaitent être davantage impliqués dans le processus d'évaluation par les pairs ou ont des propositions d'articles, ils peuvent toujours nous contacter.

Olivier : *Vous avez parlé des membres du comité éditorial ; quel est exactement le rôle du comité éditorial d'EurJOC ?*

Anne : Actuellement, notre comité éditorial a une structure à deux niveaux. Nous avons un comité consultatif international large et diversifié composé de cinquante-neuf membres à différents stades de leur carrière, dont les expertises reflètent les sujets traités dans *EurJOC*. En revanche, le comité éditorial est composé de cinq membres qui agissent en tant que porte-parole du comité consultatif. Tous les membres du comité ont un double rôle d'ambassadeur et de consultant ; ils nous aident à définir la stratégie de la revue et agissent régulièrement en tant qu'évaluateurs lors d'arbitrages. Comme mentionné plus haut, nous essayons de les impliquer dans les activités de la revue, par exemple en tant qu'éditeurs invités pour des collections spéciales.

Emmanuelle : *Pouvez-vous nous parler de l'équipe éditoriale ? Que se passe-t-il dans les coulisses d'EurJOC ?*

Leana : Nous avons une équipe éditoriale interne ; c'est la première chose à savoir à propos d'*EurJOC* et de la plupart des autres titres appartenant à Chemistry Europe. Cela signifie que les éditeurs d'*EurJOC* ne sont pas des chercheurs actifs, mais des éditeurs professionnels qui sont employés par la maison d'édition et travaillent à plein temps pour la revue. Nous ne sommes pas affiliés à des universités ou à des organismes de financement. Actuellement, l'équipe est très internationale, avec des membres à Weinheim, Berlin, Shanghai et Delhi. L'équipe éditoriale est à ce jour composée d'Anne, éditrice en chef, de moi-même, éditrice en chef adjointe, et de nos éditeurs associés Junting Chen, Lara Schulz et Khushbu Kushwaha. Nous venons d'horizons académiques différents [3], ce qui nous permet de gérer efficacement le large éventail de soumissions et de gérer efficacement le processus d'évaluation par les pairs, ce qui constitue bien sûr notre tâche principale. En tant que scientifiques hautement qualifiés, nous nous efforçons d'évaluer la valeur scientifique de chaque soumission de manière impartiale, bien entendu avec l'aide dévouée de nos évaluateurs. Nous traitons également les cas éthiques avec le soutien du groupe « Wiley Integrity in Publishing ».

Anne : Nous définissons par exemple la stratégie de la revue et assurons la liaison avec le comité éditorial et les représentants de la société. Nous supervisons le flux de productions,

Les intervieweurs



Olivier Baslé est chargé de recherche au CNRS. Il a obtenu son Master sous la direction de P.H. Dixneuf à l'Université de Rennes en 2005 et son doctorat en 2009 à l'Université McGill (Montréal, Canada) sous la direction de C.-J. Li. Après des études postdoctorales avec J. Rodriguez et T. Constantieux à Marseille et D. Bourissou à Toulouse, il a été nommé chargé de recherche au

CNRS en 2011 à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes dans l'équipe de M. Mauduit. En 2018, il a rejoint le Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) du CNRS à Toulouse. Ses recherches portent sur la synthèse organique, la chimie organométallique et la (photo)catalyse homogène.

Élu au Bureau de la DCO depuis 2018, il occupe actuellement le poste de vice-président en charge du lien avec l'international.

*olivier.basle@lcc-toulouse.fr



Jeanne Crassous est directrice de recherche au CNRS. Elle a obtenu son doctorat en 1996 à l'ENS Lyon sous la direction d'A. Collet. Après un stage postdoctoral en 1997 à l'ETH Zurich (Suisse) chez F. Diederich, elle a obtenu en 1998 un poste de chargée de recherche au CNRS au Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon. En 2005, elle a rejoint l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes dans l'équipe de R. Réau.

Ses recherches portent sur la chiralité fondamentale et appliquée, notamment les effets de violation de la parité dans les molécules chirales, et le développement d'hélicènes hétéroatomiques et organométalliques, leurs propriétés chiroptiques et leurs applications en optoélectronique et en spintronique.

Élue au Bureau de la DCO depuis 2021, elle est membre distinguée Junior de la SCF (2013), membre élue de l'Académie européenne des sciences (EurASc) et « Chemistry Europe Fellow ». Elle a reçu le prix de la Division de Chimie organique (DCO) de la SCF en 2020 et la Médaille d'argent du CNRS en 2023.

*jeanne.crassous@univ-rennes1.fr



Emmanuelle Schulz est directrice de recherche au CNRS. Elle est diplômée de l'ESCL de Lyon et a obtenu son doctorat en 1992 pour des études concernant la synthèse totale du strigol (sous la direction de P. Welzel, Ruhr-Universität Bochum, et J. Goré, Université de Lyon). Après un stage postdoctoral industriel à Rhône-Poulenc Agro, elle a rejoint le groupe de M. Lemaire à Lyon où elle obtient un poste de chargée de

recherche au CNRS. Depuis 2000, elle travaille à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (Université Paris-Saclay) où elle a été responsable de l'équipe Catalyse moléculaire (2009-2019). Ses intérêts de recherche sont principalement orientés vers la catalyse, notamment la catalyse asymétrique, la catalyse homogène supportée et l'électrocatalyse.

Élue au Bureau de la DCO depuis 2018, elle en est la présidente depuis juillet 2021.

*emmanuelle.schulz@universite-paris-saclay.fr

sollicitons des articles de synthèse et organisons des collections virtuelles sur divers sujets. La promotion de nos articles sur les médias sociaux et de la revue en parrainant des conférences et des exposés, ainsi qu'en animant des séminaires et des ateliers, fait également partie de notre travail.

Jeanne : Quelles sont les conditions requises pour devenir éditeur en chef ?

Leana : Tout d'abord, il faut être titulaire d'un doctorat en chimie ou, selon la nature de la revue, dans une discipline pertinente ; un postdoc n'est pas obligatoire, mais c'est un plus. Une bonne maîtrise de l'anglais, de la diplomatie et de la flexibilité, la capacité de travailler dans un environnement international et le souci du détail sont également nécessaires. Les rencontres et échanges personnels sont aussi d'importance majeure, car nous assistons également à des conférences, visitons des instituts et donnons des ateliers sur l'édition.

Jeanne : Comment voyez-vous l'avenir de l'édition, et en particulier celui d'EurJOC ?

Anne : La science ouverte, et à cet égard la publication en libre accès, est devenue de plus en plus importante au cours de la dernière décennie. De nombreuses institutions et les organismes de financement exigent que les chercheurs publient en libre accès. EurJOC offre aux auteurs une option hybride, ce qui signifie qu'ils peuvent choisir de publier leur article en libre accès en payant des frais de traitement de l'article (APC), tandis que le reste du contenu reste basé sur l'abonnement. Au cours des cinq dernières années, le nombre d'articles en libre accès dans EurJOC a été multiplié par dix, représentant environ 30 % des publications en 2022. Selon une étude récente de Wiley, ces derniers reçoivent beaucoup plus d'attention dans les médias ; ils sont cités 50 % plus souvent et téléchargés trois fois plus souvent que les articles sur abonnement.

Leana : De nombreux accords ont été négociés entre Wiley et divers organismes de financement [4], ce qui permet aux articles publiés d'être librement accessibles au public sans coût supplémentaire pour l'auteur. En outre, plusieurs instituts en France (consortium Couperin) ont conclu un accord transitoire de ce type avec Wiley [5].

EurJOC est également un fervent défenseur de la tendance croissante à rendre les données primaires librement accessibles (« open data »), et de nouvelles banques de données communautaires et basées sur les éditeurs sont en train d'évoluer pour soutenir cet effort. Les serveurs de prépublications, en particulier ChemRxiv, ont connu une croissance accrue dans le domaine de la recherche en chimie. Wiley, parmi d'autres grands éditeurs, permet la soumission d'articles préimprimés à EurJOC. La revue s'engage et s'efforcera de jouer un rôle central dans le mouvement de la science ouverte dans les années à venir.

Emmanuelle : Quelle est l'importance du facteur d'impact lors de la soumission d'un article à une revue ?

Anne : Le facteur d'impact est l'une des nombreuses mesures décrivant la performance d'une revue, mais il peut être trop simpliste et n'est pas toujours en corrélation avec la qualité

des articles. Au cours des vingt-cinq dernières années, *EurJOC* est devenu synonyme de recherche de grande qualité en chimie organique. Sa longue histoire, sa bonne réputation et son processus rigoureux d'évaluation par les pairs sont les garants de la qualité des travaux publiés dans la revue. Dans un monde qui change si rapidement, et avec le nombre croissant de revues disponibles, *EurJOC* reste une source fiable d'une chimie organique robuste et de haute qualité. Nous invitons tous les chercheurs en chimie organique, et en particulier les scientifiques en début de carrière, à en tenir compte lorsqu'ils choisiront le meilleur endroit pour publier leurs travaux.

Leana : En outre, nous nous éloignons du système d'évaluation des revues dans lequel le facteur d'impact, en particulier, est la seule mesure de la qualité et de l'impact. Dans le cadre de ces efforts, Wiley est devenu signataire en mai 2022 de la Déclaration sur l'évaluation de la recherche (DORA), une initiative mondiale visant à améliorer les méthodes d'évaluation des résultats de la recherche universitaire [6]. En tant qu'éditeur, Wiley s'efforce de rendre publique un plus large éventail de critères d'évaluation des journaux et des articles, permettant ainsi aux auteurs de mieux appréhender l'impact de leurs travaux. Ces indicateurs sont dérivés de statistiques importantes telles que l'utilisation, la réutilisation, le référencement sur les différents médias, la performance de l'examen par les pairs et les données démographiques et géographiques, et pas seulement les citations. Bien entendu, les éditeurs ne sont pas les seuls protagonistes de ce changement : les organismes de financement, les gouvernements, les institutions universitaires et les chercheurs joueront également un rôle majeur.

Olivier : *Comment allez-vous fêter ce 25^e anniversaire ?*

Leana : Nous avons prévu plusieurs initiatives pour l'année à venir. Par exemple, nous mettons en lumière le travail des membres de notre conseil d'administration avec une collection virtuelle dédiée ; nous avons organisé plusieurs activités

sur les médias sociaux, qui peuvent être suivies sur Twitter sous le hashtag #EurJOC25, et nous sponsorisons des conférences et des cours, tels que le congrès SCF23 à Nantes, le GECCO (Groupe d'études en chimie organique) à Kerjouanno-Arzon et le JCS (Journée de chimie supramoléculaire) à Montpellier. Nous espérons voir beaucoup de nos auteurs et référés aux conférences tout au long de l'année pour célébrer les 25 ans d'*EurJOC* !

Emmanuelle : Merci beaucoup pour votre temps et ces détails instructifs sur *EurJOC*, notre revue ! Anne et Leana, nous espérons aussi vous voir aux prochaines conférences en France.

Anne et Leana : Merci Olivier, Jeanne et Emmanuelle, pour votre temps et l'opportunité de vous avoir parlé d'*EurJOC* ; et merci aux membres de la DCO. Nous aimerions aussi remercier sincèrement tous nos auteurs français, nos référés et les membres du conseil d'administration pour leur soutien continu et précieux. Et bien sûr, nous sommes impatientes de publier et de mettre en lumière dans *EurJOC* d'autres articles passionnants sur la chimie organique française dans les années à venir !

[1] <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejoc.202201429>

[2] <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com>

[3] <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/hub/journal/10990690/contact>

[4] <https://authorservices.wiley.com/author-resources/Journal-Authors/open-access/affiliation-policies-payments/index.html>

[5] <https://authorservices.wiley.com/author-resources/Journal-Authors/open-access/affiliation-policies-payments/couperin-agreement.html>

[6] <https://sfdora.org>

Olivier BASLÉ, Jeanne CRASSOUS et Emmanuelle SCHULZ,
Membres du Bureau de la Division SCF Chimie organique (DCO).

* <https://new.societechimiquedefrance.fr/divisions/chimie-organique>

WILEY-VCH

Chemistry Europe

Make an Impact with Your Chemistry Research through Chemistry Europe Journals

Chemistry Europe provides an openly accessible platform for exceptional chemistry that inspires and innovates.

Submit your paper today. www.chemistry-europe.org

L'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse : une histoire... des projets

L'évolution de l'École au fil des décennies

L'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse (ENSCMu) a fêté en 2022 son bicentenaire. La plus ancienne école de chimie a en effet été fondée en 1822 par la municipalité de Mulhouse en association avec les industriels locaux du textile. Forte de sa localisation entre l'Allemagne, la Suisse et la France, elle devient rapidement une école de référence pour la chimie des colorants (*figure 1*) mais se diversifie en évoluant aussi bien vers la chimie analytique, la synthèse organique, la chimie macromoléculaire et les matériaux. Au fil de son histoire, l'École participe à l'essor industriel de la ville de Mulhouse et reste étroitement liée à la Société Industrielle de Mulhouse (SIM). Puis elle évolue dans son organisation, et en 1930, la Fondation pour l'ENSCMu est créée, avec pour mission d'accompagner et de soutenir l'École dans ses projets. Au début du XX^e siècle, la chimie organique des colorants demeure toujours l'activité principale de l'École, renforcée par la création de chaires en chimie-physique et polymères. En 1930, la chimie des matières plastiques fait son apparition à l'ENSCMu et rentrera par la suite en synergie avec le développement de procédés photochimiques. En 1967, le Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides (CRPCSS) s'illustre par des recherches sur des solides de types carbone, silices ou oxydes métalliques, qui donneront



naissance au développement des matériaux minéraux poreux. La grande proximité avec l'industrie de la chimie pousse la recherche à l'École au début des années 1980 à s'intéresser aux phénomènes de combustion pour la production d'énergie et ses aspects environnementaux.



Figure 1 - Échantillons de la collection des colorants de l'ENSCMu (© UHA).



Figure 2 - Cours magistral dans l'amphithéâtre Werner (© UHA).

Tout d'abord par la chimie des colorants naturels, puis pour la synthèse de colorants artificiels, la chimie organique est à l'origine de cette grande aventure qui essaimera dans le monde entier – tel Paul Schützenberger (1829-1897), né à Strasbourg, qui œuvra à la création en 1882 de l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris (l'ESPCI) et en fut le premier directeur.

C'est en 1975 que l'ENSCMu se positionne en ancrage de la création de l'Université du Haut-Rhin, qui deviendra en 1977 l'Université de Haute-Alsace (UHA). En 2006, l'École rejoint l'Université de Haute-Alsace, une mutualisation des forces qui permet de réaliser des projets de grande ampleur tout en gardant l'indépendance de l'École. Actuellement, des enseignements très variés y sont proposés, formant des ingénieurs chimistes polyvalents avec une offre de formation personnalisée (figure 2). En particulier, les étudiants peuvent bénéficier d'échanges avec des universités partenaires à l'étranger, où plus d'une quinzaine d'accords sont établis entre l'ENSCMu et des établissements répartis partout dans le monde. L'École entretient des liens particulièrement forts avec les Universités canadiennes de Chicoutimi et Sherbrooke, l'ECUST à Shanghai (Chine), ou les Universités d'Edimbourg (Ecosse) et d'Eindhoven (Pays-Bas) pour le continent européen.

L'École et la recherche

Quatre laboratoires sont adossés à l'ENSCMu, localisés à quelques mètres de l'École au niveau de l'Institut de Recherche Jean-Baptiste Donnet ainsi que dans le bâtiment CNRS-Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (figure 3). Spécialisé dans le domaine de la synthèse organique, le Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications (LIMA) est un laboratoire bi-sites (Mulhouse et Strasbourg) dont la partie mulhousienne est directement rattachée à l'ENSCMu.

Les équipes du LIMA sont reconnues pour leurs travaux en chimie organométallique, chimie radicalaire (photochimie), chimie médicinale et modélisation moléculaire.

L'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) a quant à lui pour objectif général de faire progresser le front des savoirs et de transmettre des connaissances dans le domaine des matériaux fonctionnels. L'IS2M est ainsi organisé autour de huit axes thématiques traduisant la spécificité de ce laboratoire : Ingénierie des polymères fonctionnels ; Matériaux à porosité contrôlée ; Carbones et matériaux hybrides ; Molécules, nano-, microstructures : élaboration, fonctionnalités ; Transferts, réactivité, matériaux pour les procédés propres ; Physique des systèmes de basse dimensionnalité ; Biomatériaux/biointerfaces ; Simulations numériques multi-échelles. L'IS2M couvre donc une grande variété de thématiques autour de la chimie des matériaux, faisant de ce laboratoire un des acteurs majeurs de ce domaine.

Le Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement (LGRE) est une unité de recherche de l'Université de Haute-Alsace. La recherche y est aujourd'hui structurée autour de deux thématiques : la combustion propre, et la capture et la destruction des polluants. À l'heure de la chimie verte et de la décarbonation, ces thématiques raisonnent de plus en plus fort.

Enfin, le Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM) possède une solide expertise dans le domaine de la photochimie moléculaire et des photopolymères, favorisant l'émergence de matériaux et de revêtements à hautes performances. Le laboratoire est organisé autour de deux équipes : Photochimie moléculaire et macromoléculaire, et Chimie et physico-chimie des polymères. Développant une recherche fondamentale de haut niveau, le LPIM est aussi à l'origine de nombreuses collaborations industrielles où la photochimie joue un rôle majeur (figure 4).



Figure 3 - Vue aérienne de l'ENSCMu et de l'Institut de Recherche Jean-Baptiste Donnet (© UHA).



Figure 4 - Réaction de synthèse par voie photochimique (© UHA).

Ces quatre laboratoires regroupent plus d'une centaine de chercheurs et enseignant-chercheurs qui possèdent des activités de recherche et des compétences très variées ; ceci se traduit ensuite dans les enseignements qui sont dispensés aux élèves ingénieurs, illustrant ainsi la polyvalence des diplômés de l'ENSCMu.

Les 200 ans de l'ENSCMu

En 2022, de nombreux événements en l'honneur du bicentenaire de l'École ont permis de mettre en avant les relations étroites que cultive l'ENSCMu avec son territoire, l'industrie ou encore la recherche. Parmi les événements, on peut citer la mise en ligne de neuf interviews en podcast, la création d'un

jeu de cartes sur la chimie (*Chemical Links*), une exposition itinérante sur l'histoire de l'École, la sortie du livre *L'Ingénieuse depuis 1822. L'École de chimie de Mulhouse (Mediapop)*, ou encore l'organisation d'un colloque Recherche. Pour clôturer cette année spéciale, les élèves (actuels et anciens), leurs professeurs et les partenaires se sont réunis autour d'une grande soirée organisée fin décembre, en l'honneur des diplômés 2022, rassemblant plus de cinq cents personnes.

Les projets

Durant toutes ces années, l'École n'a eu de cesse que de s'ajuster à l'évolution de sa discipline, la chimie, en proposant à ses élèves une formation adaptée au monde de l'entreprise.

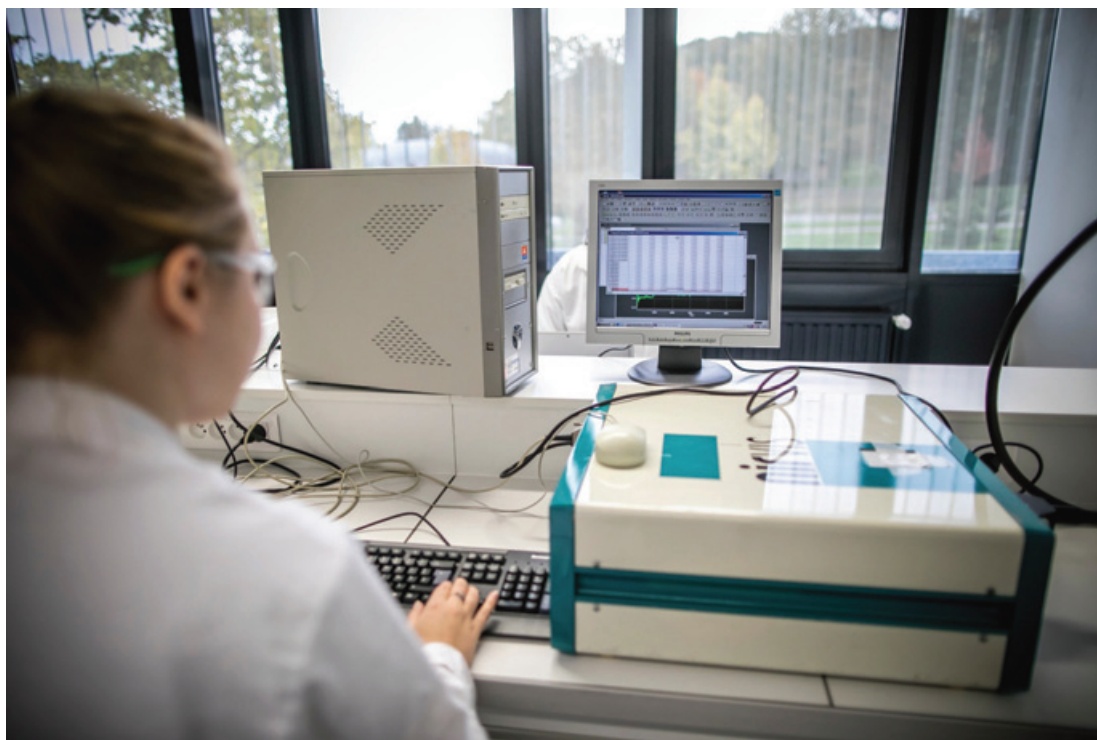


Figure 5 - Travaux pratiques en chimie analytique (© UHA).

L'objectif affiché par l'ENSCMu est donc plus que jamais d'actualité : « Former des ingénieurs employables dès la sortie de l'École » (figure 5). Pour réussir cela, l'École s'appuie sur une équipe pédagogique talentueuse et dynamique, capable de porter des projets ambitieux pour rendre l'École encore plus attractive. Ainsi, dès septembre 2024, deux nouveaux projets de formation verront le jour. D'une part, la troisième année internationale, parcours totalement en anglais, permettra d'attirer de nouveaux talents venus de l'étranger. La même année sera ouverte la formation « ingénieur chimiste par apprentissage ». Avec cette nouvelle formation, les étudiants pourront bénéficier, dès la première année et en parallèle de leurs cours, d'une longue expérience en entreprise facilitant leur insertion professionnelle.

En plus de ces formations, l'École est particulièrement sensible aux enjeux sociétaux tels que le développement durable ou encore le numérique. De plus en plus de cours, conférences,

travaux pratiques intégreront ces notions pour continuer à faire évoluer ces enseignements aussi vite que la chimie se transforme.

L'ENSCMu réussit donc le pari de garder son identité bâtie sur deux cents ans d'histoire, tout en continuant à se renouveler ; le rendez-vous est pris pour 2122 !

Morgan CORMIER*, responsable des liens Formation/Recherches de l'ENSCMu, et **Jean-Philippe GODDARD**, professeur de chimie organique (LIMA), directeur de l'ENSCMu.

* morgan.cormier@uha.fr
www.enscmu.uha.fr



Toute l'actualité de la
Société Chimique de France

et bien plus...

societechimiquedefrance.fr

Des molécules photoactivables : une alternative aux herbicides conventionnels !

Au cours de ses entretiens avec Vincent Tardieu dans *Réconcilier agriculture et nature* [1], Vincent Bretagnolle a fait le constat suivant :

« Pendant des années, des décennies... les plantes adventices ont été considérées comme le facteur principal limitant la production végétale, en particulier des cultures annuelles principales : le blé, le maïs, le riz et l'orge. Cette situation a été gérée, notamment dans la seconde moitié du XX^e siècle, par l'application d'herbicides qui représentent à eux seuls près de 40 % des pesticides utilisés dans le monde... »

Mais si on imagine qu'il existe une relation étroite entre l'utilisation d'herbicides et le rendement des cultures, il y a très peu de preuves pour confirmer une telle relation (la plupart des études n'ayant été menées que sur une seule espèce d'adventice avant 2000). [...] La croissance de l'usage des herbicides ne reposait en réalité sur aucune documentation solide de leur nécessité absolue. La réalisation d'études aux champs à partir de 2007 pour la première et en 2013-2014 pour la seconde, respectivement publiées en 2016 [2] et 2019 [3] ont confirmé qu'il était réaliste d'envisager une réduction massive de l'utilisation d'intrants agricoles. »

Ce point est d'autant plus important que ces composés ont en général des conséquences néfastes sur les eaux, la biodiversité, la santé humaine... le glyphosate (et certains produits dérivés) ayant été classé en 2018 comme « cancérigène probable pour l'homme » par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC). D'ailleurs, récemment le 12 mai 2023, la justice a annulé les décisions de renouvellement et demandé le retrait des AMM de ces produits à base de glyphosate puisqu'aucune évaluation des risques concernant la diversité et l'abondance des vertébrés et des arthropodes terrestres n'avait été réalisée !

Et si maintenant on pouvait remplacer le glyphosate ?

La proposition est faite par Mohamad Issaoui et Holm Amara qui ont créé récemment la startup AgroDynaLux à Limoges (voir encadré). En effet, au cours de son travail de doctorat sur la recherche de traitements contre les cancers et les antimicrobiens, Mohamad Issaoui a conçu et étudié des molécules photoactivables ayant la propriété de s'attaquer à des cellules cancéreuses et à des microbes. L'idée de transposer le modèle médical aux plantes a alors été envisagée et Mohamad Issaoui a pu constater (avec l'équipe des chercheurs « végétalistes ») que certaines de ces molécules n'avaient pas les mêmes effets phytosanitaires sur les premières plantes choisies.

La photoactivation permettait en effet d'envisager une inhibition de certaines plantes adventices par rapport aux plantes « nobles » à protéger [4].

Des essais sous serre assez concluants ont alors été menés dans une première étape pour huit plantes d'intérêt économique et huit plantes adventices représentatives. Les molécules photoactivables sélectionnées provoquent bien un stress

AgroDynaLux

La société a été fondée en 2021 par Mohamad Issaoui et Holm Amara, avec pour principal objectif le développement de nouveaux herbicides écoresponsables.

Depuis sa création, la startup a été soutenue par Bpifrance, le Ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation (MESRI), l'Université de Limoges – Laboratoire LABCiS (Laboratoire des Agroressources, Biomolécules et Chimie pour l'Innovation en Santé – ancien PEIRENE), issu du LCSN (Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles) – et l'incubateur de l'AVRUL (Agence pour la valorisation de la recherche universitaire).

Après une levée de fonds publics, majoritairement auprès de Bpifrance d'environ 400 K€ au cours des années 2021-2023, l'objectif actuel est de lever 1,5 M€ en investissements privés (en plus de quelques centaines de milliers d'euros de fonds publics) afin de valider les essais au champ à l'horizon 2025 et de poursuivre les demandes d'homologation.

• agrodynalux@gmail.com



oxydatif sélectif sur les adventices. En outre ces molécules sont inertes en l'absence de lumière et ne semblent pas présenter de toxicité particulière pour les utilisateurs. Elles se décomposent sous l'action de la lumière et de microorganismes (photodégradables et biodégradables) en deux semaines, propriétés importantes pour la protection de l'environnement.

La société entre alors dans une nouvelle phase de développement (levée de fonds, labellisation...) et à partir du mois de juin 2022, une expérimentation en plein champ est mise en place avec la collaboration de deux centres techniques agréés et d'une coopérative agricole. Les solutions et molécules proposées (incluant un photosensibilisateur) seront testées sur trois cultures : la pomme de terre, le blé et la vigne, en conditions réelles pour calibrer les dosages, les éventuels adjuvants...

La solution n'est donc pas encore disponible à l'échelle industrielle ; de nombreux tests doivent être réalisés après les mises en culture pour examiner les performances, le devenir réel de ces molécules dans les milieux naturels, les métabolites, les résidus, les toxicités...

Mais demain, une alternative au glyphosate est envisageable, et ce serait une première !

[1] V. Bretagnolle avec V. Tardieu, *Réconcilier nature et agriculture*, CNRS Éditions, 2021.

[2] S. Gaba, E. Gabriel, J. Chadoeuf, F. Bonneau, V. Bretagnolle, Herbicides do not ensure for higher wheat yield, but eliminate rare plant species, *Sci. Rep.*, 2016, 6, 30112.

[3] R. Catarino, S. Gaba, V. Bretagnolle, Experimental and empirical evidence shows that reducing weed control in winter cereal fields is a viable strategy for farmers, *Sci. Rep.*, 2019, 9, 9004.

[4] Tous ces travaux ont été protégés par des brevets français et internationaux.

Joel BARRAULT,

Directeur de recherche honoraire du CNRS.

* joel2.barrault@gmail.com

Les mâchefers d'incinération : stockage ou nouvelles voies de valorisation ?

Résumé L'activité humaine génère aujourd'hui une quantité de déchets extrêmement importante dont seulement une fraction est recyclée. Après la mise en décharge, l'incinération est le deuxième mode d'élimination des ordures ménagères. Toutefois, elle produit des déchets ultimes comme les mâchefers dont la valorisation en techniques de sous-couches routières n'est plus aujourd'hui environnementalement satisfaisante, le stockage en décharge devenant alors la seule alternative économiquement viable. Il apparaît donc important de trouver de nouvelles voies de valorisation de ces déchets s'inscrivant dans une démarche environnementale et s'intégrant dans une économie circulaire.

Mots-clés Mâchefers d'incinération, atomisation-séchage, recyclage, sol-gel, dépollution.

Abstract Incineration bottom ash: storage or new recovery methods?

Human activity today generates an extremely large quantity of waste, only a fraction of which is recycled. After landfill, incineration is the second most common way of disposing of household waste. However, incineration also produces end-of-life waste such as bottom ash, which can no longer be satisfactorily recycled for road-building purposes, leaving landfill as the only economically viable alternative. It is therefore important to find new ways of recovering this waste in an environmentally-friendly way, as part of a circular economy.

Keywords Bottom ash, spray drying, incineration, recycling, sol-gel, depollution.

Les déchets au niveau mondial

La gestion des déchets, notamment solides, est une problématique critique qui implique et impacte toutes les personnes vivant sur Terre, et ce, sur plusieurs générations. À titre d'exemple, plus de 2 milliards de tonnes de déchets ménagers sont générés chaque année au niveau mondial, avec des projections de l'ordre de 3,4 milliards de tonnes à l'orée des années 2050 [1]. Pour mieux appréhender ces chiffres, il apparaît nécessaire de les comparer à ceux des matières de premier rang comme l'acier, les céréales ou le ciment, avec respectivement des productions mondiales de 1,95, 2,8 et 4,3 milliards de tonnes en 2021.

Une autre caractéristique des déchets ménagers réside dans leur très grande variabilité au niveau de leurs constituants puisqu'on y trouve des déchets alimentaires, des déchets verts, des plastiques, des métaux, du verre, des céramiques, du carton, des papiers, du caoutchouc... et avec des compositions qui varient chaque jour et selon les régions, compliquant ainsi leur gestion au quotidien. En effet, selon les chiffres de la Banque mondiale, près de 37 % de ces déchets finissent dans des décharges réglementées, 33 % sont déversés dans des décharges à ciel ouvert, 19 % sont recyclés et/ou compostés et 11 % sont incinérés.

Leur placement en décharge avec les problématiques subséquentes de la pollution des sols, de l'eau et de l'air, de l'émission de gaz à effet de serre, de la vectorisation de maladies et de gaspillage des ressources naturelles ne peut être considéré comme une solution durable [2]. *A contrario*, il apparaît évident qu'une diminution significative de la quantité de déchets, un recyclage et un compostage plus efficaces apparaissent comme les meilleures alternatives possibles. Toutefois, ces dernières solutions nécessitent, entre autres choses, une collecte et/ou un tri spécifique, l'existence de filières de recyclage locales, des marchés porteurs pour les matériaux recyclés, un coût compétitif vis-à-vis des matières

premières en concurrence, cet ensemble ayant pour effet de compliquer et de limiter leur développement de par le monde.

L'incinération avec valorisation énergétique

Ainsi, l'incinération avec valorisation énergétique constitue une alternative de moyen terme qui permet de réduire les déchets en masse et en volume (respectivement de 70 et 90 %) [3]. Dans les faits, lorsque le recyclage ne peut être ou n'est pas effectué, l'incinération est souvent considérée comme la solution présentant le meilleur rapport coût/efficacité pour traiter les déchets ménagers et industriels, et ce avec une réduction significative des quantités mises en décharge [4]. Le procédé d'incinération présente aussi d'autres avantages tels que la destruction de matières organiques dangereuses ou d'agents pathogènes (microbes, bactéries, virus), la concentration de matières potentiellement d'intérêt ainsi que celle des métaux toxiques [5].

Cependant, la réduction en masse et en volume des déchets s'accompagne de l'émission de polluants atmosphériques comme SO_2 , NO_x , N_2O , HCl , HF , CO , CO_2 , dioxines, furannes, hydrocarbures aromatiques polycycliques, COV et métaux lourds (Hg, Cd, Pb...) [2, 5-6]. De fait, depuis les premières mises en service d'incinérateurs au XVIII^e siècle, de nombreuses améliorations techniques et scientifiques ont été réalisées permettant à la fois une valorisation énergétique (production d'électricité et/ou de chaleur) et une limitation de plus en plus efficace de l'émission de composés toxiques dans les effluents gazeux, et ce conformément aux législations en vigueur [5, 7]. À titre d'exemple, dans les pays de l'Union européenne, les incinérateurs de déchets ménagers doivent atteindre au moins 850 °C pendant deux secondes afin de décomposer significativement les matières organiques toxiques, et au moins 1 100 °C si les déchets contiennent des substances organiques halogénées [8]. Le contrôle de la température lors du processus de combustion n'est pas le seul moyen de limiter les émissions

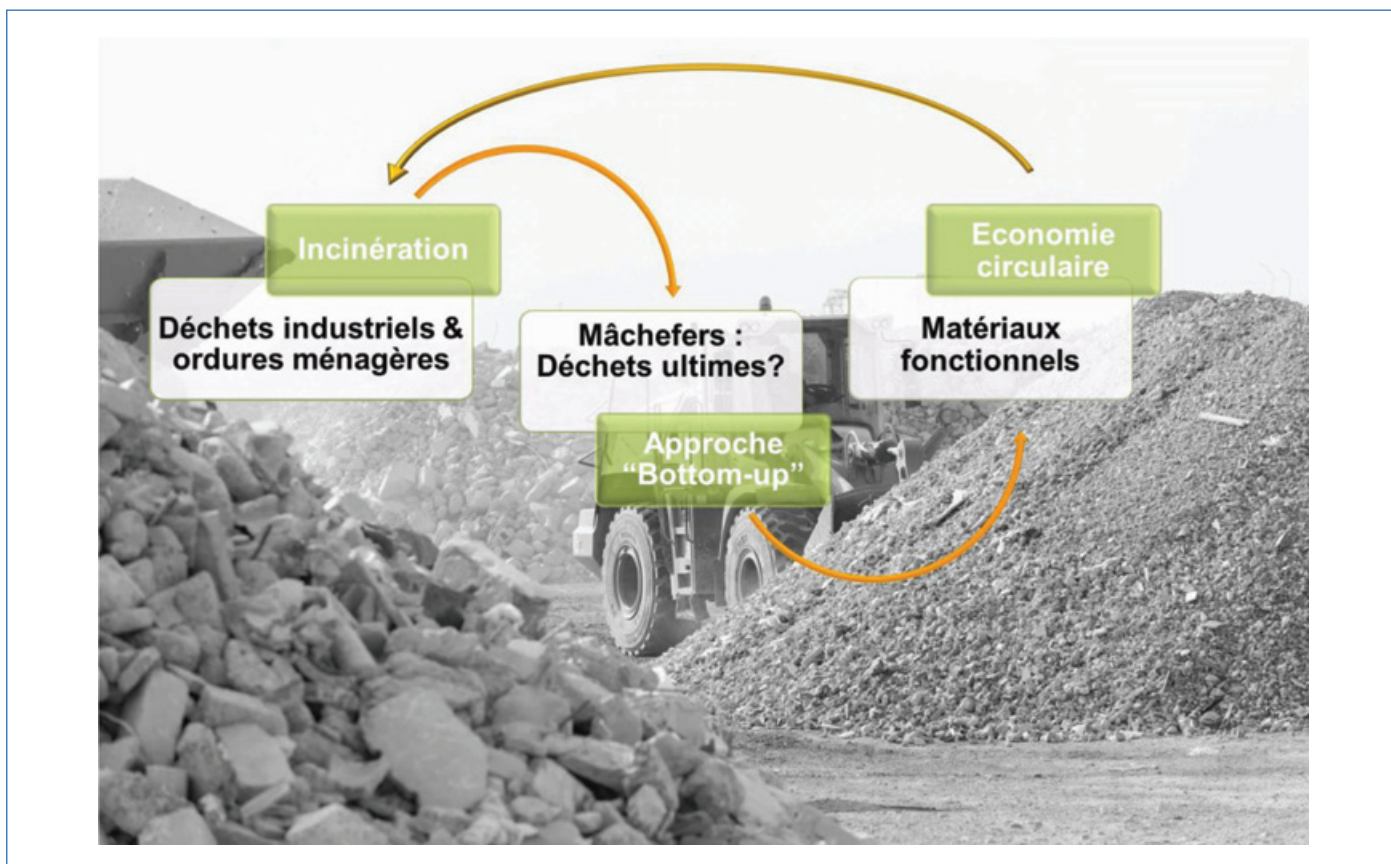


Figure 1 - Peut-on utiliser ces « montagnes minérales » comme ressource ?

de composés toxiques et de nouvelles technologies de filtration, avec des systèmes modernes de filtres à plusieurs étages et un contrôle efficace de la pollution de l'air, ont été développés pour répondre aux exigences des législations [5].

Les mâchefers d'incinération

Après combustion, les résidus solides sont composés de cendres volantes (~ 5 %) et de mâchefers (~ 25 %), ce qui représente annuellement 9 millions de tonnes pour la France et 102 millions de tonnes pour la Chine (chiffres 2019). Ce sont de véritables « montagnes minérales » de mâchefers (figure 1) et la question qui se pose est : peut-on utiliser ces minéraux comme une ressource ? La composition des résidus solides, dépendant directement de la composition des déchets industriels et/ou ménagers, peut donc varier fortement d'un jour à l'autre dans une même usine d'incinération et au cours d'une même journée entre des usines situées dans des régions différentes. Ce constat rend donc difficile la conception d'une stratégie globale de recyclage des déchets d'incinération. En raison de leurs caractéristiques intrinsèques proches de celles des matériaux naturels, de leur augmentation constante liée à l'accroissement de l'activité humaine et des limitations de leur mise en décharge, la réutilisation des mâchefers dans les applications de construction est devenue une pratique courante, notamment pour la construction routière (béton bitumineux, chaussée, agrégats de ballast) [9]. Cependant, les mâchefers peuvent contenir une certaine quantité de composés dangereux qui, après des processus de lixiviation dus aux eaux de pluie, pourraient contaminer les sols, les nappes phréatiques et les eaux souterraines, entraînant ainsi une pollution de la flore et de la faune [4]. Leur utilisation en tant que matières premières dans les applications de construction

a donc été soumise à de nouvelles limitations réglementaires et au développement de nouveaux traitements visant à réduire leur toxicité potentielle [10].

La valorisation des mâchefers comme matériaux de construction n'est cependant pas la seule option. En effet, les mâchefers peuvent être considérés comme un minerai intéressant qui peut être traité afin de séparer, d'extraire et de concentrer des matières premières d'intérêt pour une utilisation ultérieure (fer, aluminium, cuivre, zinc, silicium, etc., principalement sous forme d'oxydes cristallisés) [5, 11]. En effet, par rapport au domaine de l'exploitation minière, l'extraction de minéraux bruts à partir de déchets d'incinération nécessite moins d'énergie, d'eau, de transport, de matériaux et de terres, soit un impact moindre sur l'environnement (moins de pollution avec les usines d'incinération modernes). Un autre avantage du recyclage des déchets d'incinération concerne les aspects économiques avec un meilleur contrôle de la production des ressources. Le prix des ressources dépendant de leur disponibilité à l'échelle mondiale et, dans une moindre mesure, de considérations géopolitiques, une production locale et continue généralisée pourrait limiter la rareté des matières premières et réduire ainsi la forte volatilité de leurs prix.

C'est dans ce contexte que ce projet avec SARP Industries a été entrepris. Il s'agissait dans cette étude de répondre à un enjeu de société, à savoir recycler et valoriser les déchets que tout Français produit, avec l'objectif de trouver une solution qui soit techniquement industrialisable et économiquement viable. La principale difficulté dans cette étude était liée au matériau mâchefer lui-même puisqu'il s'agit d'un produit extrêmement complexe, caractérisé par une variabilité de composition et de structure dépendant de la localisation des usines de traitement et du jour d'arrivée des déchets.

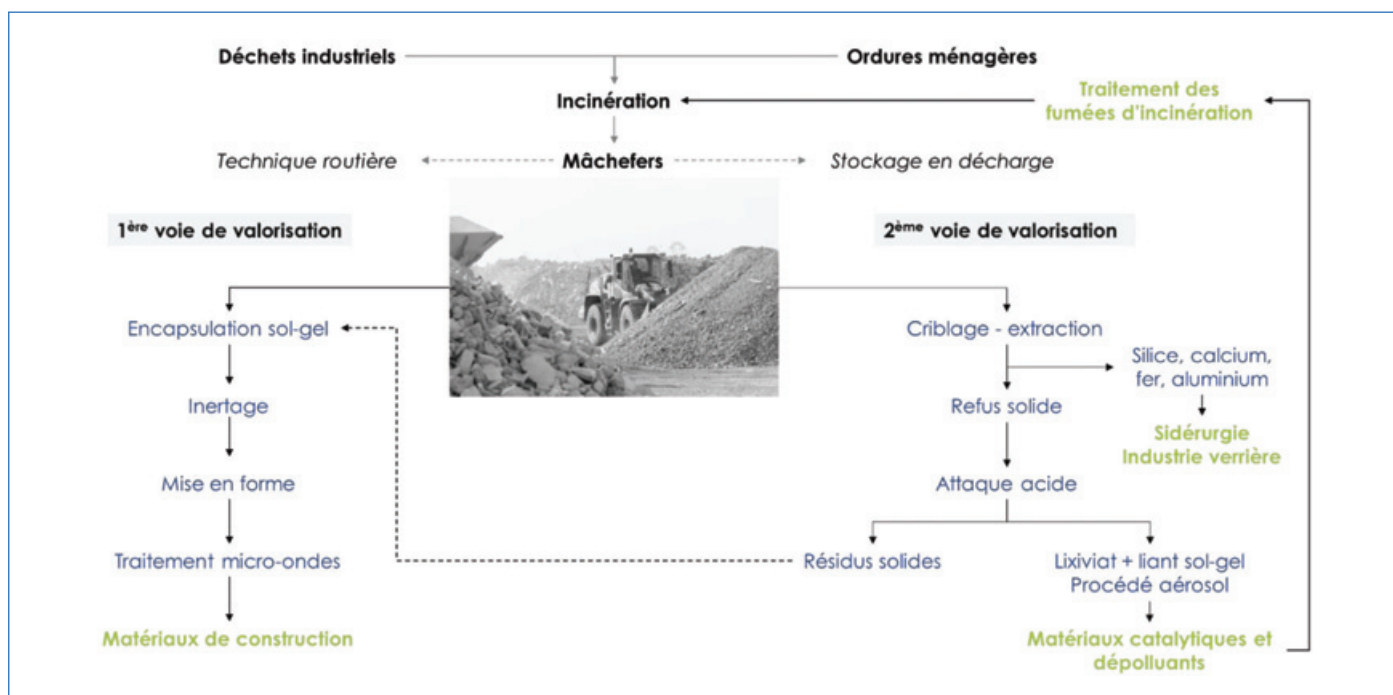


Figure 2 - Positionnement et développement de l'étude sur la valorisation des mâchefers d'incinération.

La seconde difficulté, une fois la preuve de concept réalisée, était de la traduire en faisabilité industrielle, *i.e.* viable d'un point de vue technique, en utilisant des matières premières financièrement compétitives et disponibles en grande quantité.

D'un point de vue scientifique, la première idée de valorisation reposait sur une approche d'inertage des mâchefers par voie sol-gel [12-13], suivie d'un traitement micro-ondes afin de les utiliser comme matériaux de construction [14] (figure 2). Elle impliquait ainsi la solidification et la stabilisation des résidus solides issus de l'incinération. Il ressort donc que, dans cette première stratégie, le matériau n'est pas réellement transformé mais juste compatibilisé avec un environnement et une application donnés. Cette idée a, au fil du temps, laissé la place à celle dans laquelle les mâchefers pouvaient être considérés comme un minerai intéressant qui, après des traitements de séparation et de purification, constituerait une source de matières premières d'intérêt (fer, aluminium, cuivre, zinc, silicium...) [15-16] (figure 2). Cette seconde approche se caractérise alors par une valorisation plus complète des mâchefers qui conduit *in fine* à une réutilisation fractionnée et ciblée de la matière. Du statut initial de déchet, la matière via ce procédé global peut être réintroduite dans des chemins d'exploitation conventionnels, favorisant ainsi une économie circulaire. Plus précisément, cette étude portait sur la réalisation de particules poreuses à base de résidus de mâchefers pouvant être utilisées dans le traitement des fumées des usines d'incinération, en remplacement des adsorbants actuels (charbons actifs et coke de lignite).

Synthèse chimique et procédé

Cette valorisation plus complexe impliquait alors plusieurs étapes dont la vocation consistait à valoriser un type de matière première, et ce avec le minimum de déchets résiduels. La première étape, réalisée au sein de SARP Industries, était une étape de criblage et d'extraction de composés chimiques d'intérêt à partir de mâchefers secs et broyés permettant de

valoriser la silice, le calcium, le fer et l'aluminium. Suite à cette première étape, une deuxième reposait sur la valorisation des refus solides issus de la première étape via un traitement chimique par attaque acide permettant l'obtention d'un lixiviat de mâchefers (figure 2). Dans cette étude, quatre lixiviats provenant de différentes usines d'incinération en France et à différentes périodes ont été utilisés. Il est intéressant de noter que malgré ces différences, les compositions des lixiviats étaient proches, avec des variations principalement liées aux concentrations des espèces présentes (Cl, Ca, B, Fe, Co, Al, Na, K, Mg, Zn, S) pour un extrait sec compris entre 90 et 110 g.L⁻¹.

Le lixiviat de mâchefers était ensuite mélangé à une solution aqueuse de « liants » sol-gel avant de subir une étape d'atomisation-séchage permettant ainsi d'obtenir des particules sphériques de taille micronique (figure 3). Ce procédé de production offre en effet plusieurs avantages. En premier lieu, il permet de synthétiser des matériaux en continu et en grande quantité, ce qui permet la production de forts tonnages, avec une grande efficacité énergétique et peu de main d'œuvre. En second lieu, ce procédé permet de mettre le produit sous forme de granules micrométriques directement adaptées à son emploi en tant que poudre adsorbante au sein des usines d'incinération. Enfin, ce procédé permet une récupération de l'eau initialement évaporée, qui pourra être recyclée et réutilisée par la suite dans les procédés de traitement des déchets.

Concernant la solution aqueuse de « liants », elle contenait différents composés tels que des précurseurs siliciques hydrolysés (inorganiques et/ou hybrides organique-inorganiques portant une ou plusieurs fonctions non hydrolysables), des tensioactifs et des catalyseurs acides. La quantité d'extrait sec de lixiviat incorporée dans le matériau final étant primordiale en termes de valorisation et de viabilité économique, une première étude a donc porté sur l'influence du taux de lixiviats sur la porosité des particules avec des taux allant de 25 à 100 % en masse de résidus. Par ailleurs, la porosité étant liée à la présence d'une phase organique sacrificielle, plusieurs

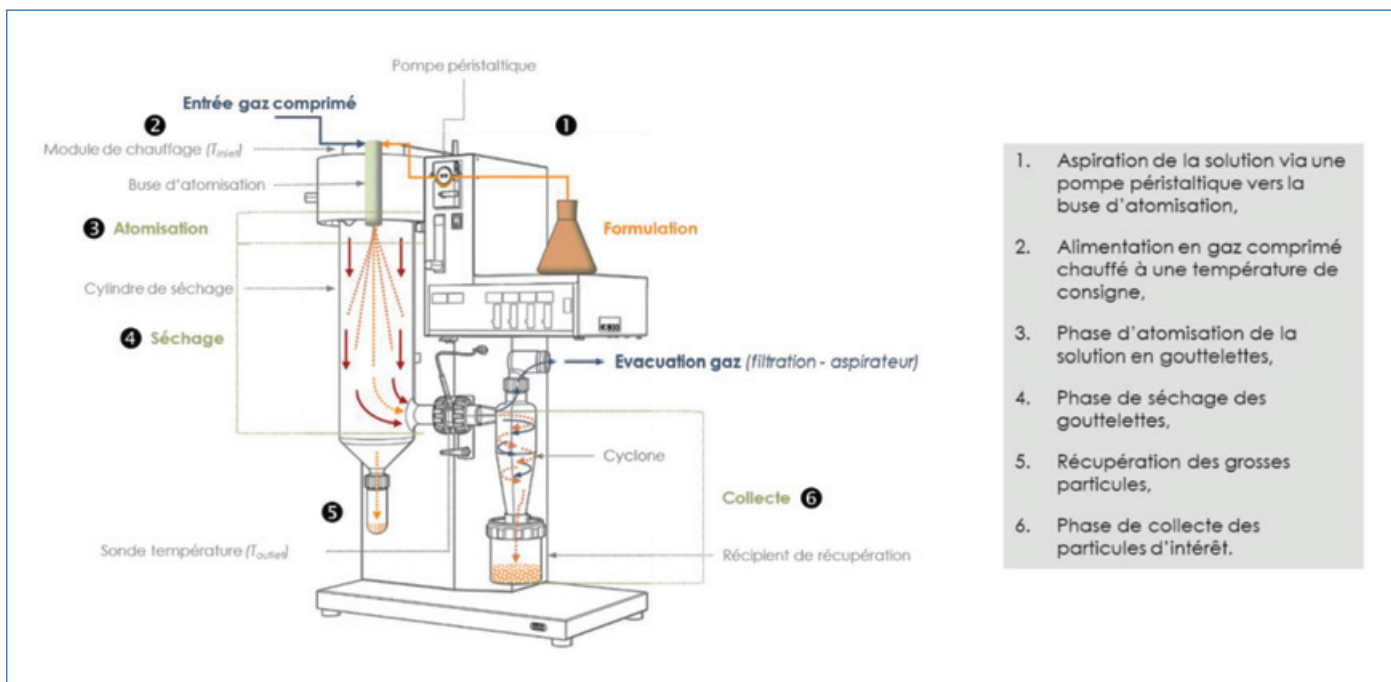


Figure 3 - Description schématique du procédé d'atomisation-séchage sur appareil Büchi B-290.

températures de calcination ont été étudiées (de 300 à 450 °C pendant deux heures) et ce en atmosphère réduite en O₂. Ce protocole de calcination avait été choisi afin d'obtenir une porosité optimale, tout en préservant une certaine quantité d'espèces carbonées résiduelles pour favoriser une capacité d'adsorption plus importante vis-à-vis des composés polluants d'origine organique.

Observation visuelle et morphologie

L'observation visuelle de ces poudres apporte quelques indices sur la composition et les propriétés catalytiques de ces dernières (figure 4). Si on prend le cas de la poudre contenant 25 % en masse d'extrait sec de lixiviats de mâchefers, on note une perte progressive de la couleur brune, par rapport à la référence sans lixiviats de mâchefers, ce qui est imputable à la présence d'oxydes de fer et d'alcalins au sein des lixiviats. En effet, les oxydes de fer sont reconnus pour leur activité catalytique dans l'oxydation des suies, qu'il s'agisse de magnétite, d'hématite ou de ferrate de potassium, sous forme de nanoparticules, supportées ou non.

L'incorporation de lixiviats de mâchefers au sein du matériau a aussi une influence sur la morphologie de la poudre obtenue après l'étape de calcination, et ce quelle que soit la température du traitement thermique. L'incorporation d'une quantité croissante d'extrait sec de lixiviat conduit à une perte de la morphologie sphérique et une augmentation de l'agrégation des particules. Cette observation est très probablement due à une perte de rigidité du réseau inorganique silicique à la fin de l'étape de séchage, conduisant à une coalescence partielle des particules. En effet, la très forte concentration en sel dans ces matériaux est susceptible à la fois de maintenir une teneur en eau assez élevée dans les particules dans les conditions atmosphériques, mais aussi de déstabiliser la matrice silicique au cours de l'étape de calcination, à l'instar des fondants utilisés dans l'industrie verrière. Ces deux facteurs peuvent donc affecter la morphologie macroscopique des matériaux et perturber leur structure nanométrique.

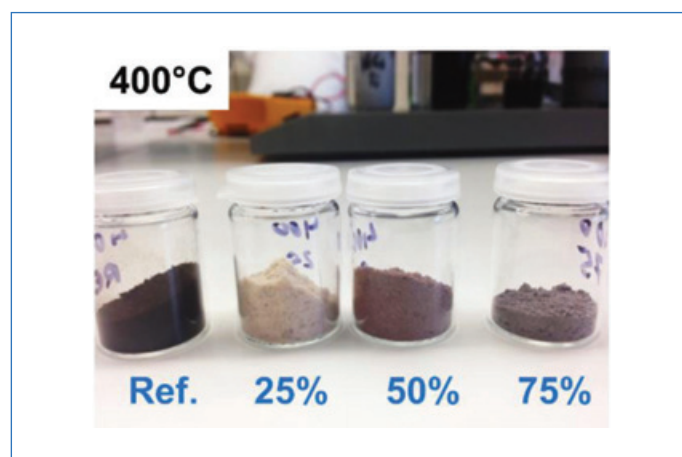


Figure 4 - Photographies des poudres obtenues après calcination. « Ref » correspond à la poudre de référence à base de silice uniquement. Les pourcentages correspondent aux pourcentages en masse d'extrait sec de lixiviats de mâchefers dans les poudres calcinées.

Analyse cristallographique

Par ailleurs, la présence en grande quantité d'ions métalliques (Fe³⁺, Al³⁺) et de sels (Na⁺, K⁺, Cl⁻) couplée à la fois à une concentration des espèces non volatiles lors de la phase d'atomisation-séchage, mais aussi à un traitement thermique à des températures susceptibles de favoriser le processus de cristallisation, nous a conduit à caractériser les particules par diffraction des rayons X. Cette analyse cristallographique a révélé principalement la présence de cristaux de NaCl (halite) et de α-Fe₂O₃ (hématite) dans les poudres, et ce d'autant plus que la quantité d'extrait sec était importante ; les pics de ces deux composés étant d'autant plus marqués que la température de calcination était élevée. Si la présence de NaCl est plutôt neutre vis-à-vis du processus d'auto-assemblage et des réactions sol-gel impliquées, la présence d'oxydes de fer peut *a contrario* modifier les caractéristiques texturales des poudres, notamment lors de leur cristallisation. Toujours d'après les données de diffraction des rayons X, ces cristallites

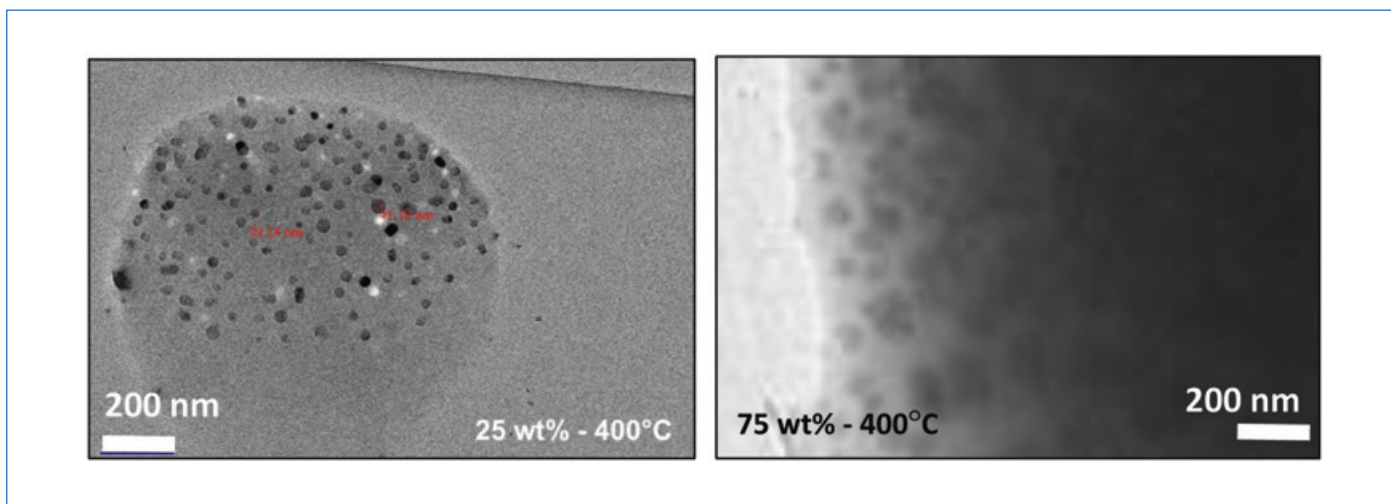


Figure 5 - Images TEM d'échantillons contenant 25 et 75 % en masse d'extrait sec de lixiviat et calcinés à 400 °C.

étaient de taille nanométrique de l'ordre de 40-50 nm, et ce qu'il s'agisse de NaCl ou α -Fe₂O₃. Par ailleurs, ces dimensions n'évoluent ni avec la température de calcination, ni avec la quantité d'extrait sec incorporé, ce qui démontre une bonne dispersion de ces espèces au sein des particules.

Les analyses de microscopie électronique en transmission (TEM) confirment les observations issues des diffractogrammes de rayons X avec la présence de cristallites de taille nanométrique dispersés au sein de la matrice silicique (figure 5). On peut conclure à ce stade que la cinétique des réactions sol-gel et le processus d'atomisation semblent favoriser la nanoségrégation de phase de différentes espèces (sels et oxydes métalliques) résultant en des matériaux où les nanoparticules formées sont accessibles aux milieux extérieurs via des canaux mésoporeux.

Porosité

Les éléments contenus dans le lixiviat ayant une influence sur la morphologie des particules d'une part, et d'autre part la capacité d'adsorption d'une poudre étant notamment liée à sa porosité, des analyses de physisorption des gaz ont été réalisées afin d'évaluer leur potentialité en termes de dépollution. Plus précisément, nous avons étudié les effets de la température lors de l'étape de calcination et de la quantité relative d'extrait sec de lixiviat sur les propriétés texturales des particules : surface spécifique, volume poreux et distribution de la taille des pores. Ces études nous ont permis de sélectionner deux températures de calcination optimales en termes de propriétés texturales (350 et 400 °C), une température trop basse (300 °C) limitant l'élimination de la phase tensioactive, et donc de facto la porosité accessible et une température trop élevée (450 °C), se traduisant par une perte de la méso-organisation et une diminution des caractéristiques texturales. Cette dernière observation montre que la présence d'extrait sec incorporé dans les particules a un effet déstabilisant vis-à-vis de la méso-organisation : ségrégation des phases entre une phase amorphe silicique et la cristallisation d'oxydes métalliques, présence de fondants comme Na⁺ et K⁺, obstruction de la porosité par la présence de cristaux de sels ; ces effets étant d'autant plus marqués que la quantité d'extrait sec incorporé dans les particules était important.

Une autre explication purement physico-chimique permet également d'expliquer une partie de la diminution des

surfaces spécifiques et des volumes de pores lorsque la teneur en extrait sec augmente. En effet, l'incorporation d'éléments de densité plus élevée que la silice réduit mathématiquement les valeurs de surface spécifique et de volume poreux (car elles sont toutes deux normalisées par gramme de matière). Nous pouvons donc conclure que l'incorporation de lixiviat affecte la texture des matériaux de trois manières : elle perturbe le processus d'auto-assemblage se déroulant lors du séchage par atomisation, conduit, via la présence de fondants, à une dépolymérisation partielle du réseau silicique et à l'effondrement de la mésoporosité, et provoque des ségrégations de phase à l'intérieur des particules à base de silice (présence de sels inorganiques et d'oxydes métalliques).

L'analyse cristallographique et l'imagerie MET nous a par ailleurs conduit à essayer d'optimiser la porosité des poudres en procédant à un cycle de lavage à l'eau. En effet, la présence de cristallites de NaCl au sein des poudres pourrait bloquer l'accessibilité à une fraction de la porosité. Or d'un point de vue économique, le matériau optimal doit réaliser le meilleur compromis entre surface élevée et grande quantité de lixiviat incorporée. Cette étape de lavage a ainsi permis de doubler la surface spécifique sur les échantillons d'intérêt (taux élevé en extrait sec), de 150 à 300 m².g⁻¹, et s'est traduite par la disparition sur les diffractogrammes de rayons X des pics de NaCl-halite et d'autres espèces cristallines indéterminées. Cette disparition a été confirmée par spectrométrie de fluorescence X (analyse élémentaire) réalisée sur les poudres avant et après l'étape de lavage et qui démontre une diminution de la teneur en Na, Mg, Cl, Ca (principalement Ca et Cl). Ce résultat confirme ainsi l'accessibilité des nanoparticules à base de lixiviat au milieu environnant (ici eau et azote gazeux).

Tests d'adsorption

Suite à ces résultats, la capacité d'adsorption des poudres synthétisées a été évaluée à l'aide d'une molécule modèle des polluants aromatiques chlorés classiquement présents dans les fumées d'incinération (1,2-dichlorobenzène, DCB). Nous avons étudié des poudres composées de 50, 62,5 et 75 % en masse préalablement calcinées à 350 et 400 °C et lavées à l'eau milli-Q. Le choix de synthétiser et de tester une composition intermédiaire (par exemple 62,5 % en masse) est lié au compromis mentionné précédemment entre une surface élevée et une teneur élevée en extrait sec de lixiviat. Une

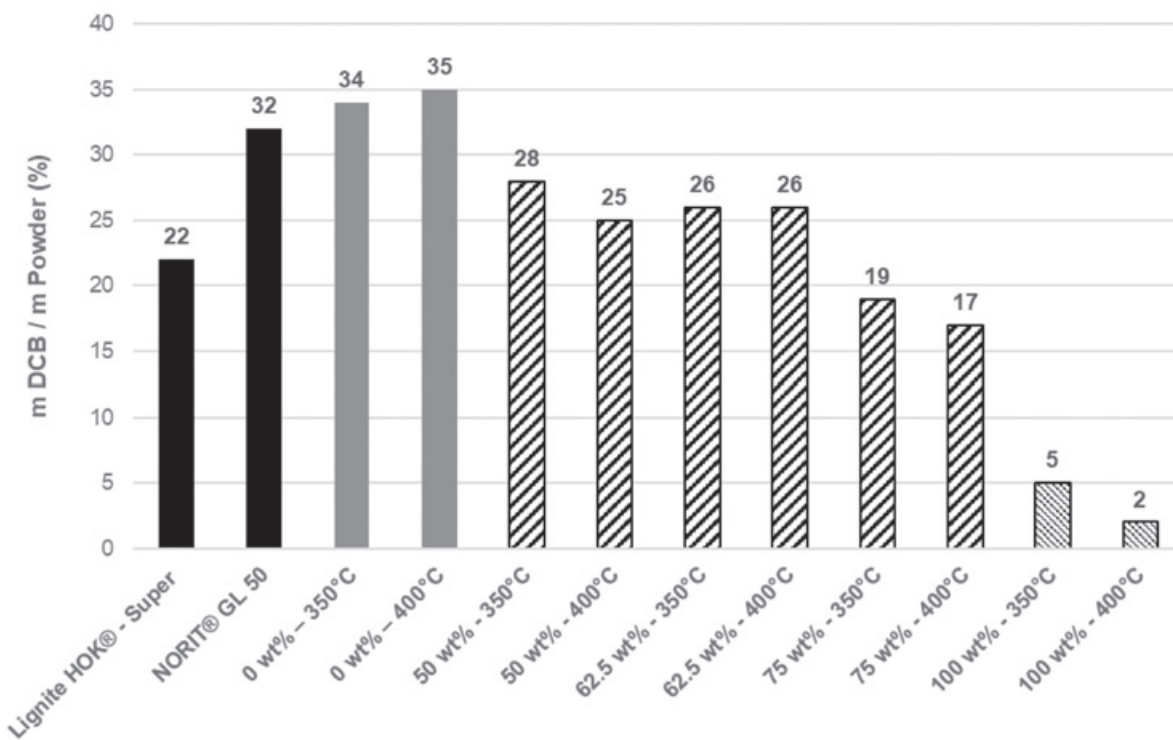


Figure 6 - Les tests d'adsorption du DCB en conditions saturées ont été effectués sur deux poudres commerciales (lignite HOK® - Super et NORIT® GL 50), deux références siliciques poreuses (sans extrait sec de lixiviat à savoir 0 % en masse), des échantillons contenant 50, 62,5 et 75 % en masse d'extrait sec de lixiviat, et enfin des poudres synthétisées avec uniquement de l'extrait sec de lixiviat et le tensioactif. Chaque test a été effectué dix fois avec différents échantillons de la même poudre. L'écart-type obtenu pour chaque série était compris entre 1 et 2 %. Les expériences d'adsorption ont été confirmées par des analyses thermogravimétriques.

première série d'expériences d'adsorption (dix tests d'adsorption pour un matériau donné calciné à 350 ou 400 °C après une étape d'activation à 130 °C pendant 10 heures) a été réalisée à 130 °C pour se conformer aux températures rencontrées dans les unités de filtration avec une atmosphère saturée en DCB gazeux. Les résultats des tests d'adsorption comprenant aussi les deux adsorbants commerciaux – lignite HOK® - Super et NORIT® GL 50 – sont rassemblés dans la *figure 6*. Il ressort de ce graphique que deux poudres et deux températures de calcination permettent d'obtenir des performances intermédiaires entre les deux produits commerciaux (50 et 62,5 % en masse et $T_{\text{calcination}}$ à 350 et 400 °C) et pourraient donc être considérées comme de bons candidats pour des recherches ultérieures à plus grande échelle. En ce qui concerne les échantillons contenant 75 % en masse, la capacité d'adsorption est légèrement inférieure à celle du lignite HOK® - Super. Enfin, les matériaux synthétisés uniquement à partir de lixiviat et de tensioactif présentent la capacité d'adsorption la plus faible de tous les échantillons testés. Cette faible adsorption pourrait s'expliquer par leur très faible surface spécifique ($S_{\text{BET } 350\text{ °C}} = 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $S_{\text{BET } 400\text{ °C}} = 30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Après ces premiers tests d'adsorption du DCB en atmosphère saturée, nous avons sélectionné l'échantillon à 62,5 % en masse d'extrait sec de lixiviat pour déterminer les isothermes d'adsorption à 60 et 100 °C (*figure 7*).

Dans cette série d'expériences, les meilleures performances à basse pression relative sont obtenues par le NORIT® GL 50 et la lignite HOK® - Super. Les propriétés d'adsorption à basse pression (par exemple $P/P_0 < 0,1$) ne sont pas radicalement affectées par les températures d'adsorption comprises entre 60 et 100 °C. À des P/P_0 plus élevés (par exemple $P/P_0 > 0,25$), nous avons observé que les matériaux à 62,5 % en masse

présentent de meilleures propriétés d'adsorption du DCB que la lignite HOK® - Super, ce qui avait été d'ailleurs décrit dans la littérature [17]. Ainsi, la microporosité semble avoir une influence positive sur l'adsorption à basse pression de polluants organiques tels que la dioxine, tandis que la mésoporosité favorise une adsorption élevée à une pression relative plus élevée. Il pourrait donc être intéressant de promouvoir également la microporosité dans les matériaux afin de concurrencer pleinement les charbons actifs. Plus globalement, les dioxines et les molécules lourdes de PCB ont une volatilité faible ou très faible à la température de fonctionnement des unités de filtration (par exemple, la dioxine Seveso a un point d'ébullition $> 400\text{ °C}$). Ces polluants sont produits de manière intermittente à haute température dans les fours d'incinération (850 °C ou plus). Même si leur concentration dans les gaz de combustion est inconnue (en raison de l'absence de capteurs en ligne spécialisés), leur volatilité à 130 °C est probablement extrêmement faible. En d'autres termes, dans les unités de filtration, leur pression relative devrait être relativement élevée, de sorte que les matériaux adsorbants ayant une surface mésoporeuse élevée sont, *a priori*, de bons candidats pour leur adsorption.

Points marquants de cette étude et projection

Cette étude a ouvert la voie à de nouvelles possibilités d'application des mâchefers d'incinération s'inscrivant dans un processus plus global d'économie circulaire. Elle a par ailleurs donné lieu à la délivrance de deux brevets [14, 16] et à la publication d'un article scientifique [15]. Les particules synthétisées présentent selon les conditions de synthèse mais de façon reproductible les caractéristiques suivantes : surface

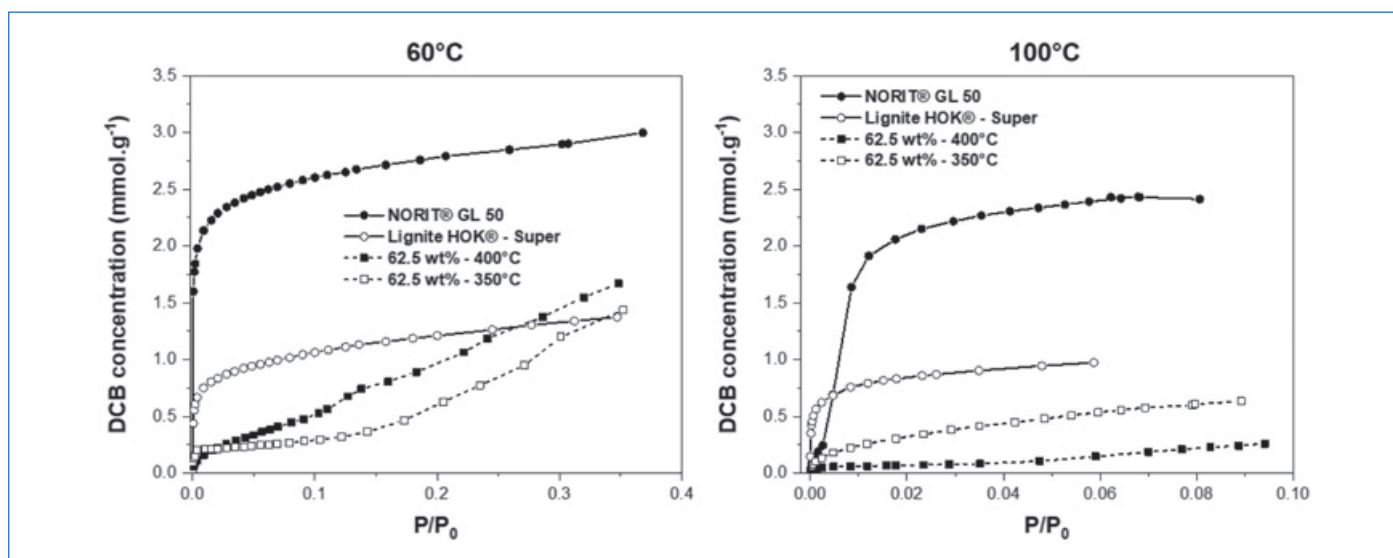


Figure 7 - Isothermes d'adsorption du DCB obtenu à 60 et 100 °C sur les deux poudres commerciales (lignite HOK® - Super et NORIT® GL 50) et sur les poudres contenant 62,5 % en masse d'extrait sec de lixiviat calcinées à 350 et 400 °C.

spécifique comprise entre 200 et 400 m²/g, diamètre de pores < 2 nm et/ou 2 < diamètre de pores < 10 nm, taille de particules centrée autour de 5 µm. En outre, le liant représente moins de 20 % en masse du matériau final, permettant ainsi de valoriser plus de 80 % des résidus solides du lixiviat de mâchefers. Ces matériaux présentent des propriétés catalytiques intéressantes vis-à-vis de la décomposition de suies, mais surtout des capacités d'absorption de polluants gazeux proches des produits actuellement utilisés pour le traitement des fumées lors de l'incinération des déchets. Plus précisément, les tests d'adsorption ne pouvant être réalisés avec des dioxines pour des raisons de sécurité ont été faits avec une molécule modèle représentative et classiquement utilisée dans les études scientifiques : le 1,2-dichlorobenzène (DCB). Les matériaux synthétisés ont démontré des capacités d'adsorption maximales de DCB supérieures à celles obtenues avec le coke de lignite et similaires à celles obtenues avec le charbon actif GL50, ces deux composés constituant deux produits de référence utilisés dans le traitement des fumées des usines de traitement [15].

Ce qui est intéressant dans ce projet, c'est qu'avec la seconde stratégie il a été possible de s'affranchir de la très grande variabilité intrinsèque des mâchefers en produisant des matériaux reproductibles en termes de morphologie, de caractéristiques texturales et de propriétés d'absorption. Cette étude a montré par ailleurs que 80 % des mâchefers pouvaient être recyclés par cette seconde stratégie, les 20 % restants (essentiellement du quartz) pouvant faire l'objet du processus d'inertage combiné au traitement micro-ondes pour être valorisé comme matériaux de construction (figure 2). Suite à cette première preuve de concept qui a permis de démontrer la faisabilité de cette voie de valorisation d'un point de vue technico-scientifique, un travail a été entrepris pour pérenniser sa viabilité économique en utilisant des matières premières disponibles à grande échelle (plusieurs milliers de tonnes/an) et à un coût adapté, mais aussi de travailler sur le passage à une échelle « pilote » avec une production de plusieurs kg de poudre.

Cette étude est le fruit d'une longue collaboration de cinq ans avec SARP Industries (Xavier Chaucherie, Bruno Gilardin, Thierry Gosset) et qui a impliqué de nombreuses personnes (Hiva Baradari, Alexis Corbin, Flavien Guenneau et Lise Guichaoua).

- [1] S. Kaza, L.C. Yao, P. Bhada-Tata, F. Van Woerden (eds), *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*, Urban Development, **2018**, World Bank, Washington DC.
- [2] L. Giusti, A review of waste management practices and their impact on human health, *Waste Manag.*, **2009**, 29(8), p. 2227-39.
- [3] D.A. Tillman, A.J. Rossi, K.M. Vick, *Incineration of Municipal and Hazardous Solid Wastes*, Elsevier Science, **1989**.
- [4] R.V. Silva, J. de Brito, C.J. Lynn, R.K. Dhir, Environmental impacts of the use of bottom ashes from municipal solid waste incineration: a review, *Resour., Conserv. Recycl.*, **2019**, 140, p. 23-35.
- [5] P.H. Brunner, H. Rechberger, Waste to energy – key element for sustainable waste management, *Waste Manag.*, **2015**, 37, p. 3-12.
- [6] L. Morselli, F. Passarini, M. Bartoli, The environmental fate of heavy metals arising from a MSW incineration plant, *Waste Manag.*, **2002**, 22(8), p. 875-881.
- [7] A. Liu, F. Ren, W.Y. Lin, J.-Y. Wang, A review of municipal solid waste environmental standards with a focus on incinerator residues, *Int. J. Sustain. Built Environ.*, **2015**, 4(2), p. 165-188.
- [8] Directive 201/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control), *Official Journal of the European Union*, **2010**, p. 41-42.
- [9] H.-c. Shih, H.-w. Ma, Assessing the health risk of reuse of bottom ash in road paving, *Chemosphere*, **2011**, 82(11), p. 1556-62.
- [10] R.K. Dhir, J. De Brito, C.J. Lynn, R.V. Silva, *Sustainable Construction Materials: Municipal Incinerated Bottom Ash*, Woodhead Publishing, **2018**.
- [11] C.J. Lynn, G.S. Ghataora, R.K. Dhir Obe, Municipal incinerated bottom ash (MIBA) characteristics and potential for use in road pavements, *Int. J. Pavement Res. Technol.*, **2017**, 10(2), p. 185-201.
- [12] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [13] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition-metal oxides, *Progr. Solid State Ch.*, **1988**, 18(4), p. 259-341.
- [14] C. Sanchez, C. Boissiere, L. Nicole, H. Baradari, X. Chaucherie, B. Gilardin, Process for manufacturing a porous material from incineration clinkers, FR3071494, WO2019058086, SARP Industries, Collège de France, **2019**.
- [15] L. Nicole, C. Sanchez et al., From waste incineration by-products to functional materials: a "chimie douce" route to VOCs mineral adsorbents, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2022**, 102, p. 550-561.
- [16] C. Sanchez, C. Boissiere, L. Nicole, H. Baradari, X. Chaucherie, B. Gilardin, Method for producing a material with a large specific surface, FR3063658, WO2018162861, SARP Industries, Collège de France, **2018**.
- [17] M.F. Ottaviani, R. Mazzeo, N.J. Turro, X. Lei, EPR study of the adsorption of dioxin vapours onto microporous carbons and mesoporous silica, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, 139(1), p. 179-188.

Cédric BOISSIÈRE, directeur de recherche au CNRS, **Lionel NICOLE***, maître de conférences HDR, et **Clément SANCHEZ**, professeur, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP - UMR 7574), Sorbonne Université-CNRS, Collège de France.

* lionel.nicole@sorbonne-universite.fr

Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

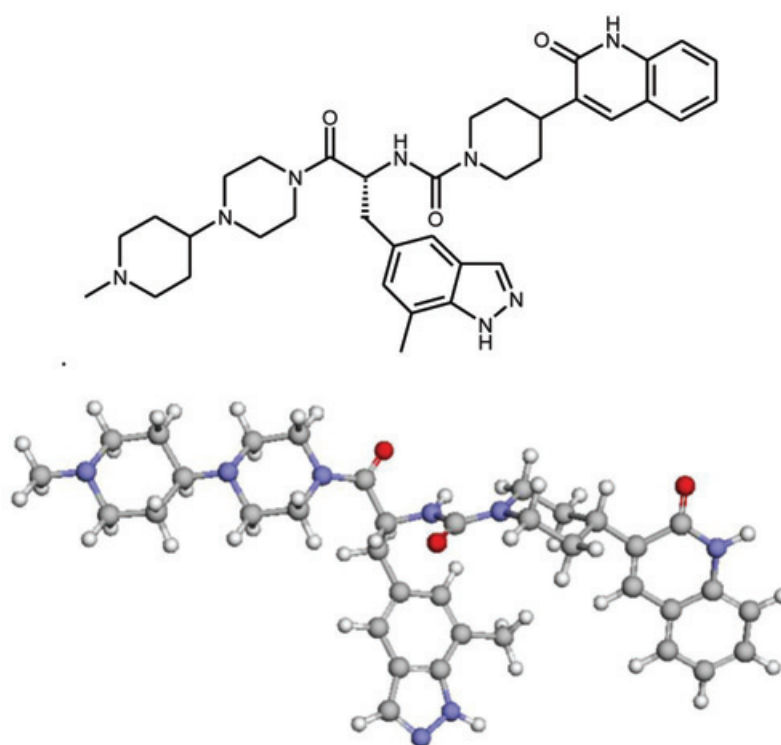
Bilan des approbations FDA en mars et avril 2023

Au cours de cette période, quatre nouvelles molécules de synthèse et une nouvelle molécule d'origine biologique ont été approuvées.

Molécules de synthèse

Principe actif	Compagnie	Indication
Zavegepant hydrochloride	Pfizer	Migraine
Trofinetide	Acadia Pharms Inc.	Syndrome de Rett
Leniolisib phosphate	Pharming Technologies BV	Syndrome de PI3K-δ activé (APDS)
Tofersen	Biogen MA	Maladie de Charcot

Le **zavegepant** appartient à la famille des gépants qui sont utilisés pour le traitement de la migraine ; ces molécules sont des antagonistes du récepteur du peptide relié au gène calcitonine (CGRP, « calcitonin gene-related peptide »). Le zavegepant a la particularité d'être administré par voie nasale dans le but d'obtenir une action rapide.



Structure du zavegepant

Nomenclature : N-((2R)-3-(7-methyl-1H-indazol-5-yl)-1-[4-(1-methyl-4-piperidinyl)-1-piperazinyl]-1-oxo-2-propanyl)-4-(2-oxo-1,2-dihydro-3-quinolinyl)-1-piperidinecarboxamide ; CAS : 1337918-83-8.

*La représentation 3D provient du site Drugbank⁽¹⁾ https://go.drugbank.com/structures/small_molecule_drugs/DB15688

Le **trofinetide** est un tripeptide analogue du neuropeptide (1-3) IGF-1. Il est utilisé dans le traitement du syndrome de Rett, une maladie génétique rare se développant chez le très jeune enfant, principalement la fille, et provoquant un handicap mental et des atteintes motrices sévères.

Le syndrome de PI3Kδ activé (APDS) est un déficit immunitaire primaire rare d'origine génétique.

Le **leniolisib** est un inhibiteur oral sélectif de PI3Kδ ; il bloque une forme de la protéine PI3Kδ qui est hyperactive dans l'APDS. En inhibant PI3Kδ, le leniolisib aide à normaliser la fonction immunitaire.

Le **tofersen** est un oligonucléotide antisens comprenant vingt bases ; il cible la production de superoxyde dismutase 1, une enzyme dont la forme mutante est couramment associée à la maladie de Charcot (SLA). Il est administré en injection intrathécale dans la moelle épinière.

Molécule d'origine biologique

Principe actif	Type de molécule	Compagnie	Indication
Retifanlimab-dlwr	Anticorps monoclonal	Incyte Corp.	Carcinome à cellules de Merkel

Le **retifanlimab** est indiqué pour le traitement des adultes atteints d'un carcinome à cellules de Merkel localement avancé métastatique ou récidivant. Le retifanlimab inhibe l'association du ligand de mort programmée 1 (PD-L1) avec son récepteur, la protéine de mort cellulaire programmée 1 (PD-1).

⁽¹⁾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

Juin 2023

Retraits d'autorisation

Trois fongicides à base de tétraconazole sont retirés du marché, ainsi qu'un quatrième à base de métalaxyl-M. Disparaissent aussi onze herbicides : huit à base de benfluraline, un à base de clomazone associée au diméthachlore et au napropamide, et deux à base de diméthachlore associé à la clomazone et au napropamide.

Nouvelles autorisations

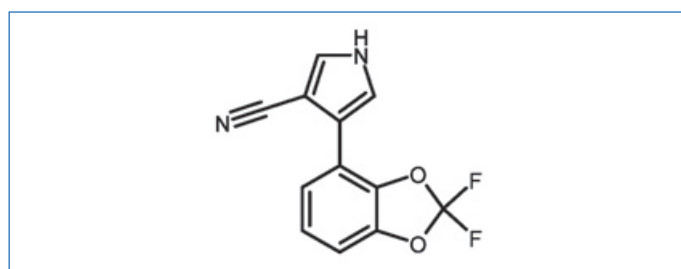
On enregistre trois nouvelles autorisations, pour un herbicide et deux fongicides. L'herbicide est à base de fluroxypyr-meptyl associé au florasulame, pour grandes cultures, en suspension. Les fongicides sont, l'un à base de phosphonates de potassium associé au folpel en suspension concentrée pour la viticulture, l'autre à base de fludioxonil, en suspension concentrée pour traitement des semences, utilisable en grandes cultures, cultures légumières et cultures porte-graines, tropicales, plantes à parfum, aromatiques, médicinales et condimentaires.

Modifications d'autorisations majeures

Un régulateur de croissance, à base de 1-méthylcyclopropène, et un fongicide à base de fenhexamide sont renouvelés après ré-approbation de la substance active et ré-examen de la préparation. Un insecticide à base d'une souche de *Bacillus thuringiensis* est renouvelé avec des modifications des conditions d'emploi. Un fongicide à base de phosphonates de potassium est renouvelé avec extension d'usage mineur.

Le *JOUE* (*Journal officiel de l'Union européenne*) du 11 mai annonce le retrait d'approbation de l'ipconazole. Dû au retard pris pour leur ré-examen, le *JOUE* du 5 mai publie des prolongations d'approbation pour une quarantaine de substances actives.

La revue *Phytoma* (mai 2023, n° 764) publie un article de Jean-Pierre Cugier (p. 43-47) sur « Trente années d'évaluation de substances actives » après la mise en application de la procédure par la Directive européenne 91/414 : 78 % des substances utilisées en 1993 ont disparu du marché européen, 50 % abandonnées par le fabricant et 28 % retirées après évaluation. Trois-cent-vingt-et-une nouvelles substances sont apparues depuis 1993 : cent-dix-neuf sont des fongicides, soixante-douze des insecticides, soixante des herbicides, quarante-sept sont des phéromones, répulsifs. Soixante-quinze n'ont pas été autorisées ou ont été retirées après ré-évaluation.



Le fludioxonil (CAS RN 131341-86-1).

Nom IUPAC : 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl) pyrrole-3-carbonitrile.

Le **fludioxonil** est un fongicide non systémique, qui a été annoncé par Ciba-Geigy (Syngenta) en 1990. Il est utilisé en traitement de semences. Il inhibe une protéine kinase impliquée dans le métabolisme cellulaire. Fortement adsorbé dans les sols, il est considéré comme présentant peu de risques de contamination des eaux souterraines.

Cette rubrique est coordonnée et alimentée par **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), et **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).

La chimie au service du photovoltaïque

Résumé Les procédés chimiques ont finalement prévalu pour la production en masse de silicium photovoltaïque. Cet article présente les étapes et les variantes de ces procédés qui ont permis une multiplication par trente des volumes produits et une division par cinq des prix entre 2004 et 2022.

Mots-clés Photovoltaïque, procédé chimique, trichlorosilane, monosilane, réacteur Bell Jar, réacteur lit fluide.

Abstract Chemistry serving photovoltaic industry

Chemical processes eventually prevailed for mass production of photovoltaic silicon. This article presents the stages and variants of these processes which allowed a thirty-fold increase in the volumes produced and a five-fold division of prices between 2004 and 2022.

Keywords Photovoltaics, chemical process, trichlorosilane, monosilane, Bell Jar reactor, fluid-bed reactor.

Quelle qualité du silicium pour le photovoltaïque ?

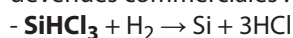
Au tournant des années 2010, le développement de la technologie photovoltaïque (PV) est passé d'un marché de niche, essentiellement pour l'industrie spatiale, à un marché de masse pour la production d'énergie électrique au sol. Il en est résulté une course à la compétitivité bénéfique à l'innovation pour faire baisser drastiquement les coûts en même temps que les volumes s'envolaient. La voie chimique a prévalu et a permis l'installation de 289 GWc de panneaux en 2022. Le défi est de passer d'une pureté de 99,8 % à une pureté de 9 N pour du silicium métal, à un prix bien inférieur au silicium électronique dont sont issus les procédés de production.

La fabrication industrielle et ses contraintes

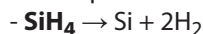
Réactions et objectifs

La chaîne industrielle actuelle de production du silicium PV est l'aboutissement de très longs développements qui ont permis de tester les méthodes de traitement post-réduction du silicium (raffinage, extraction liquide-liquide par slags, électrolyse, etc.) et les voies de purification pré-réduction qui ont fini par prévaloir. Si l'on examine les voies chimiques envisagées depuis 1975, ce n'est pas moins de trente projets qui ont été menés par des industriels. Au final, seules deux voies passant par la purification d'espèces volatiles sont

devenues commerciales :



SiHCl₃ ayant une température d'ébullition à 32 °C et générant des co-produits chlorés ;



SiH₄ ayant une température d'ébullition à - 112 °C et générant de l'hydrogène comme co-produit.

Ce sont ces deux chaînes industrielles qui sont décrites ici, du silicium métal (MG-Si) au silicium photovoltaïque (PV-Si) (tableau I). L'objectif consiste à passer d'un silicium 2N à un silicium 9N, soit en pratique passer d'un type de spécification à un autre.

Procédés industriels

Il est possible de représenter simplement les étapes des processus industriels mis en œuvre pour passer de ce MG-Si au PV-Si. Ceci fait apparaître deux grandes variantes :

- à la réaction : chloration ou hydrochloration ;
- à la conversion : réacteur de type Bell Jar (Siemens) ou lit fluidisé, chunks (fragments) ou granulés de PV-Si (figure 1).

Chloration ou hydrochloration

• Première étape : la réaction

Elle consiste toujours à passer du silicium solide à un ou des composé(s) liquides, par réaction de gaz sur le silicium en

MG-Si, entrée procédé	PV-Si, objectifs typiques*																												
Fe : < 0,25 % Al : < 0,10 % maxi, si possible 0,025 % Ca : < 0,04 % Ti : < 0,02 % Mn : < 100 ppmw P : < 25 ppmw B : < 30 ppmw Mg : < 20 ppmw Zn : < 20 ppmw Ni, Cr, Va : < 25 ppmw Pb, As, Bi : < 10 ppmw	<p>Impurity levels of granular polysilicon and SEMI standard</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Impurity element</th> <th>Unit</th> <th>SEMI PV17 Category I</th> <th>MEMC Granular</th> <th>GCL-Poly Granular</th> <th>TianREC Granular</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total of metals</td> <td>ppb_a</td> <td>≤20</td> <td>N/S</td> <td><6^{*)}</td> <td><5 to <25</td> </tr> <tr> <td>Carbon</td> <td>ppm_a</td> <td>≤0.3</td> <td>≤0.15</td> <td><0.4</td> <td><0.4 to <0.5</td> </tr> <tr> <td>Hydrogen</td> <td>ppm_a</td> <td>N/S</td> <td>≤348^{**))}</td> <td><20</td> <td>N/S</td> </tr> </tbody> </table> <p>N/S: not specified ^{*)} Estimate; <10 ppb_a ^{**))} ≤25 ppm_a Sources: SEMI, company data ppb_a/ppb_w: parts per billion atoms/by weight ppm_w/ppm_a: parts per million atoms/by weight</p>					Impurity element	Unit	SEMI PV17 Category I	MEMC Granular	GCL-Poly Granular	TianREC Granular	Total of metals	ppb _a	≤20	N/S	<6 ^{*)}	<5 to <25	Carbon	ppm _a	≤0.3	≤0.15	<0.4	<0.4 to <0.5	Hydrogen	ppm _a	N/S	≤348 ^{**))}	<20	N/S
Impurity element	Unit	SEMI PV17 Category I	MEMC Granular	GCL-Poly Granular	TianREC Granular																								
Total of metals	ppb _a	≤20	N/S	<6 ^{*)}	<5 to <25																								
Carbon	ppm _a	≤0.3	≤0.15	<0.4	<0.4 to <0.5																								
Hydrogen	ppm _a	N/S	≤348 ^{**))}	<20	N/S																								

Tableau I - Nature et teneur des impuretés contenues dans la matière première MG-Si et les produits PV-Si. (Extrait de Bernreuter Research: Your Polysilicon Expert – In-depth Insight).

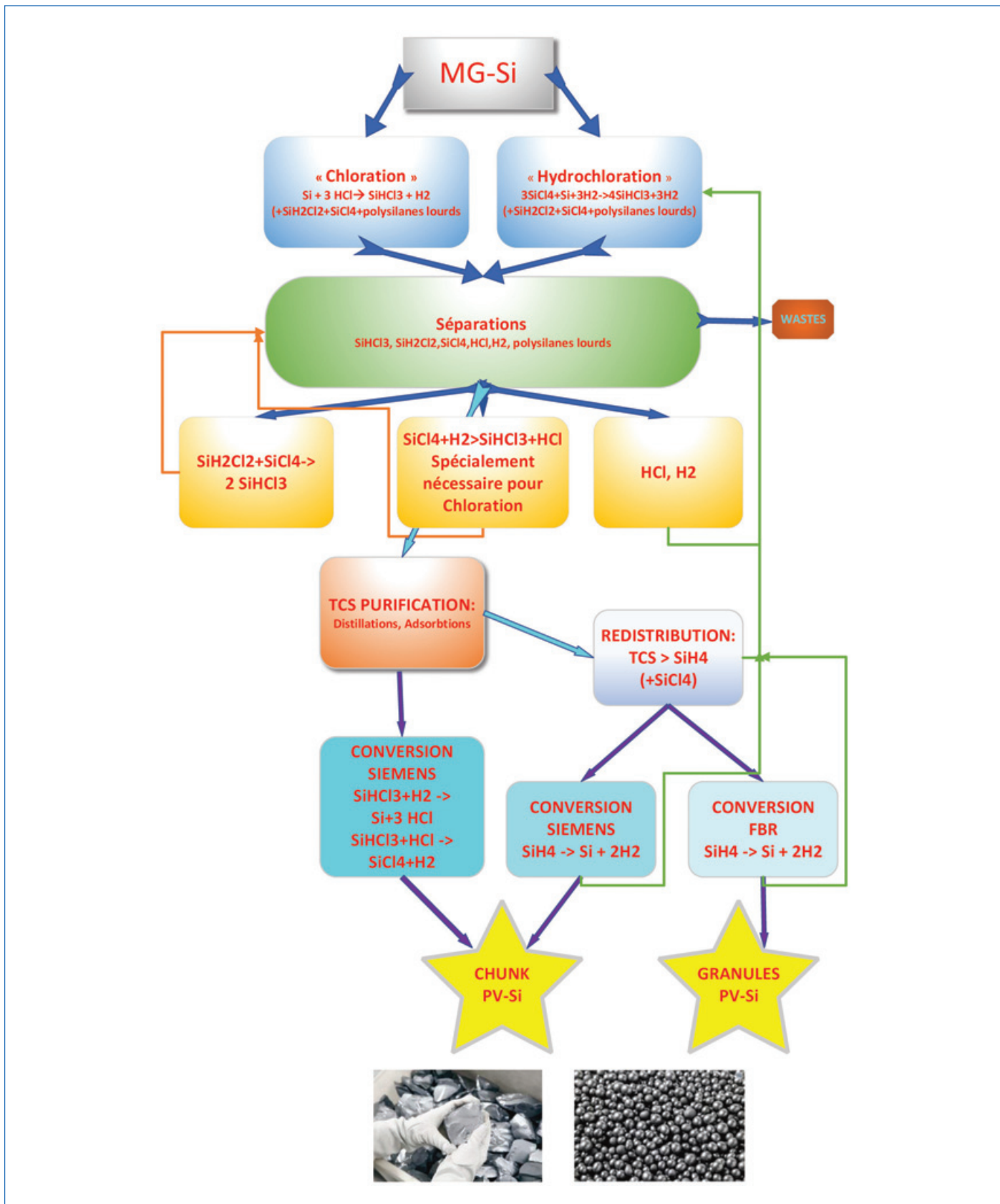


Figure 1 - Fragments (chunk) issus de bâtonnets (rods) et granules issus de FBR (« fluidized bed reactor »).

poudre dans un réacteur à lit fluide. Deux types de procédés restent en concurrence. Si nous comparons les deux voies, les faits suivants sont observés (voir *tableau II*).

• **Les distillations**

C'est ce qui permet d'éliminer toutes les impuretés apportées par le silicium métallurgique. On peut avoir l'illusion qu'il s'agit de séparer ces impuretés principales (*figure 2*).

Lorsque l'on cherche des résultats en PPBw ou en PPMatomiques, il faut prendre en compte quarante et une impuretés pour lesquelles il faut acquérir les données thermodynamiques ; ceci explique le nombre et surtout la hauteur des colonnes à distiller. La purification du HSiCl₃ (TCS) nécessite en général trois colonnes de 60 mètres, avec des taux de reflux supérieurs à 100.

CHLORATION	HYDROCHLORATION
1. FBR à 300 °C 3 bars	1. FBR à > 550 °C, 20 à 40 bars
2. Exothermique	2. Endothermique
3. Sélectivité > 85 % en TCS	3. FBR en « Hastelloy » ou « Incolloy »
4. PSD environ 150 µm	4. PSD : rien en dessous de 45 µm, d50 autour de 250 µm
5. Beaucoup plus d'outils de distillation, en particulier OGR (« off gas recovery »)	5. Sélectivité 20 à 28 % en TCS
6. Consommation d'énergie spécifique importante (convertisseurs SiCl ₄)	6. Beaucoup moins d'outils de distillation
7. Beaucoup plus d'équipement = plus d'investissement, plus de maintenance, etc.	7. Réutilisation du SiCl ₄ dans le FBR, pas besoin de convertisseur ou d'utilisation en silice
8. Bien adapté si autre utilisation du SiCl ₄ (silice de combustion par exemple)	8. Moins d'équipement, moins d'entretien, moins de main-d'œuvre
	9. Besoin de plus de know-how

Tableau II - Comparaison des deux types de procédés.

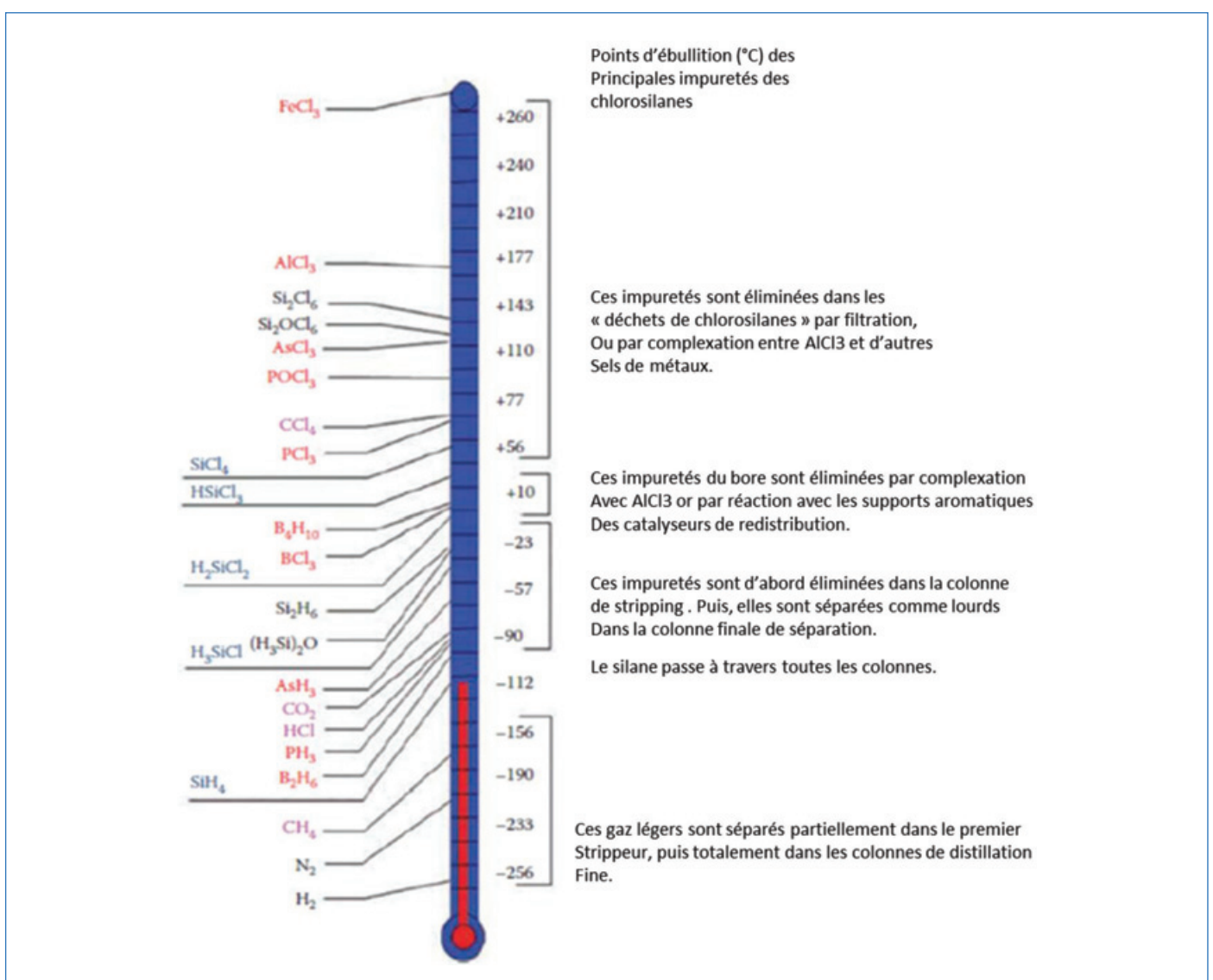


Figure 2 - Points d'ébullition à pression normale des principales impuretés. (Données internes ROSI).

Une finition par adsorption sur résines complémentaire aux distillations est en général pratiquée pour garantir les taux de phosphore et/ou de bore correspondant aux spécifications décrites précédemment et obtenir un HSiCl₃ d'une pureté requise pour le décomposer en silicium solaire (PV-Si).

• TCS ou monosilane ?

Les travaux de recherche entrepris dès les années 1970, en particulier par le MIT pour les besoins de ce qui deviendra la NASA, ont conduit à chercher un procédé économique, générant peu de co-produits. On trouve dans les archives

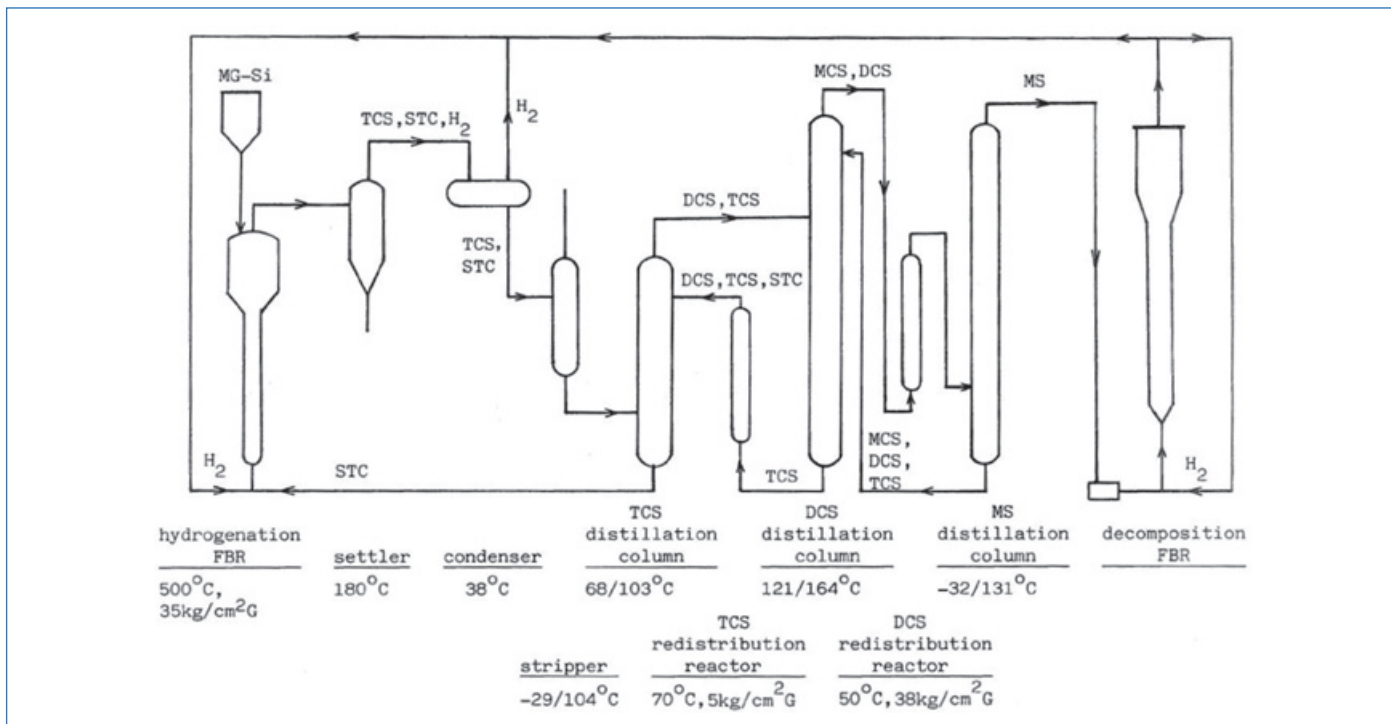


Figure 3 - Schéma proposé par le JPL (Jet Propulsion Laboratory, NASA) [1] et UCC (Union Carbide Company), 1982 [2].

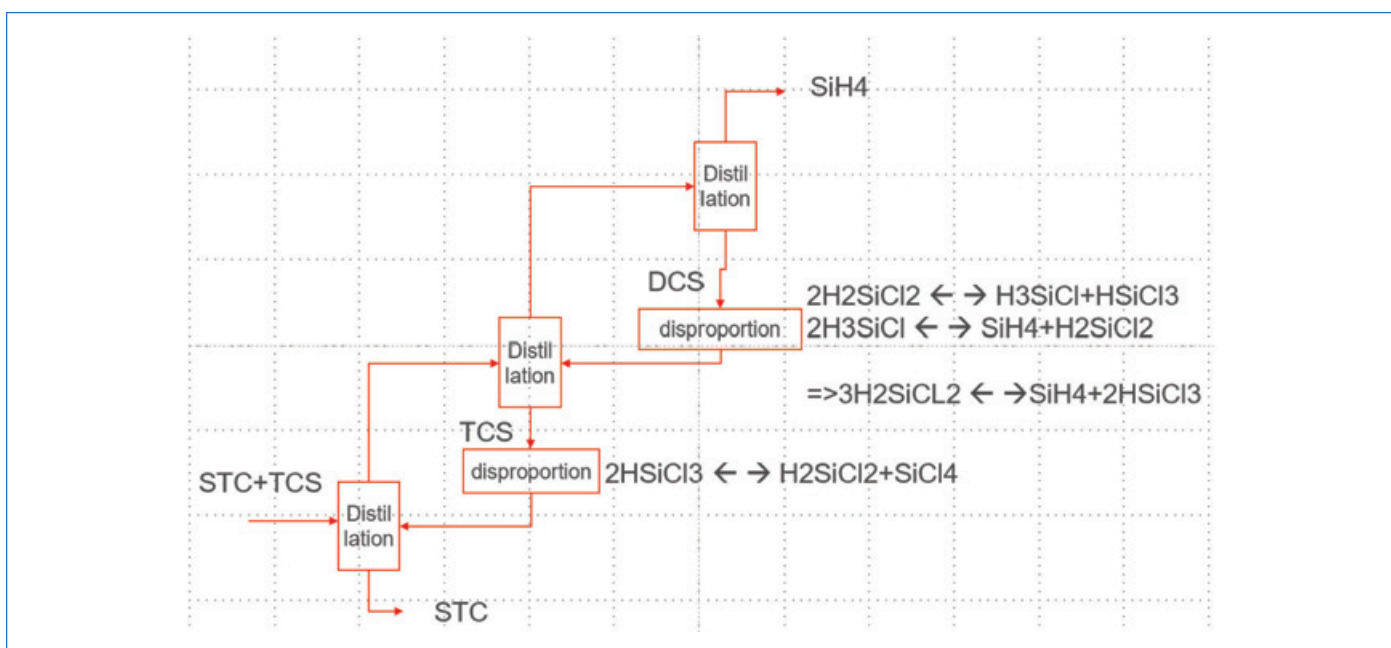


Figure 4 - Redistribution du HSiCl_3 en SiH_4 .

de la NASA un superbe schéma opérationnel (présenté sur la *figure 3*) qui montre la voie chimique permettant un flux matières optimisé pour la production de granules de PV-Si. En pratique, l'utilisation de la technologie lit fluide ayant été plus délicate que prévu, il est apparu un schéma intermédiaire où le monosilane (SiH_4) a été décomposé en réacteur Siemens. La redistribution du HSiCl_3 (TCS) en SiH_4 combine résines échangeuses d'ions et distillations selon le schéma réactionnel de la *figure 4* qui permet par ses distillations supplémentaires et les propriétés thermodynamiques du SiH_4 d'accéder à des niveaux de pureté plus élevés, en particulier jusque 11N pour les besoins de l'électronique. Le TCS (HSiCl_3) liquide purifié passe sur un lit de résines aminées qui échange partiellement Cl en H. Une première

séparation permet d'isoler les fractions enrichies en hydrogène. Un second passage sur résine aminée permet, après distillation, d'accéder au SiH_4 , les fractions intermédiaires non converties étant recyclées.

La conversion : Siemens ou FBR ?

À cette étape, on procède à la décomposition thermique du gaz purifié HSiCl_3 ou SiH_4 pour :

- soit déposer le silicium sur un filament de silicium pur chauffé vers 1 300 °C (HSiCl_3 en réacteur Siemens) ou 600 °C (SiH_4 en réacteurs Siemens) ;
- soit déposer le silicium sur des germes cristallins vers 600 °C en lit fluide (procédé dit FBR), à partir de SiH_4 .

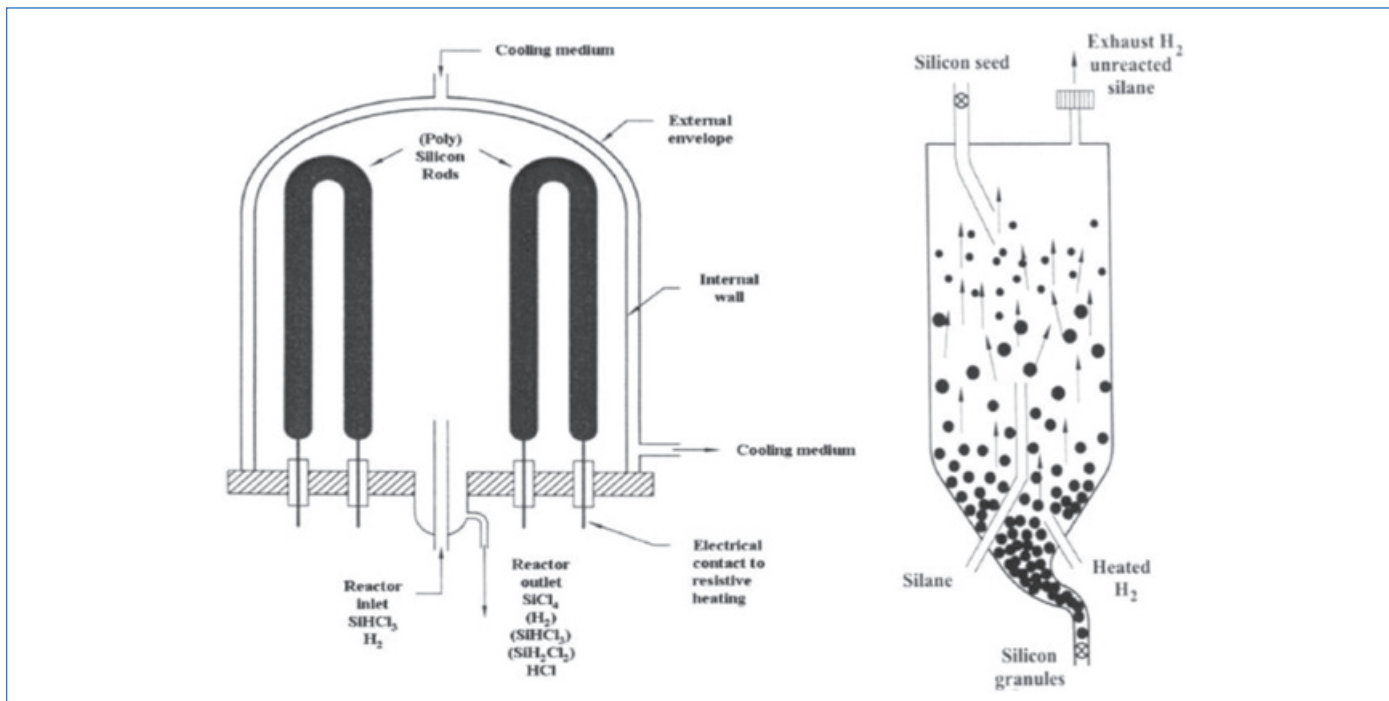


Figure 5 - Les deux voies parallèles d'accès au silicium solaire [3].

La figure 5 présente les deux types de réacteurs utilisés pour ces opérations.

La consommation spécifique des réacteurs Siemens (ou « Bell Jar Reactor ») a longtemps été un frein au développement du photovoltaïque. Une consommation de 130 kWh/kg était courante vers 2010 ! Si on y ajoutait les 30 à 40 kWh/kg nécessaires à la recombinaison thermique du SiCl_4 en SiHCl_3 , on découvrirait de nouveaux acteurs ayant choisi la voie chloration présenter des valeurs de 170 à 200 kWh/kg de PV-Si !

La technologie de décomposition en lit fluide semblait prometteuse, fonctionnant vers 600 °C pour le SiH_4 , au lieu de 1 200 °C pour le HSiCl_3 . Seuls deux acteurs l'ont maîtrisé au stade industriel : l'actuel REC Silicon, et maintenant GCL (ex-technologie MEMC). On passait alors à 60 kWh/kg... mais en produisant 10 à 15 % de fines.

En pratique, les réacteurs Siemens ont énormément progressé (48 rods, placage argent, etc.) et permettent maintenant d'arriver vers 40 kWh/kg de consommation spécifique, avec une récupération de l'énergie de contrôle de la température de paroi utilisée en distillation.

• Remarque

Lors de la réaction ($\text{HSiCl}_3 + \text{H}_2$) dans un réacteur Siemens, la totalité de HSiCl_3 n'est pas décomposée. On entre aussi un large excès d'hydrogène de sorte que la réalité industrielle conduit au bilan suivant :

- Pour 1 kg de PV-Si produit, on génère également :
 - 16,5 kg de SiCl_4 ! Un « gros problème » et l'intérêt de l'hydrochloration ;
 - 4,3 kg de H_2SiCl_2 à reconvertir et recycler ;
 - 0,4 kg de HCl à recycler.

Les excès de HSiCl_3 et d' H_2 étant évidemment recyclés après séparation !

Et aujourd'hui ?

Ces deux voies chimiques et de conversion subsistent en parallèle. La plupart des entrants chinois sont passés à l'hydrochloration. GCL, qui est devenu le leader mondial en tonnage

du PV-Si, a installé plus de 30 000 t/an de granulés et investit pour atteindre 100 000 t/an par cette voie.

La capacité mondiale en PV-Si est maintenant sur la voie du million de tonnes par an (827 000 tonnes produites en Chine en 2022), largement dominée par la Chine qui n'est entrée dans cette transformation MG-Si en PV-Si qu'en 2008 [4]. C'est une bonne illustration de ce que peut être une stratégie industrielle à long terme, cette chaîne de valeur ayant été promue et soutenue par le gouvernement chinois afin que cette source énergétique photovoltaïque puisse ne dépendre d'aucun pays étranger...

Cette technologie étant très capitalistique, les recherches continuent pour améliorer sélectivité, taux de conversion, réduction des co-produits. La Chine a bénéficié de toutes les études préalables menées en Europe et aux États-Unis, puis de la mise à disposition par ces régions des savoir-faire et des équipements industriels nécessaires à son démarrage puis à son expansion [5]. La croissance du marché, passé de 29 150 tonnes en 2004 à 900 000 tonnes en 2022, a permis des économies d'échelles spectaculaires, et une baisse des prix de production de 50 à environ 10 \$/kg. Reste maintenant à l'Europe et aux États-Unis d'essayer de reconstruire une « supply chain » photovoltaïque jusqu'à présent délaissée pour un profit trop immédiat.

[1] Low cost silicon array project, JPL, 1977.

[2] Low cost silicon array project, Union Carbide, 1978-1979.

[3] G. Bye, B. Ceccaroli, Solar grade silicon: technology status and industrial trends, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2014, 130, p. 634-646.

[4] Polysilicon Manufacturers, How the ranking of the top ten producers has been whirled around since 2004, www.bernreuter.com/polysilicon/manufacturers

[5] *Solar Silicon Processes Technologies, Challenges, and Opportunities*, B. Ceccaroli, E. Ovreliid, S. Pizzini (eds), CRC Press, 2019.

Daniel BAJOLET,

Co-fondateur de ROSI Solar.

* daniel.bajolet@rosi-solar.com

Conformité réglementaire : comment anticiper l'évolution de REACH ?

La maîtrise des substances chimiques présentes dans les matériaux, produits chimiques ou articles composant les produits mis sur le marché, s'avère cruciale. Le règlement REACH vise à sécuriser la fabrication, l'importation ou l'utilisation de ces substances dans l'Union européenne. Si la Commission européenne a annoncé le report de sa révision, celle-ci devrait être actée avant fin 2023. Comprendre et anticiper les enjeux de cette évolution est indispensable pour les industriels.

Une responsabilité pour les entreprises

Le règlement REACH (« Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals ») fait reposer la charge de la preuve sur les entreprises qui doivent identifier et gérer les risques liés aux substances qu'elles fabriquent et commercialisent. Les obligations ainsi prévues par le règlement sont :

- La procédure d'enregistrement : constituer des dossiers comportant – pour les substances représentant, telles quelles ou dans un mélange, une quantité supérieure à 1 tonne par an – les informations sur les propriétés physico-chimiques, toxicologiques et écotoxicologiques, une évaluation des risques pour la santé et l'environnement, et les mesures de gestion appropriées.

- La procédure d'autorisation (liste à l'annexe XIV de REACH) : elle impose une utilisation encadrée des substances extrêmement préoccupantes (SVHC), susceptibles de provoquer des effets irréversibles et graves sur la santé ou l'environnement.

- La procédure de restriction (liste à l'annexe XVII) : elle interdit la mise sur le marché et l'utilisation d'une substance pour certains usages présentant un risque inacceptable pour la santé ou pour l'environnement.

- La transmission d'informations à l'intérieur de la chaîne d'approvisionnement : afin de garantir un maximum de sécurité dans l'utilisation des substances chimiques, la fiche de données de sécurité (FDS) recense les dangers afférents aux substances et les mesures de sécurité à prendre. Tout fournisseur d'article contenant une substance particulièrement préoccupante est tenu d'en informer ses clients et de le notifier aux autorités européennes via une déclaration dans la base SCIP (« substance of concern in products »).

En vigueur depuis 2007, REACH a permis le dépôt de plus de 100 000 dossiers et l'enregistrement de quelques 22 000 substances : un bilan globalement positif, confirmé par le dernier rapport, en 2018, de la Commission européenne. Malgré tout, y était préconisées une accélération et une simplification des procédures d'évaluation des substances. Depuis, une série d'actions ont été initiées en vue de la prochaine réforme de REACH.

Appréhender les changements pour protéger sa place au sein du marché de l'Union européenne

Présenté le 11 décembre 2019 par la Commission européenne, le « green deal » européen s'adresse aux entreprises autant

qu'aux citoyens qui sont invités à participer à la transition écologique et au développement durable. Pour atteindre cet objectif, la stratégie comprend notamment une révision du règlement REACH. Des marges d'amélioration ont été ainsi identifiées, comme l'introduction d'évaluations des risques concernant la neurotoxicité, l'immunotoxicité ou la perturbation endocrinienne. A aussi été considérée nécessaire une révision des processus d'autorisation et de restriction des produits chimiques ainsi que des procédures de contrôle.

L'année dernière, du 20 janvier au 15 avril, la Commission européenne a lancé une consultation publique sur la révision de REACH, portant notamment sur les exigences d'enregistrement, l'introduction d'un facteur d'évaluation des mélanges et du concept d'utilisation essentielle, ainsi que l'extension de l'approche générique de gestion des risques aux perturbateurs endocriniens.

En avril 2022, cette même Commission a publié une feuille de route sur la restriction des substances chimiques nocives [1] marquant un tournant puisqu'on passe de l'approche substance par substance à une approche par groupe de molécules présentant les mêmes caractéristiques, afin d'accélérer les évaluations des dossiers et éviter la substitution d'une substance par une autre d'un même groupe qui pourrait présenter les mêmes risques pour la santé ou l'environnement.

Enfin, afin d'adresser les problématiques spécifiques liées à l'identification des matières premières biologiques ou à compositions variables (les substances dites « UVCB » : « unknown or variable composition, complex reaction products or biological materials »), l'Agence européenne d'évaluation des risques (ECHA) a mis en place, depuis mai 2023, de nouveaux contrôles sur la qualité des dossiers d'enregistrement avec des critères plus exigeants sur l'identification des substances et les informations à fournir sur leurs constituants, impuretés et/ou additifs ainsi que les processus utilisés pour leur fabrication.

Se préparer aux évolutions envisageables de la réglementation

Plutôt qu'une remise en cause, il s'agit donc d'une évolution de REACH visant à renforcer les exigences sur la qualité des dossiers d'enregistrement des substances et à rendre plus efficace l'étude de ces dossiers ; ceci afin de statuer plus rapidement sur l'opportunité de mesures de restriction ou d'autorisation.

À cette fin, il sera pertinent de communiquer ouvertement avec les chaînes d'approvisionnement amont afin d'éviter – en application du principe « pas de données, pas de marché » – toute révocation de l'enregistrement d'une substance qui serait essentielle à une activité pour cause de non-conformité d'un dossier.

Par ailleurs, dans le cadre de sa stratégie pour une industrie chimique durable, la Commission européenne a proposé un plan concernant différentes substances pouvant être visées

par des mesures de restriction par ordre de priorité : ces substances ont été classées en trois listes, le « pool » 0 contenant quatorze entrées, les « pool » 1 et 2 en contenant respectivement huit et dix-neuf.

Le pool 0 contient des substances inscrites au registre d'intention des restrictions (ROI), c'est-à-dire lorsque la substance ou le groupe de substances a déjà fait l'objet d'une demande de restriction en cours d'évaluation par les comités d'experts ou en cours de consultation publique.

Le pool 1 contient quant à lui des substances pour lesquelles les travaux sont déjà très avancés et examinés par l'ECHA, les États membres de l'Union européenne ou la Commission européenne en vue d'une proposition de restriction. En outre, pour certaines d'entre elles, la classification au titre du règlement relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage (CLP) [2] ou l'identification des substances extrêmement préoccupantes (SVHC) sont envisagées.

Enfin, le pool 2 contient les substances pour lesquelles les restrictions sont discutées. Aucune décision n'a encore été prise sur les restrictions potentielles, ni sur la personne qui soumet le dossier (un État membre de l'Union européenne ou l'ECHA au nom de la Commission européenne). Comme dans le pool 1, la classification au titre du CLP ou l'identification des SVHC au titre de REACH est envisagée pour certaines substances. Il contient par ailleurs les substances pour lesquelles des rapports d'examen ou des évaluations antérieures indiquent que la révision d'une restriction pourrait être nécessaire (par exemple, le plomb dans les articles de

consommation ; le nickel dans les articles destinés à entrer en contact direct et prolongé avec la peau).

Il conviendra donc de déterminer l'exposition de ses activités industrielles par rapport aux cas d'usage des substances présentes dans chacune des listes, par ordre de priorité. Ceci permettra de définir des plans d'action en regard de cette analyse de risques et d'anticiper les substitutions potentielles. Preuve de cette accélération souhaitée, les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) listées dans le pool 0 ont fait l'objet d'une demande de restriction présentée à l'ECHA le 7 février dernier par cinq pays européens.

Pour les entreprises, les enjeux sont considérables tant les conséquences peuvent s'avérer significatives : accès au marché, réputation, incapacité à prouver la conformité, retards imprévus... Il s'agit donc non seulement de s'assurer de la conformité de ses produits mais aussi de sécuriser son entreprise en anticipant les changements à venir.

[1] <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/49734>

[2] <https://echa.europa.eu/fr/regulations/clp/understanding-clp>

Yves NGUYEN DINH AN,

Chef de produit « TEEXMA® for Environment », groupe BASSETTI.

* www.bassetti-group.com/environment-fr



Colloque Chimie Durable
Une journée dédiée aux enjeux de la chimie de demain.

29 septembre 2023 - CNAM (Paris)

- **Matières premières biosourcées**
- **Procédés de recyclage propres et durables**
- **Réduction des gaz à effet de serre**

<https://chimiedurable2023.sciencesconf.org>

Les mécanismes réactionnels en chimie organique : un dialogue permanent entre théorie et expérience !

Résumé Cet article montre les difficultés d'enseigner la réactivité chimique et les erreurs souvent rencontrées chez les étudiants. Quelques études de cas, y compris dans la chimie industrielle, illustrent les causes de ces interprétations erronées. Les résultats de thermodynamique et cinétique sont rappelés et l'aller-retour entre mécanisme et expérience mis en lumière.

Mots-clés Enseignement, base, nucléophile, chemin réactionnel, orbitales frontalières, DFT.

Abstract **Reaction mechanisms in organic chemistry: a permanent dialogue between theory and experience!** The article shows the difficulties of teaching chemical reactivity and the errors encountered among students. A few examples, including in industrial chemistry, identify several causes of these erroneous interpretations. The results of thermodynamics and kinetics are recalled and the back and forth between mechanism and experience highlighted.

Keywords Teaching, basicity, nucleophilicity, reaction pathway, frontier molecular orbitals, DFT.

Cet article aborde quelques difficultés rencontrées dans l'enseignement des mécanismes réactionnels en chimie organique. En effet, on trouve fréquemment dans les copies des étudiants du premier cycle universitaire des erreurs dues à des incompréhensions des principes fondamentaux de la réactivité chimique. Les exemples présentés ici, choisis de manière arbitraire, reviennent sur certaines interprétations mécanistiques.

Représentation graphique des transferts d'électrons

Jusque dans les débuts des années 1950, la réactivité chimique se décrivait à l'aide de schémas de Lewis, par des flèches qui traduisaient le transfert d'un groupe d'atomes d'un endroit à un autre en l'entourant d'un cercle : c'était ce qu'on appelait alors « la chimie au lasso ». Or les mécanismes réactionnels traduisent le mouvement d'électrons d'atomes au cours d'une réaction chimique (et aussi, ne l'oublions pas, des noyaux !). En France, Marc Julia fut un pionnier au début des années 1960 et son ouvrage synthétique et novateur sur les mécanismes réactionnels [1] a permis de mieux comprendre la chimie organique (en particulier) au lieu de... l'apprendre par cœur.

L'usage du formalisme des flèches courbes électroniques nécessite une rigueur d'écriture. L'exemple de l'addition nucléophile d'un organométallique, par exemple le méthyllithium, sur le groupe carbonyle est souvent source de maladresse (figure 1). À gauche, c'est bien l'addition du nucléophile méthyle sur l'atome de carbone du groupe carbonyle qui est illustrée, contrairement au schéma de droite qui laisserait croire le contraire ; ceci est encore trop fréquemment rencontré [2].

Qu'entend-on par chemin réactionnel ?

On observe très souvent une confusion entre les aspects macroscopiques et microscopiques d'une transformation chimique. Du point de vue macroscopique, celle-ci traduit l'évolution d'un système constitué, dans l'état initial, d'un certain nombre d'espèces chimiques – appelées souvent « réactifs » – qui se transforment en de nouvelles espèces appelées souvent « produits ». Pour modéliser ce processus, les chimistes utilisent un certain nombre de « réactions chimiques », représentées par des équations de réaction et qui traduisent le plus simplement possible la conservation des atomes et de la charge. À ce niveau d'analyse, rien n'est dit sur ce qu'il se passe réellement entre les molécules qui se transforment, donc à l'échelle microscopique.

Pour chacune des réactions chimiques modélisant l'ensemble de la transformation, on introduit alors un « mécanisme réactionnel » traduisant à l'échelle particulière les chocs inélastiques entre molécules, conduisant des espèces apportées aux espèces formées. Ce que l'on appelle couramment « le chemin réactionnel » est l'ensemble des minima locaux énergétiques sur la surface (ou l'hypersurface, dans le cas général) d'énergie potentielle, et le « profil énergétique » est la représentation de l'évolution de l'énergie potentielle de deux (ou trois) particules qui interagissent en fonction d'une « coordonnée réactionnelle », grandeur complexe à définir, fonction des positions relatives des différents atomes constitutifs du système étudié.

Par exemple, pour la réaction chimique traduisant la dissociation de la molécule A_2 en deux espèces A (d'équation – macroscopique – $A_2 = 2 A$), la coordonnée réactionnelle (CR) est simplement la distance entre les deux entités A.

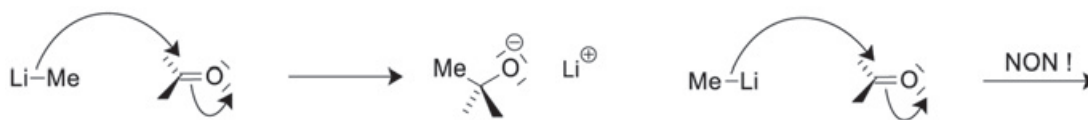


Figure 1 - Représentation graphique de l'addition du nucléophile méthyle sur l'atome de carbone : à faire, et à ne pas faire !

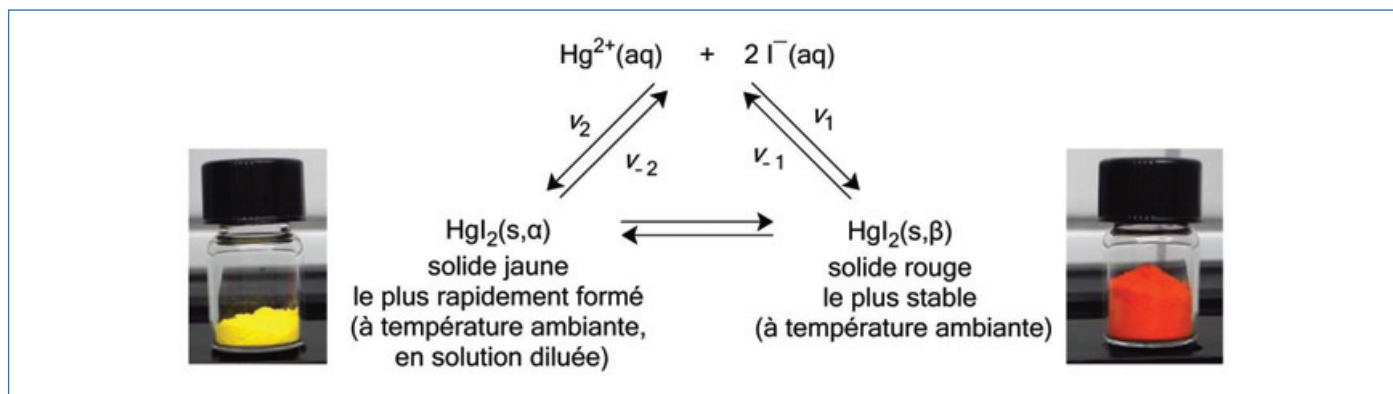


Figure 2 - Contrôles cinétique et thermodynamique : précipitation de l'iodure de mercure(II). (Flacons : https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Photographs_by_Wilco_Oelen;CC-BY-SA-3.0).

Il n'est pas inutile d'insister sur le fait que E_p est l'énergie du système dans lequel les noyaux sont aussi immobiles pour chaque valeur de la CR, ce qui revient à dire que l'énergie cinétique n'est pas prise en compte ici. On obtient alors la courbe classique d'Eyring-Polanyi qui fait apparaître un unique maximum local (pour un acte élémentaire) appelé « point de selle » (« saddle point » chez nos amis anglo-saxons) et communément désigné comme « état de transition ». Ajoutons que cette courbe en deux dimensions (CR/E_p) n'est la plupart du temps qu'une représentation simplifiée d'une courbe en au moins trois dimensions [3].

Lorsque deux espèces chimiques différentes sont produites en quantités différentes à partir d'un même jeu d'espèces chimiques apportées, la première question à se poser pour rationaliser cette observation est de se demander sous quel type de contrôle – cinétique ou thermodynamique – se fait l'évolution du système. Rappelons que, lorsque ce sont les vitesses de formation des produits qui gouvernent leurs proportions, il s'agit d'un contrôle cinétique (le rapport des quantités de produits formés est égal au rapport de leurs vitesses de formation) ; en revanche, lorsque c'est leur stabilité relative qui gouverne leurs proportions, il s'agit d'un contrôle thermodynamique (le rapport des quantités de produits formés est égal au rapport des constantes thermodynamiques d'équilibre des réactions qui conduisent des espèces apportées aux produits formés). Ajoutons que l'établissement d'une situation de contrôle thermodynamique présuppose que l'équilibre thermodynamique est réellement établi entre les produits formés, ce qui nécessite, pour être affirmé, une vérification expérimentale. Enfin, la nature cinétique ou thermodynamique du contrôle n'est pas toujours uniquement déterminée par la nature des espèces (donc par les réactions chimiques mises en jeu), mais aussi par les conditions expérimentales imposées par le chimiste.

Une expérience classique illustre ces notions de contrôles cinétique et thermodynamique [4]. Lorsque sont mélangées deux solutions aqueuses, respectivement de nitrate de mercure(II) et d'iodure de potassium (en proportions molaires 1/2), il se forme de l'iodure de mercure(II) solide. Les observations sont les suivantes :

- lorsque l'expérience est réalisée à température ambiante, avec des solutions relativement concentrées, un solide rouge apparaît instantanément : il s'agit de la variété allotropique tétragonale de l'iodure de mercure(II) – forme dite $\text{HgI}_2(\beta)$;
- toujours à température ambiante, lorsque l'expérience est réalisée avec des solutions diluées, on observe la formation

immédiate d'un solide jaune – la variété allotropique rhomboédrique de l'iodure de mercure(II) notée $\text{HgI}_2(\alpha)$ – qui, rapidement, se transforme en la forme rouge $\text{HgI}_2(\beta)$, plus stable dans ces conditions opératoires.

Par ailleurs, lorsque le solide rouge est chauffé au-delà de 126 °C (400 K), on observe sa transformation progressive en solide jaune, plus stable dans ces conditions de température. Enfin, si la température est ramenée à la valeur ambiante, le solide jaune se retransforme totalement en solide rouge : la transformation chimique, modélisée par l'unique réaction d'équation $(\alpha) = (\beta)$, est donc parfaitement renversable et l'équilibre entre les deux solides peut donc s'établir (figure 2).

Toutes ces observations permettent de dire que :

- à température ambiante, le produit le plus stable est le solide rouge (β) ;
 - toujours à température ambiante, le produit le plus vite formé (du moins en solutions diluées) est le solide jaune (α).
- La vitesse v_1 est plus faible que la vitesse v_2 mais la constante thermodynamique d'équilibre K_2 pour la réaction de précipitation de $\text{HgI}_2(\alpha)$ est plus faible que la constante K_1 pour la formation de $\text{HgI}_2(\beta)$.

On lit alors assez souvent que le solide jaune (α) est le « produit cinétique » alors que le solide rouge, plus stable à température ambiante, est le « produit thermodynamique ». Mais ces expressions sont trompeuses puisque, à température plus élevée, le solide jaune est à la fois le plus stable et, sans doute, le plus vite formé ! On préférera donc dire que le solide jaune, à température ambiante, est le produit majoritaire sous contrôle cinétique de l'évolution, alors que le solide rouge, le plus stable à température ambiante, est le produit majoritaire sous contrôle thermodynamique de l'évolution.

Remarque : du fait de la grande toxicité des sels de mercure, il n'est pas conseillé de reproduire cette expérience de cours. Heureusement, des vidéos sont consultables sur Internet [5]. Une manipulation quantitative consiste à faire agir le semicarbazide sur la cyclohexanone d'une part et sur le furfural d'autre part [6] (figure 3).

La semicarbazone obtenue à partir de la cyclohexanone possède, après purification, une température de fusion égale à 171 °C, tandis que celle issue du furfural fond à 203 °C. Si on effectue l'expérience à chaud à partir d'un mélange de cyclohexanone et de furfural, on obtient un solide qui fond vers 200 °C. Si la même expérience est réalisée à température ambiante, on obtient un produit qui fond vers 170 °C. Enfin, on observe que, du moins à chaud, la formation de la semicarbazone est renversable puisque l'hydrolyse de la semicarbazone conduit au semicarbazide et au composé carbonylé.

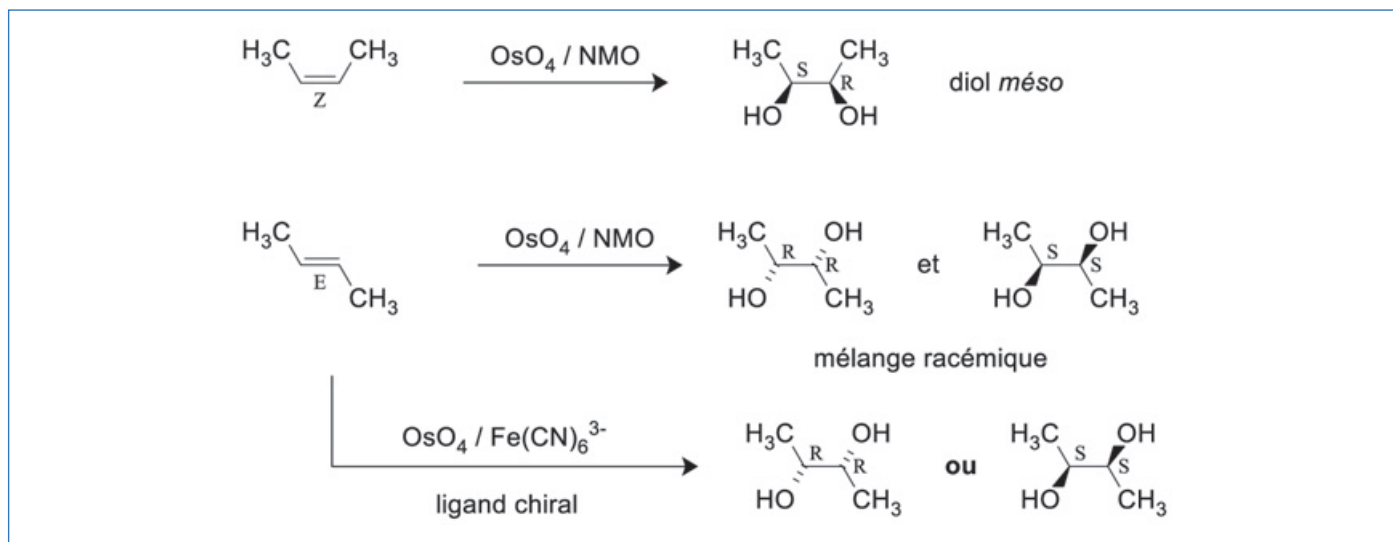


Figure 5 - La dihydroxylation des alcènes : une transformation stéréospécifique. (NMO : oxyde de N-méthylmorpholine).

mesures de pouvoir rotatoire permettent, dans les cas simples, de mettre en évidence les idées sous-jacentes, aujourd'hui ce sont les méthodes chromatographiques d'analyse ou la RMN en présence d'agents chiraux qui sont les plus efficaces.

Rappelons qu'une transformation est dite stéréosélective si elle conduit à la formation préférentielle d'un des stéréoisomères envisageables pour le produit formé. On précise selon les cas s'il s'agit d'une énantiosélectivité ou d'une diastéréosélectivité.

La stéréospécificité est un concept plus délicat à aborder. Une transformation est dite stéréospécifique si des réactifs ne différant que par leur configuration sont convertis en produits stéréochimiquement différents.

Il en est ainsi pour la réaction d'hydroxylation présentée figure 5 : la correspondance biunivoque suivante est obtenue et elle est simplement démontrée par l'obtention d'un composé *méso* d'une part et d'un mélange racémique dédoublable d'autre part [10]. Il est intéressant de remarquer que l'ajout d'un ligand chiral rend la réaction énantiosélective [11]!

Remarque : une idée qui remet en cause les définitions classiques pourtant fondamentales dans un enseignement pour débutants. En effet, le concept développé en physique de la non-conservation de la parité dans l'interaction faible montre qu'il existe une différence d'énergie – certes extrêmement faible, le rapport entre les valeurs de l'énergie de violation de la parité et l'énergie électronique de la molécule étant de l'ordre de 10^{-13} ! – entre deux systèmes images l'un de l'autre dans un miroir. Ainsi, dans le cas de l'étude de la molécule HCCIFBr par spectroscopie à très haute résolution de la vibration des liaisons C-F dans la molécule, des chercheurs ont pu mettre en évidence une différence de l'ordre de 13 Hz entre les modes de vibration des deux molécules énantiomères. Dans d'autres cas, c'est la spectroscopie Mössbauer ou le dichroïsme circulaire qui ont permis de détecter de tels effets [10].

Acides et bases de Lewis

La notion d'acido-basicité de Lewis est très fréquemment utilisée dans les mécanismes réactionnels. L'assistance électrophile d'acides de Lewis est souvent exploitée dans de nombreuses synthèses. Si l'échelle des pK_a mesure bien la

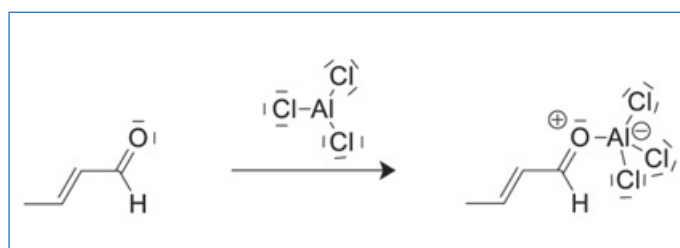


Figure 6 - Formation d'un complexe entre un acide et une base de Lewis.

force des acides de Brønsted, il est plus difficile d'établir un classement des acides de Lewis puisque leur force dépend souvent du type de base de Lewis qui leur est opposée. Dès 1990, il a ainsi été montré que le crotonaldéhyde (but-2-éнал) donnait des complexes stables avec notamment le trichlorure d'aluminium et les études tant théoriques qu'expérimentales de la force de la liaison créée entre l'atome porteur de la lacune et l'atome d'oxygène du groupe carbonyle, ont permis d'établir un tel classement [12] (figure 6).

Des calculs théoriques couplés aux mesures expérimentales ont permis d'obtenir les résultats suivants concernant l'enthalpie standard de réaction :

- avec AlCl_3 , la réaction est très exothermique (environ 100 kJ/mol) ;
- avec BF_3 , elle est faiblement exothermique (environ 20 kJ/mol) ;
- enfin pour SnCl_4 , la réaction est nettement endothermique (un peu plus de 40 kJ/mol).

Par ailleurs, en RMN du proton, on observe que les valeurs du déplacement chimique du proton porté par l'atome de carbone C3 varient dans le même ordre. Ces résultats permettent d'établir un classement de la force des acides de Lewis suivant l'ordre indiqué, vis-à-vis du crotonaldéhyde [12].

Basicité et nucléophilie

Les notions de basicité et de nucléophilie conduisent souvent à des confusions. La basicité est une notion thermodynamique, caractérisée par la constante d'acidité du couple correspondant, reliée à l'enthalpie libre standard d'une réaction acidobasique, alors que la nucléophilie est une notion cinétique caractérisée par la constante k de vitesse

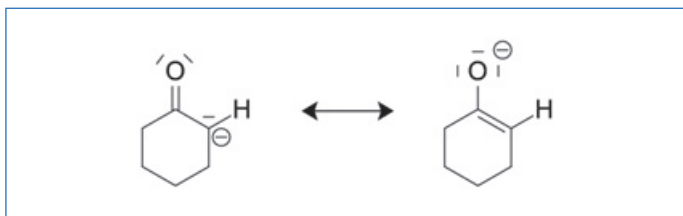


Figure 7 - Formules mésomères de l'énolate de la cyclohexanone.

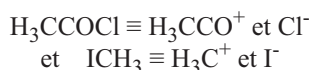
reliée à l'énergie d'activation d'une réaction avec un acide de Lewis de référence [13].

Les bases et les acides sont souvent classés selon les critères de Pearson qui permettent de distinguer les bases dures (espèces fortement chargées et de petite taille) des bases molles (espèces peu chargées et volumineuses) – il en est de même pour les acides. Les méthodes qualitatives de calcul quantique (par exemple le théorème de Fukui) ont permis de montrer que les interactions entre deux molécules peuvent schématiquement se réduire à une interaction électrostatique et une interaction orbitaire, limitée à celle de leurs orbitales frontalières : si l'écart énergétique entre ces dernières est suffisamment faible, l'évolution est dite sous contrôle orbitalaire, alors que si cet écart devient trop important, l'évolution est dite sous contrôle de charge. Dans une réaction entre un électrophile et un nucléophile, le premier interagit alors par son orbitale moléculaire vacante la plus basse (BV) et le second par son orbitale moléculaire occupée la plus haute (HO) [9, 14]. Prenons l'exemple classique de la réactivité d'un anion énolate, typiquement celui de la cyclohexanone. L'expérience montre que cette espèce dispose d'une réactivité basique et nucléophile ambivalente par aussi bien l'atome d'oxygène que l'atome de carbone, ce qu'illustre aisément l'écriture usuelle de formules mésomères (figure 7).

La régiosélectivité de la transformation dépend de l'électrophile opposé à l'énolate : ainsi l'alkylation par l'iodométhane conduit-elle à un mélange de produits mono- et polyméthylés sur l'atome de carbone en position α du groupe carbonyle (C-alkylation), alors que la silylation par le chlorotriméthylsilane fournit l'éther d'énol silylé (O-silylation). On explique alors (très schématiquement) aux étudiants de premier cycle universitaire que l'alkylation est contrôlée par des effets orbitaires (la HO de l'énolate est essentiellement développée sur l'atome de carbone) alors que la silylation est contrôlée par des effets électrostatiques (l'essentiel de la charge négative est porté par l'atome d'oxygène) [15].

Bien entendu, ce n'est qu'une première approche et les phénomènes sont évidemment plus complexes à analyser, puisque des effets thermodynamiques peuvent intervenir (la forte valeur de l'énergie de la liaison Si-O contribue à la régiosélectivité) et que cette dernière est aussi fortement dépendante du solvant et du cation associé !

Toute molécule chargée ou non est peut-être considérée comme un complexe entre un acide et une base de Lewis. Il en est ainsi, schématiquement, du chlorure d'éthanoyle et de l'iodométhane :



Ainsi l'anion thiocyanate SCN^- donne-t-il une acylation par son pôle azote alors que l'iodométhane donne une alkylation par son pôle soufre. En toute première approximation, l'interprétation réside dans le fait que l'atome de carbone du groupe acyle est un site acide dur, qui réagit préférentiellement avec

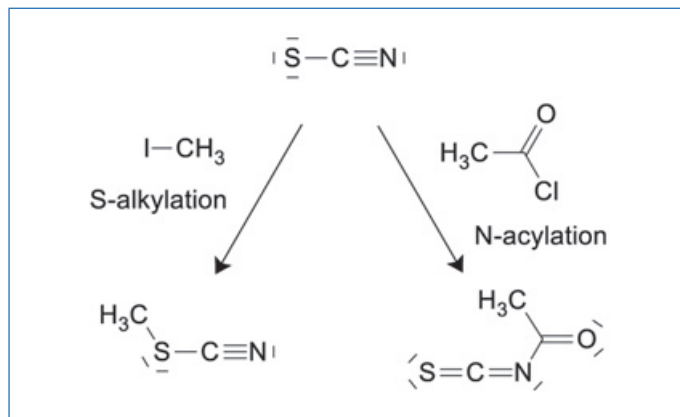


Figure 8 - Caractère ambivalente de l'ion thiocyanate.

le site azoté du nucléophile, le plus dur des deux pôles nucléophiles, alors que l'atome de carbone du groupe méthyle est un site acide plutôt mou et réagit par conséquent avec le site soufré, le plus mou des deux pôles [14] (figure 8).

Il faut souvent insister auprès des étudiants sur le fait qu'il n'y a pas de relation entre les énergies des orbitales vacantes – très dépendantes du mode de calcul qui y conduit – et une grandeur observable : on peut quand même affirmer que l'énergie de la BV est, en toute première approximation, une fonction affine de l'affinité électronique de l'espèce et que l'énergie de la HO est un bon indice de l'électronégativité d'un réactif [3b].

Mais attention, conformément au postulat de Hammond, le raisonnement orbitalaire précédent ne s'applique rigoureusement qu'aux réactions exothermiques où l'état de transition est précoce et donc proche des réactifs ! En effet, dans les réactions endothermiques, l'état de transition est tardif et proche des produits obtenus [15]. Ceci doit être toujours rappelé aux étudiants débutants...

Effet isotopique

L'effet isotopique permet parfois de mettre en évidence l'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme réactionnel, notamment lorsque celui-ci fait intervenir dans une des étapes la rupture d'une liaison C-H. On observe un effet isotopique lorsque la substitution d'un atome par un de ses isotopes entraîne une modification de la cinétique réactionnelle. L'effet est maximal lorsqu'un atome d'hydrogène est remplacé par un atome de deutérium puisque, schématiquement, c'est la différence des fréquences de vibration d'une liaison C-H par rapport à une liaison C-D qui influe sur la vitesse de la coupure de la liaison.

Par exemple, le mécanisme de la substitution électrophile aromatique a été validé entre autres par effet isotopique. Pour la nitration du benzène, deux mécanismes ont été proposés : l'un en une seule étape avec rupture de la liaison C-H et formation synchrone de la liaison C-N, qui conservait l'aromaticité du noyau benzénique ; l'autre en deux étapes avec d'abord la formation de la liaison C-N suivie de la rupture de la liaison C-H comme le montre la figure 9 [16].

Les mesures cinétiques ont montré que les deux constantes de vitesse de nitration du benzène et du benzène deutéré sont identiques, ce qui indique que la liaison C-H ne se casse pas dans l'étape cinétiquement déterminante. Il est donc possible d'éliminer le premier mécanisme en une seule étape concertée.

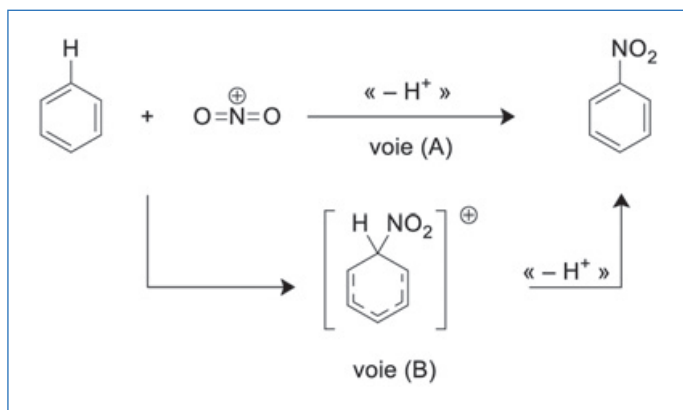


Figure 9 - Nitration du benzène.

Calculs quantiques (DFT)

Le développement des méthodes de calcul quantique au cours des trente dernières années a permis de revenir sur le concept de l'état de transition dont la structure a été calculée dans de nombreuses situations. La présentation des modèles de description du mécanisme réactionnel, évidemment simplifiés au niveau du premier cycle universitaire, est ainsi validée par la présentation de chemins réactionnels calculés point par point, faisant apparaître les états de transition et d'éventuels intermédiaires.

Il est important de rappeler alors que deux méthodes existent en chimie quantique :

- obtenir une solution approchée de la fonction d'onde $\psi(x,y,z)$ de chaque électron du système : c'est une méthode assez précise mais qui ne s'applique qu'aux petits systèmes et qui ne peut donc pas être appliquée en catalyse hétérogène ;
- en utilisant la fonctionnelle de densité (DFT) : on utilise ici non plus la fonction d'onde, mais la densité électronique $\rho(r)$ qui est une fonction plus simple dépendant uniquement des trois coordonnées x, y et z .

Cette seconde méthode est moins précise que la méthode de la fonction d'onde ψ mais elle permet d'aborder des systèmes de taille assez grande, de l'ordre de 1 000 atomes : c'est la méthode de choix pour l'étude de la réactivité catalytique, et notamment en catalyse hétérogène. Le calcul fournit alors l'énergie électronique totale pour chaque géométrie du système considéré, ce qui permet de suivre l'énergie du système tout au long du chemin de la réaction chimique.

Réactions de Diels-Alder et influence de la pression

Un aspect, moins souvent abordé, est l'influence de la pression sur la cinétique des transformations, donc sur leur sélectivité si l'évolution du système est sous contrôle cinétique. Par exemple, considérons à nouveau la cycloaddition de Diels-Alder, dans les conditions décrites sur la *figure 10*, qui met en jeu le thiophène et l'anhydride maléique [17] : une augmentation de pression favorise de façon spectaculaire la transformation.

En utilisant la « théorie de l'état de transition » formulée dans les années 1930 par Polanyi et Eyring, il est possible de montrer que la constante de vitesse d'un acte élémentaire bimoléculaire se met sous la forme :

$$k(T) = \frac{k_B T}{hc^\circ} \exp \frac{-\Delta^\ddagger G}{RT}$$

où la grandeur $\Delta^\ddagger G$ est l'enthalpie libre molaire d'activation, k_B la constante de Boltzmann et h la constante de Planck.

Tout comme en thermodynamique où la dérivée partielle par rapport à la pression de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est égale au volume molaire de réaction $\Delta_r V$, la dérivée partielle de l'enthalpie libre molaire d'activation par rapport à la pression est égale au volume molaire d'activation $\Delta^\ddagger V$, différence entre le volume molaire partiel de l'état de transition et la somme des volumes molaires partiels des espèces qui y conduisent. Pour simplifier, cette grandeur est simplement assimilée à la différence des volumes molaires correspondants.

En étudiant l'influence de la pression sur la constante de vitesse de la réaction, il est possible d'accéder à la valeur de ce volume molaire d'activation. Dans le cas d'un acte élémentaire bimoléculaire comme la cycloaddition de Diels-Alder, on imagine assez facilement que le volume molaire de l'état de transition est inférieur à celui des réactifs qui y conduisent et que, par conséquent, le volume molaire d'activation est négatif, ce que confirme l'expérience (les valeurs usuelles sont de l'ordre de -30 à -40 mL/mol pour une réaction de Diels-Alder) [18b].

Par conséquent, une augmentation de pression se traduit bien par une augmentation de la vitesse de la cycloaddition de Diels-Alder. Mieux encore, la valeur numérique observée renforce l'idée que le mécanisme est concerté, comme presque universellement admis, et que la création des deux liaisons entre les deux molécules est pratiquement synchrone. Enfin, il est à noter que la différence des valeurs des volumes molaires d'activation dans le cas des approches *endo* et *exo* est relativement faible, de l'ordre de 1 à 3 mL/mol [18a].

Catalyse hétérogène

Pour attirer l'attention des étudiants, il n'est pas inintéressant de choisir des exemples de réactions de grand intérêt industriel, comme l'hydrogénation du buta-1,3-diène en but-1-ène. En effet, même si c'est le platine qui est le catalyseur classique utilisé dans ce type de réactions, il est essentiel de trouver le bon catalyseur qui permet de réaliser uniquement la monohydrogénation du substrat, conduisant au butène sans obtenir du butane ! Des calculs de DFT indiquent alors que le chemin réactionnel le plus favorable met en jeu la fixation du premier atome d'hydrogène sur l'atome n° 1 et l'évolution la plus favorable conduit alors au but-1-ène et non au but-2-ène. Si on réalise l'étude sur un alliage Pt-Sn, le profil est beaucoup plus complexe mais cette fois on n'obtient que le but-1-ène. Les expériences confirment cette prédiction ! [19].

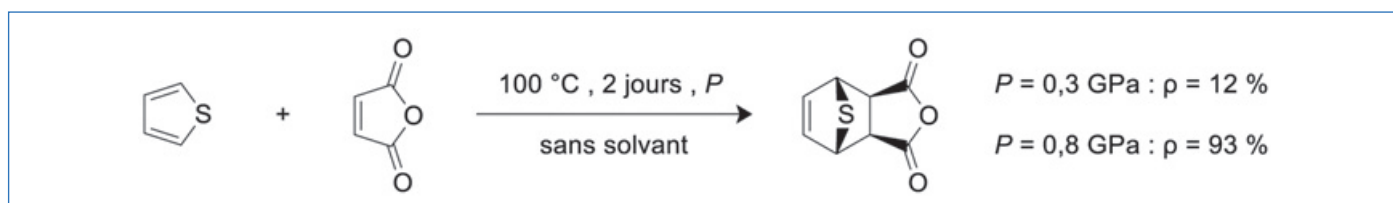


Figure 10 - Influence de la pression sur une réaction de Diels-Alder.

Il en est de même pour la caractérisation des sites acides sur des zéolithes, cruciale pour une compréhension de la production industrielle du 5-HMF (5-hydroxyméthylfurfural) utilisé pour la production d'un biocarburant. Ce sont alors des mesures par calorimétrie différentielle qui confirment les résultats théoriques, ce qui montre au passage l'intérêt de la calorimétrie pour des études cinétiques... [20].

Enseignement et recherche : une belle osmose

Cet article montre par quelques exemples les erreurs que l'on peut commettre avec des interprétations hâtives si on ne prend pas le temps de vérifier auparavant les hypothèses des modélisations mises en œuvre.

Il faut toujours rappeler que si les flèches évoquées au début de l'article restent une écriture propre à la chimie pour expliquer le chemin réactionnel, il ne s'agit que d'un modèle du mécanisme de la réaction, ce dernier résultant des avancées conjointes des mesures de cinétique et des calculs. Les résultats de la recherche fondamentale alimentent en permanence notre enseignement.

Les colloques annuels « De la recherche à l'enseignement » organisés par la Société Chimique de France (SCF) depuis plus de dix ans [21], tout comme le détachement des professeurs de lycée, en particulier dans les classes de CPGE, dans des laboratoires de recherche fondamentale ou appliquée dans l'industrie sont des actions à poursuivre et à encourager : ceci permet de réaliser une belle osmose (dans les deux sens !) entre la recherche et l'enseignement [22].

J'ai toujours essayé, que ce soit au sein de la SCF (notamment au Comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*), de l'UdPPC (Union des Professeurs de Physique et de Chimie), de l'UPS (Union des Professeurs de classes préparatoires Scientifiques), de la Fondation de la Maison de la Chimie (via le groupe Mediachimie) ou de la DGLF (Délégation d'enrichissement de la langue française, groupe Chimie et matériaux), de tisser le maximum de liens entre la recherche et l'enseignement.

L'auteur remercie Julien Lalande pour ses discussions franches et fructueuses et son aide à la réalisation des figures, ainsi que la Division SCF Enseignement-Formation pour l'attribution de son prix.

[1] M. Julia, *Mécanismes électroniques en chimie organique*, Gauthier-Villars, 1965 ; P. Sykes, *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, Longman, 1961.

[2] X. Bataille, J.-P. Foulon, Les flèches ont-elles du sens ? Quelques réflexions sur l'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique, *L'Act. Chim.*, 2016, 404, p. 34-37.

[3] a) M.F. Ruasse, Approches expérimentales quantitatives de la réactivité de systèmes organiques complexes, *L'Act. Chim.*, 1988, p. 215-232 ; b) P. Chaquin, J. Volatron, *Chimie organique : une approche orbitale*, De Boeck Supérieur, 2015.

[4] I.J. McNaught, Thermodynamic versus kinetic control: a lecture demonstration, *J. Chem. Educ.*, 1978, 55(11), 722.

[5] https://woelen.homescience.net/science/chem/exps/hgi2_thermochrome/index.html (consulté en avril 2023).

[6] G.K. Helmkamp, H.W. Johnson, *Selected Experiments in Organic Chemistry*, Freeman, 1968.

[7] A. Svatos *et al.*, An experimental and theoretical study of stereoselectivity of furan-maleic anhydride and furan-maleimide Diels-Alder reactions, *J. Org. Chem.*, 2005, 70, p. 6295-6302.

[8] G. Hammond, A correlation of reaction rates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, p. 334-338.

[9] K. Fukui, The rôle of frontier orbitals in chemical reactions, Conférence Nobel, www.nobelprize.org/uploads/2018/06/fukui-lecture.pdf (consulté en mai 2023).

[10] A. Collet, J. Crassous, J.P. Dutasta, L. Guy, *Molécules chirales*, CNRS Editions/EDP Sciences, 2006.

[11] K.B. Sharpless *et al.*, Asymmetric dihydroxylation via ligand-accelerated catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110(6), p. 1968-70.

[12] P. Laszlo *et al.*, Determination of the acidity of Lewis acids, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, p. 8750-54.

[13] C.G. Swain, C.B. Scott, Quantitative correlation of relative rates. Comparison of hydroxide ion with other nucleophilic reagents toward alkyl halides, esters, epoxides and acyl halides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, p. 141-147.

[14] G. Klopman, Chemical reactivity and the concept of charge- and frontier-controlled reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90(2), p. 223-234.

[15] T.A. Nguyen, *Orbitales frontières. Manuel pratique*, CNRS Éditions, 1995.

[16] J.B. Baudin, <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-organique/synthese-et-retrosynthese/l-effet-isotopique-cinetique> (consulté en mai 2023).

[17] K. Kumamoto, I. Fukada, H. Kotsuki, Diels-Alder reaction of thiophene: dramatic effects of high-pressure/solvent-free conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, p. 2015-17.

[18] a) I. Chataigner, J. Maddaluno, Synthèse organique sous haute pression, *Techniques de l'Ingénieur*, 2018, CHV 1610v2 ; b) J.R. McCabe, C.A. Eckert, The role of high-pressure kinetics in studies of the transition States of Diels-Alder reactions, *Acc. Chem. Res.*, 1974, 7(8), p. 251-257.

[19] P. Sautet, Conférence SCF « De la recherche à l'enseignement », 2012 ; b) P. Sautet, La chimie théorique : une méthode clé pour une chimie durable, *L'Act. Chim.*, 2014, 382-383, p. 78-82.

[20] A. Auroux *et al.*, La calorimétrie des procédés et de la sécurité, *L'Act. Chim.*, 2019, 441, p. 28-30.

[21] Le 12^e Colloque « De la recherche à l'enseignement » aura lieu le 9 septembre 2023 à l'Institut Pierre-Gilles de Gennes (<https://urlz.fr/UKI>).

[22] M. Terrien, J. Fournier, Contribution de deux manuels d'enseignement à la construction de la science chimique, *L'Act. Chim.*, 2000, 241, p. 33-39.

Jean-Pierre FOULON,
Professeur de chimie en CPGE (retraité).

**Jean-Pierre FOULON a reçu en 2019 le
prix de la Division SCF Enseignement-
Formation.**

* jpfoulon@wanadoo.fr



CAP'VR, un projet collaboratif pour développer des travaux pratiques immersifs

Résumé L'utilisation de nouvelles technologies immersives révolutionne notre manière d'enseigner et elles deviennent de véritables outils, en s'inscrivant durablement dans le paysage numérique, et notamment dans la formation continue dont le Cnam est un acteur majeur dans le périmètre de l'enseignement supérieur. CAP'VR (« Chimie Agro Pharma Virtual Reality ») est un projet fédératif qui repose sur la dynamique et la synergie entre des enseignants-chercheurs, ingénieurs techniciens pédagogiques, et des partenaires du monde socioéconomique, tels que Mimbus et le pôle de compétences France Immersive Learning lab. CAP'VR a permis le développement d'un laboratoire virtuel, de modules immersifs de sécurité et de manipulations courantes montrant ainsi l'accessibilité à ces outils dans l'enseignement supérieur. Les modules immersifs en réalité virtuelle sont actuellement déployés en Ile-de-France et plus d'une centaine de personnes ont d'ores et déjà pu découvrir ce projet dans le cadre de différents salons IT. Cet article décrit comment le collectif CAP'VR a vu le jour, le développement des modules immersifs, et présente un exemple de séquence pédagogique.

Mots-clés Industries chimiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, innovation pédagogique, réalité virtuelle, travaux pratiques immersifs.

Abstract CAP'VR, a collaborative project to develop immersive practical work

The use of new immersive technologies is revolutionizing our way of teaching. As a result, teaching practices are changing for good to integrate these technological tools, especially in continuous vocational education and training and adult learning of which le Cnam is a major player in higher education landscape. CAP'VR (« Chimie Agro Pharma Virtual Reality ») has enabled the development of a virtual laboratory, immersive safety modules and common manipulations, thus showing the accessibility of these tools in higher education. CAP'VR is a federative project based on the dynamism and synergy between professors-researchers, pedagogical engineers and technicians and socio-economical partners, Mimbus and the task force of France Immersive Learning lab. Immersive modules in virtual reality are currently spread out in Ile-de-France territory and around a hundred people already discovered this project attending IT exhibitions. This article presents how the CAP'VR team was born, the development of the different immersive modules, and gives an example of a teaching sequence developed in the project.

Keywords Chemical, pharmaceutical, food industries, virtual reality, educational innovation, immersive practical work.

Contexte du projet pédagogique CAP'VR

Les usages pédagogiques du numérique sont intégrés dans les pratiques d'enseignement du Conservatoire national des arts et métiers (Cnam) depuis une trentaine d'années, et cette solide expérience a conduit un collectif d'enseignants-chercheurs à innover dans le domaine de la réalité virtuelle et à créer en deux ans le jumeau numérique d'un laboratoire de travaux pratiques dédié aux enseignements de la chimie, de l'agroalimentaire ou du génie des procédés : le projet CAP'VR (« Chimie Agro Pharma Virtual Reality »). Il ne s'agit évidemment pas d'un substitut aux enseignements pratiques, mais d'un complément pédagogique permettant aux apprenants de s'initier à différentes pratiques de laboratoire en toute sécurité, avant de les mettre en œuvre en travaux pratiques réels. Il peut également être utilisé en mode évaluation en mettant les apprenants dans un environnement de laboratoire, ce qui permet à l'enseignant d'apprécier le comportement (choix de matériel ou actions à réaliser) lors d'une manipulation ou face à une situation de danger. De surcroît, les analyses récentes parues dans la littérature montrent que des usages de nouvelles technologies immersives dans l'enseignement supérieur ont un effet positif sur la qualité de l'apprentissage, notamment en agissant sur l'attitude des apprenants [1-2].

Plusieurs raisons ont motivé la mise en place de CAP'VR. Tout d'abord, les enseignements au Cnam s'adressent à un public hétérogène. En effet, les apprenants qui s'inscrivent au Cnam à des unités d'enseignement ou des cursus diplômants sont majoritairement des adultes insérés dans la vie professionnelle. Ils aspirent à évoluer dans leurs métiers et qualifications ou visent une reconversion professionnelle. Les enseignants sont ainsi face à une diversité de niveaux, de compétences et de connaissances qui les oblige à adapter leurs enseignements et à individualiser les parcours d'apprentissage. En outre, le temps dévolu aux travaux pratiques est contraint, par la réduction des heures dédiées dans les cursus, et oblige à saisir toutes les opportunités. Ainsi, ce projet a reçu des soutiens humains et financiers pour mettre à profit de nouveaux outils afin d'améliorer la diffusion et l'impact de nos enseignements grâce à l'utilisation de contenus immersifs, de rendre accessibles nos enseignements pratiques au plus grand nombre, à différentes échelles (du laboratoire à l'industrie) et d'initier les apprenants du Cnam aux gestes professionnels et à la maîtrise des appareillages en toute sécurité et à moindre coût. À la suite d'un travail collaboratif entre enseignants-chercheurs, ingénieurs pédagogiques, techniciens et développeurs, les premiers enseignements pratiques dans un environnement virtuel ont débuté à l'automne 2021.

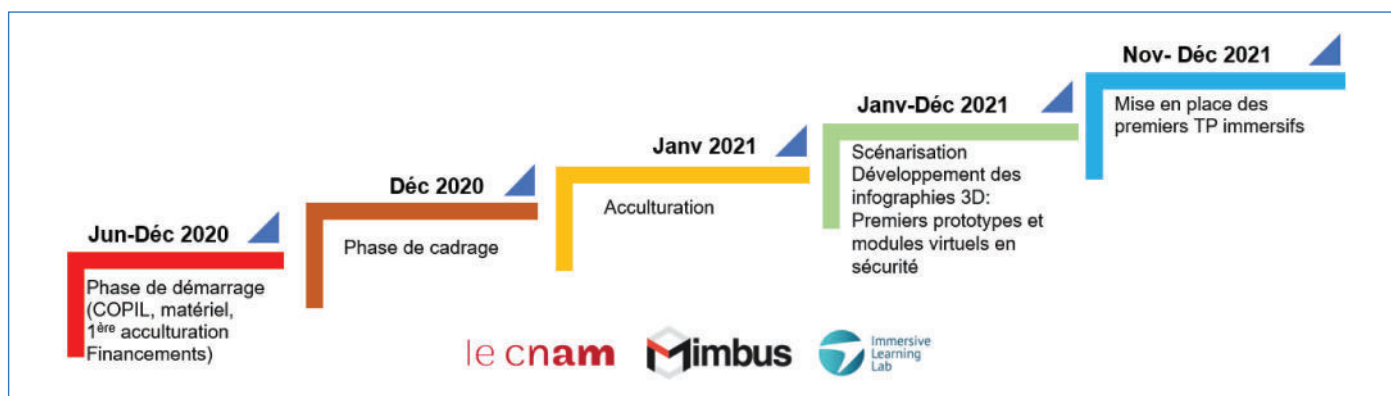


Figure 1 - Temporalité du montage du projet collaboratif CAP'VR.

Les premiers scénarios immersifs développés dans le cadre du projet CAP'VR ont concerné la sécurité au laboratoire. Depuis, ce sont cinq nouveaux scénarios qui permettent aux apprenants de s'entraîner à réaliser des expériences courantes en laboratoire. L'objectif étant de les familiariser avec les pratiques de base (exemples : peser avec balance de précision, réaliser une extraction liquide-liquide ou un montage à reflux...) afin qu'ils soient déjà à l'aise avec l'environnement et le matériel au moment d'intégrer le laboratoire réel. Nous illustrons dans cet article notre expérience dans la mise en place du projet pédagogique CAP'VR. Nous présenterons tout d'abord la construction du collectif et son organisation et comment les modules immersifs développés à ce jour ont été réalisés. Puis nous décrirons l'espace virtuel créé et les différents modules immersifs construits. Nous donnerons un exemple de séquence d'apprentissage afin d'illustrer l'exploitation pédagogique des modules immersifs dans le cadre de la formation d'ingénieurs par alternance « Matériaux polymères ». Enfin, nous exposerons les points de vigilance à prendre en considération dans la mise en place d'un tel projet collaboratif.

Montage du projet et organisation du collectif

Un collectif de douze enseignants-chercheurs issus de six spécialités différentes dans les métiers des industries chimiques, pharmaceutiques et agroalimentaires (chimie générale, chimie organique et formulation, analyse chimique et bioanalyse, biochimie et agroalimentaire, chimie des matériaux et génie des procédés) s'organise en 2019 pour former CAP'VR qui remporte alors un premier appel à projet interne au Cnam.

Pour nourrir nos desseins, nous avons bénéficié de séances d'acculturation à la réalité virtuelle (VR : « virtual reality ») du pôle de compétences France Immersive Learning lab et du prêt de casques VR par la Direction des usages du numérique du Cnam (DN1). Comprendre ce que peuvent apporter les technologies immersives pour l'enseignement était crucial pour mieux cadrer nos objectifs et définir nos attendus d'apprentissage. Pour mettre en œuvre nos idées, la DN1 nous a mis en relation avec une entreprise spécialisée dans le développement de simulations en réalité virtuelle (Mimbus). Une première phase de cadrage en décembre 2020 a permis un premier contact entre les enseignants-chercheurs et les développeurs. Cette étape de dialogue a permis de fixer le cadre du projet et les intentions pédagogiques. Ces échanges nous ont conduits au développement des premiers modules de sécurité en laboratoire (figure 1).

Depuis lors, ce collectif s'est agrandi pour accueillir de nouveaux enseignants, des techniciens de laboratoire, des ingénieurs pédagogiques, des développeurs, des apprentis ainsi que des stagiaires. Pour assurer la coordination et l'implication de tous, un comité de pilotage est constitué de toutes les expertises métiers qu'implique un tel projet : enseignant-chercheur, chef de projet ingénierie pédagogique et modélisateur VR. Ce comité prépare les réunions bimensuelles lors desquelles s'affinent les choix et se prennent collégialement les décisions quant à la réalisation des différentes tâches du projet. Par la suite, les mécanismes de coopération étant mis en place et le cadre du projet bien délimité, un enseignant assure cette mission de coordination en étroite coopération avec un chef de projet de la DN1.

Les perspectives offertes par les technologies immersives sont si riches que nous avons su trouver les financements nécessaires au développement du projet CAP'VR en remportant par exemple les trophées franciliens de l'innovation numérique en 2020 [3], puis en intégrant le projet ANR JENII [4] fin 2021.

Un langage commun et une intelligence collective entre les différents experts

La construction des modules immersifs a nécessité un travail de réflexion, de discussion et de rédaction collectif pour mettre en place un langage commun entre les différents acteurs et définir précisément les objectifs communs, à savoir ce qui est à la fois souhaitable pédagogiquement et réalisable en termes de développement.

Si on devait définir le concept d'intelligence collective dans une organisation ou un projet, cette définition tournerait autour de plusieurs concepts : une perception de l'ensemble par chacun, une identité partagée avec le sentiment d'appartenance à un groupe, un contrat social, des objectifs communs, une économie de la gratuité avec l'idée de partage des informations dans le groupe, les informations circulant entre tous les membres, une organisation apprenante [5]. C'est ce pari que CAP'VR s'est efforcé de relever tout au long du projet dans son équipe pluridisciplinaire. Que chacun dans le groupe puisse avoir accès au même niveau d'information et, quelle que soit sa fonction, qu'il ait une voix qui compte dans les discussions, l'idée étant de transcender les silos entre les équipes pédagogiques en place et de décloisonner la circulation des informations entre chacun.

Outre la pluridisciplinarité liée aux différentes spécialités scientifiques impliquées dans le projet, CAP'VR a été l'occasion de faire vivre la pluridisciplinarité de trois types d'acteurs : les équipes pédagogiques (enseignants-chercheurs, ingénieurs

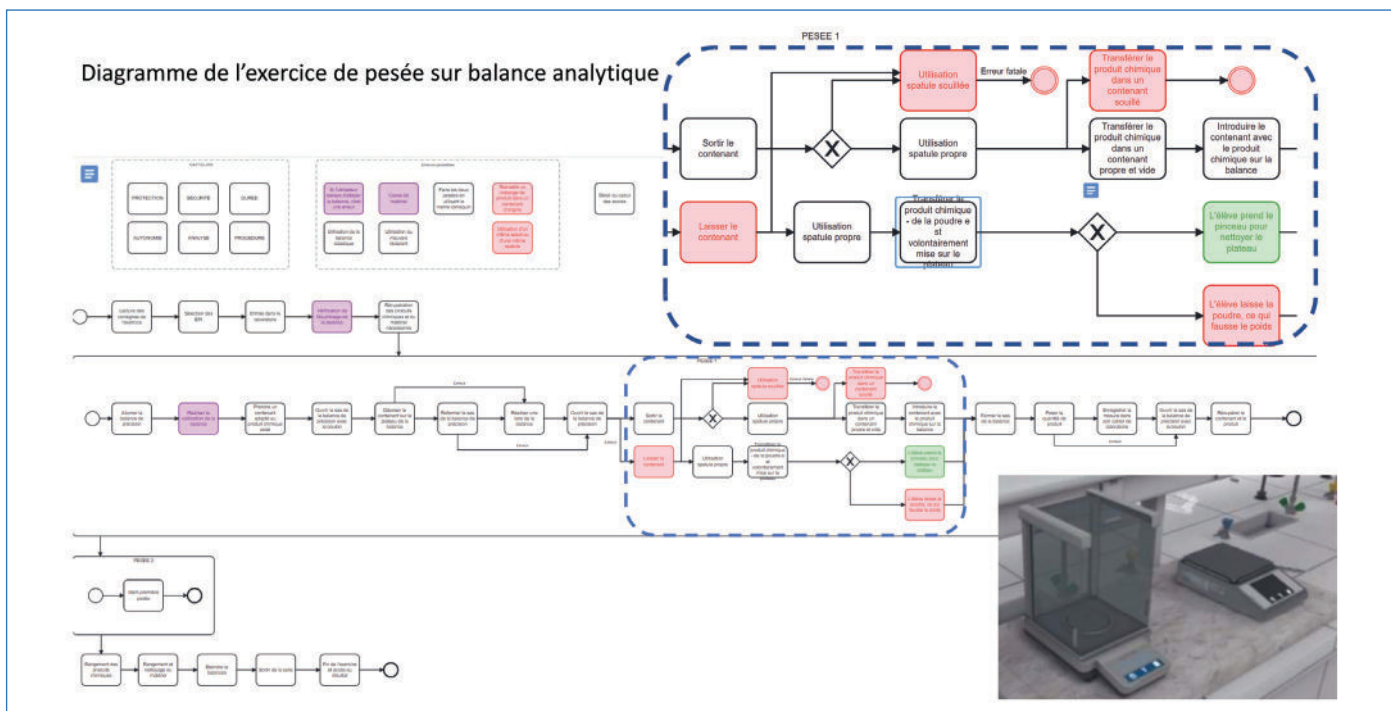


Figure 2 - Aperçu de décomposition de tâches unitaires sous le logiciel Cawemo pour le module de pesée sur balance analytique.

et techniciens), les ingénieurs pédagogiques et les développeurs des modules de VR.

Le travail collaboratif entre ces trois pôles d'expertise s'est mis en place, avec des allers-retours permanents, avec cette idée en tête à chaque moment de faire en sorte que le message de l'un soit utile, compréhensible et utilisable par et pour les autres :

- Entre les enseignants-chercheurs, ingénieurs et techniciens, il s'agissait d'identifier, de codifier et de contractualiser par écrit les intentions pédagogiques et les compétences correspondant à chaque expérience immersive. Ce travail a été l'occasion d'un décloisonnement des spécialités scientifiques participant au projet, avec la construction d'objectifs communs dans le cadre de ces TP immersifs.

- Entre les ingénieurs pédagogiques et les experts du développement des modules de VR, il s'agissait de construire pour chaque expérience un diagramme des tâches compréhensible de tous, et permettant de mettre en place la perception globale de l'espace virtuel d'expérimentation (figure 2).

- Entre les experts du développement et les enseignants chercheurs, un dialogue permanent a été nécessaire pour effectuer les ajustements indispensables aux modules immersifs, afin qu'ils correspondent au plus près aux gestes réels et automatismes techniques attendus et à une juste progression pédagogique.

Les échanges tripartites nous ont permis de mettre en place un processus de validation efficient des modules développés. Les échanges à distance ont poussé le collectif à plus de formalisation (de contractualisation) par écrit des attendus des uns et des autres, ce qui a en fin de compte abouti à plus d'efficacité du travail collaboratif.

De l'espace virtuel à la création des scénarios immersifs

Création d'un environnement virtuel

Le jumeau d'enseignement numérique, immersif et interactif est un laboratoire de 50 m² comprenant quatre sorbonnes

aspirantes, quatre paillasses sèches, des équipements de protection collective, de la verrerie de laboratoire et des réactifs chimiques. En outre, un espace annexe au laboratoire de 20 m² comprend un espace d'accueil, un espace dédié aux équipements de protection individuelle (blouses, gants et lunettes de protection), ainsi qu'un poste de récupération de matériels usagés du laboratoire (figure 3).

Les modules immersifs pédagogiques ont été conçus pour entraîner les apprenants, en toute sécurité, aux gestes techniques nécessaires pour la réalisation d'expériences et l'utilisation d'appareils de laboratoire dans le cadre des travaux pratiques. Nous avons conçu une approche d'apprentissage progressif avec trois niveaux (débutant, avancé et expert). Sans aucun danger, l'apprenant peut assimiler le caractère à risque de certains produits et celui lié à l'utilisation du matériel. Il pourra répéter à l'infini et de manière ludique l'expérience pour apprendre au mieux la manipulation et maîtriser ensuite, plus facilement, le geste dans le laboratoire réel. Tout au long des exercices, l'apprenant est guidé à l'aide d'une tablette sur le poignet gauche ou avec une aide audio.

Modules immersifs pour la sécurité au laboratoire

Ces modules permettent aux apprenants de maîtriser plus rapidement les compétences clés et les bons automatismes en termes de procédures de sécurité. L'objectif recherché est qu'à l'issue de l'utilisation de ces modules, les apprenants soient capables d'évoluer en toute sécurité dans un laboratoire, et plus particulièrement qu'ils puissent réagir de manière pertinente face à une possible situation de danger au laboratoire. Cela réduit l'appréhension lors du passage à la phase d'apprentissage en conditions réelles. Ces modules, utilisés en mode évaluation, peuvent également permettre de s'assurer que les consignes de sécurité données lors des TP réels ont bien été acquises.

Le premier module a été conçu pour permettre à l'apprenant de se familiariser avec le laboratoire et les emplacements des équipements de protection collective et individuelle. Ici l'apprenant évolue dans le laboratoire et doit retrouver les



Figure 3 - a) Laboratoire jumeau physique réel situé au 2 rue Conté, Paris 3^e; b) laboratoire jumeau numérique en VR; c) espace annexe du laboratoire du jumeau numérique en VR.

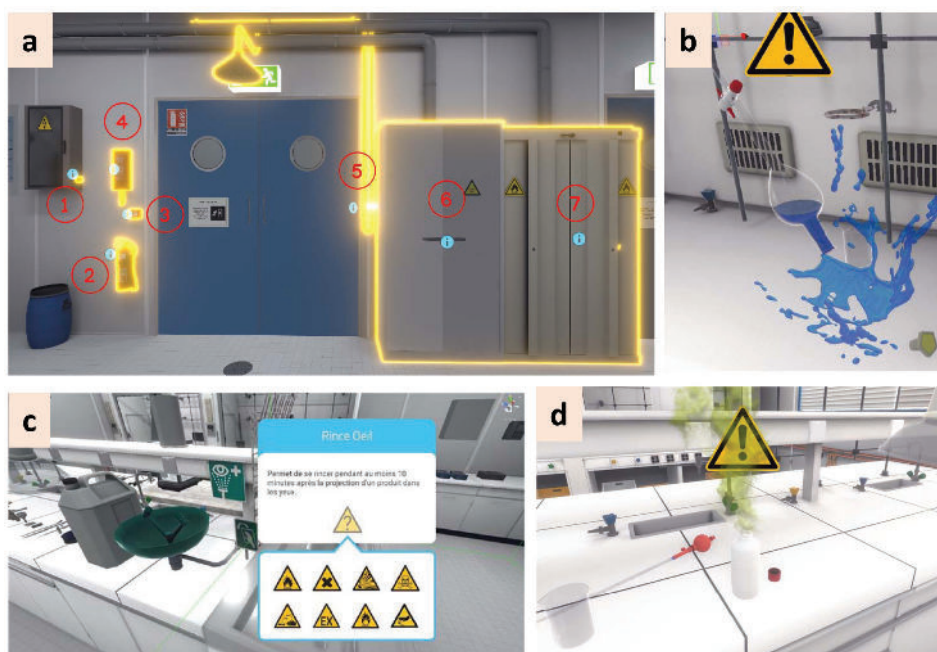


Figure 4 - Modules de sécurité immersifs développés dans le cadre de CAP'VR : a) identification des équipements de protection collective (EPC) ; b) projection de liquide lors de l'extraction liquide/liquide ; c) fenêtre pop-up avec description du rince œil ; d) inhalation de vapeurs toxiques.

dix-huit équipements de protection. Dès que l'objet est identifié, une fenêtre s'ouvre pour le nommer et indiquer quelles sont les phrases de risque qui lui sont associées (niveau débutant). Dans les niveaux avancé et expert, l'apprenant n'aura plus ces indications, ce qui impliquera une connaissance plus poussée des sigles associés aux équipements de protection (figure 4a et c).

La gestion des risques et dangers est proposée autour de trois exercices où l'apprenant est mis face à une situation de danger couramment rencontrée au laboratoire : coupure, inhalation de produits chimiques ou projection ; ce qui va lui permettre d'apprendre les bons gestes et les bonnes pratiques à mettre en œuvre dans de telles situations (figure 4b et d).

- Lors de la **coupure légère**, l'apprenant est amené à se saisir d'un bécher qui tombe et se casse en raison d'un mauvais positionnement au bord de la paillasse. La zone de danger contenant les bris de verre doit être sécurisée. Il doit s'adapter

pour gérer ce danger, soit en nettoyant rapidement la zone dangereuse, soit en prévenant les secours en cas de coupure légère.

- L'**inhalation de produits toxiques** nécessite que l'apprenant se mette en sécurité pour prélever le produit souhaité. La poire de prélèvement, la pipette jaugée et le flacon du réactif doivent être placés correctement par le manipulateur sous une hotte pour réaliser ce prélèvement. Des vapeurs toxiques sont perceptibles dans l'ensemble du laboratoire si cette précaution n'est pas prise.

- Au cours d'une **extraction à l'aide d'une ampoule à décanter**, il est nécessaire d'éliminer le gaz présent qui peut se former lors de l'agitation des phases aqueuses et organiques présentes. Si cette opération de dégazage n'est pas réalisée, une projection de produit se déclenche. L'apprenant doit alors rapidement enlever ses équipements de protection individuelle qui ont été contaminés et se rincer pour éliminer toutes

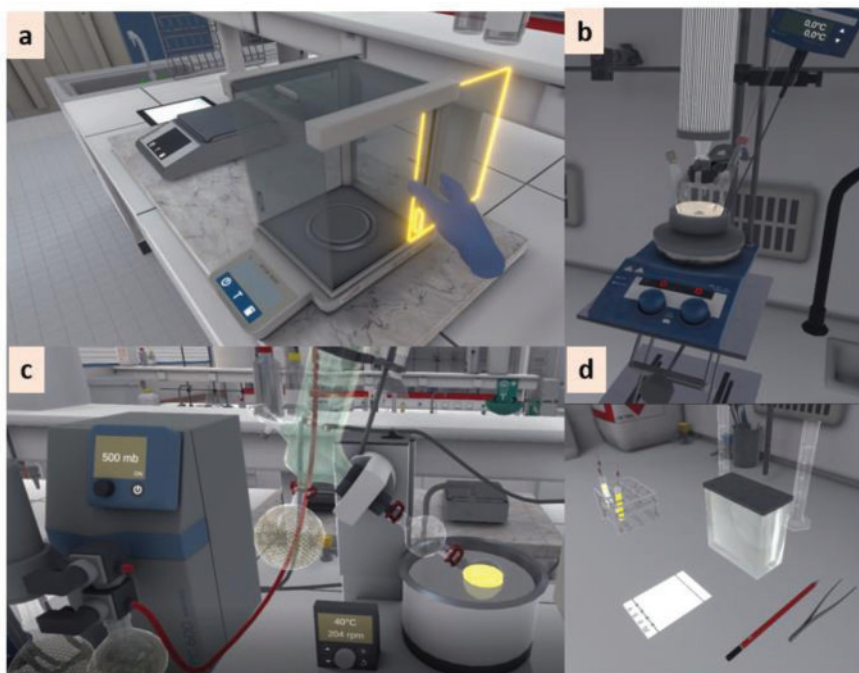
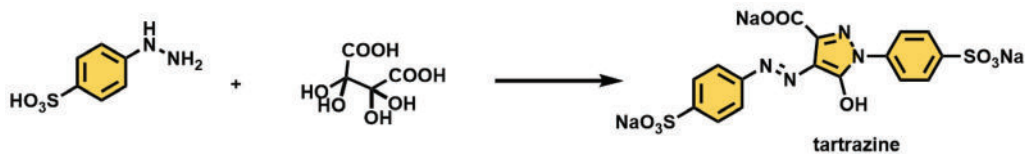


Figure 5 - Équation de la réaction de synthèse de la tartrazine et modules de manipulations courantes développés dans le cadre de CAP'VR : a) module pesée ; b) montage à reflux ; c) évaporateur rotatif ; d) chromatographie sur couche mince.

traces de produits chimiques. Le scénario diffère selon que la vitre de la hotte était correctement baissée ou non, une projection dans les yeux étant déclenchée dans ce dernier cas (signalée par un filtre bleu appliqué sur l'image) et impliquant l'utilisation du rince-œil.

Modules immersifs pour les manipulations courantes dans un laboratoire

Afin d'entraîner les apprenants aux manipulations courantes réalisées au sein d'un laboratoire, cinq modules immersifs ont été développés à ce jour, à savoir : la pesée sur la balance de précision, l'extraction liquide/liquide, le montage à reflux, l'évaporation sous vide avec un évaporateur rotatif, la chromatographie sur couche mince (CCM). La synthèse d'un colorant alimentaire, la tartrazine, a constitué notre fil conducteur pour l'élaboration des scénarios pédagogiques que nous détaillons ci-après (figure 5).

Le module de pesée sur la balance de précision permet à l'apprenant de peser les réactifs dans des conditions d'utilisation correctes et avec les spatules adaptées. Une tolérance de (+/-) 5 % en masse est acceptée pour la mesure. Pour le module de montage à reflux, l'apprenant est guidé pour utiliser correctement le matériel nécessaire pour réussir l'opération (réfrigérant, thermomètre, bouchon) et faire les gestes nécessaires tels que l'ajout des réactifs dans le ballon tricol, la solubilisation dans un solvant adapté et la mise en agitation ainsi que le chauffage du mélange réactionnel. Un changement de couleur indique à l'apprenant que la tartrazine a été formée. Le module immersif de CCM lui permet de vérifier la conversion complète des réactifs de départ. Ici encore, l'apprenant est guidé pour effectuer les bons gestes,

à savoir le choix du solvant d'éluion adéquat, la réalisation de taches homogènes, et le geste correct pour bien tenir le capillaire lors du dépôt sur la plaque. L'identification de la bonne tache indique que la réaction est complète et que la tartrazine a bien été obtenue. Le module d'extraction liquide/liquide permet ensuite de traiter le brut réactionnel. Lors de cette étape, l'apprenant doit faire un dégazage pour éviter une surpression au sein de l'ampoule à décanter. Il est guidé afin qu'il puisse séparer les phases aqueuses et organiques par décantation avant d'être isolées, séchées puis filtrées. Enfin, le module d'évaporation sous vide lui permet de se former à l'utilisation d'un évaporateur rotatif en ayant les bons automatismes nécessaires pour son utilisation. L'apprenant doit adapter la pression réduite au solvant à évaporer, contrôler la température du bain d'eau et être attentif à une évaporation régulière en évitant un emballement du solvant.

Les modules immersifs ont été conçus de sorte que les différentes étapes décrites ci-dessus pour l'obtention de la tartrazine puissent se faire de manière indépendante ; l'apprenant pourra les tester et s'entraîner sur chacune d'elles et l'enseignant les proposer et les évaluer selon ses besoins. À chaque étape, il est important de noter qu'il faudra veiller à manipuler proprement et à laisser un poste de travail rangé. Ces éléments feront partie intégrante de l'évaluation globale de l'exercice.

Vers une pédagogie active : exploitation des modules immersifs

Les travaux pratiques immersifs ont été déployés pour la première fois en Ile-de-France. Dix unités de travaux pratiques ont été concernées. Environ cent-cinquante apprenants dans

la période de novembre à décembre 2021 (des niveaux bac + 1 au bac + 4) ont utilisé les modules en amont ou en aval des travaux pratiques réels.

Exemple d'une séquence d'apprentissage

La séquence d'apprentissage décrite ici a été réalisée dans le cadre des travaux pratiques « Matériaux polymères » des apprentis de 2^e année de la formation d'ingénieurs en partenariat Cnam, filière Matériaux. Cette séquence a concerné une vingtaine d'étudiants de niveau bac + 4, venant d'horizons divers : DUT Mesures physiques ou Science et génie des matériaux, BTS Techniques physiques pour l'industrie, etc. L'objectif de ces TP était de leur faire mieux appréhender les matériaux polymères, en allant de la molécule (synthèse par étapes ou en chaîne) jusqu'aux caractérisations mécaniques des matériaux, en passant par leur mise en œuvre. Ces étudiants, venant plutôt de formations axées sur la caractérisation ou les procédés, n'avaient pas forcément toutes les bases nécessaires pour évoluer au sein d'un laboratoire de chimie. L'objectif principal a donc été d'aider l'apprenant à se sentir plus à l'aise durant les TP réels.

Pour la préparation des TP immersifs, les apprenants reçoivent via l'interface Moodle les documents de préparation aux travaux pratiques : un fascicule de TP avec le descriptif des manipulations qui seront effectuées au laboratoire, un document contenant les notions de sécurité à appréhender avant la séance de TP, un document de spécification contenant tous les éléments nécessaires pour appréhender la séance immersive (utilisation du casque de réalité virtuelle, des manettes, codes couleur, etc.). Du point de vue matériel, la salle dédiée pour le TP virtuel est équipée avec trois ou quatre postes (casque et ordinateur), un routeur Wifi, un appareil pour la désinfection et le séchage des casques de réalité virtuelle.

Dans cet exemple, les travaux pratiques immersifs sont proposés en amont des travaux pratiques en laboratoire physique. Pour ce faire, l'enseignant sélectionne au préalable trois modules immersifs à effectuer. Le choix des modules se fait en accord avec les activités qui seront réalisées pendant les travaux pratiques réels. Les deux premiers sont dédiés à la sécurité avec identification des équipements de protection collective (EPC), une mise en situation autour du danger de projection, et le troisième est orienté sur une manipulation courante, le montage à reflux.

Après le choix des modules, l'enseignant organise sa séquence pédagogique immersive en quatre séances :

- Séance 1 : utilisation des manettes et apprentissage des interactions en immersion dans le jumeau numérique.
- Séance 2 : apprentissage des équipements de protection individuelle et collective ; gestion des risques en laboratoire avec mise en situation pour contrer un danger via l'exemple de la projection.
- Séance 3 : montage à reflux.
- Séance 4 : retour d'expérience.

Le travail est réparti en binôme par poste de travail, ce qui permet des pauses entre chaque utilisation des modules immersifs, la durée de chaque module étant de 10-15 minutes en fonction de l'apprenant.

• Déroulement des séances

- Séance 1 (5-10 min en fonction de l'apprenant) : équipement des apprenants avec casque VR et manettes. Exercices en immersion (tutoriel) de maniement des manettes pour

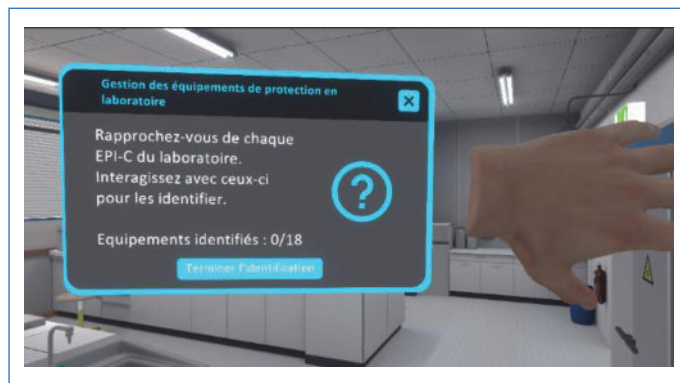


Figure 6 - Tablette interactive pour guider les apprenants lors des séances immersives.

interagir avec l'environnement : se déplacer, actionner, saisir, ouvrir, etc.

- Séance 2 (15 min par apprenant) : dans chaque étape, en fonction du niveau de difficulté choisi, les objectifs et le guidage des gestes à effectuer diffèrent.

Étape 1 : l'apprenant maintenant équipé avec un casque de réalité virtuelle et des manettes entre dans la salle immersive et se munit des équipements de protection individuelle (EPI) (gants, lunettes et blouse). Tout au long de l'exercice, il sera accompagné d'une tablette virtuelle consultable au niveau de l'avant-bras gauche, afin de le guider par différentes fonctionnalités (figure 6).

Étape 2 : identification des équipements de protection collective. Lors de cette séance, l'apprenant identifie d'abord les équipements de protection collective. En binômes, ils identifient les pictogrammes qui ont été associés à chaque danger (niveau débutant) (figure 4a et c).

Étape 3 : mise en situation pour la gestion du danger de projection lors d'une extraction liquide/liquide. L'apprenant fait tomber malencontreusement du produit chimique dans la sorbonne et sur lui-même. Il devra réagir en conséquence pour éliminer le danger en toute sécurité (figure 7).

- Séance 3 (15 min par apprenant)

Étape 4 : manipulations courantes au laboratoire (montage à reflux). Lors de cette séance, l'apprenant va mélanger et chauffer différents produits dans un tricol à l'aide d'un montage à reflux et d'un agitateur magnétique (figure 8).

Une fois l'exercice terminé, l'apprenant revient dans le hall d'accueil face à un écran de score affichant son bilan de l'exercice. Cette étape se répète à la fin de chaque scénario. L'écran de score affiche la validation ou non de l'exercice. Les résultats pour chaque objectif d'apprentissage visé sont affichés en pourcentage de réussite selon les critères d'évaluation de l'exercice et accompagnés des événements indiquant l'ensemble des actions validées par l'utilisateur depuis le démarrage de l'exercice (figure 9).

- Séance 4 : après 35 min d'expérience immersive par l'apprenant, l'enseignant fait un bilan avec le groupe et sollicite immédiatement un retour d'expérience du déroulement du TP. Cette étape est primordiale pour l'ancrage des connaissances.

Points de vigilance

Plusieurs points de vigilance sont à considérer dans la mise en place d'un tel projet collaboratif. Avec le projet CAP'VR, nous avons montré sa faisabilité. Toutefois, l'exploitation pédagogique des modules peut être confrontée à quelques obstacles.

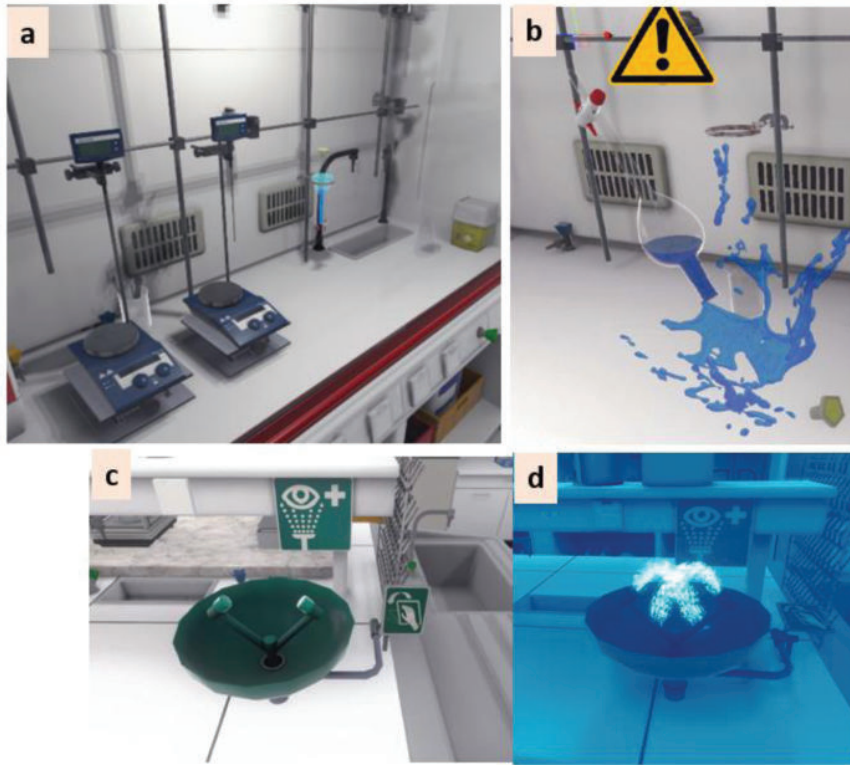


Figure 7 - Étapes du déroulé d'un scénario pédagogique pour la gestion du danger projection : a) poste de travail pour réaliser l'extraction liquide-liquide ; b) l'ampoule à décanter est en surpression et le liquide est projeté alentour ; c) rince-œil disponible au laboratoire ; d) le filtre bleu indique à l'apprenant qu'il a reçu une projection de produit chimique dans les yeux ; il doit actionner le rince-œil et se positionner correctement pour se rincer les yeux pendant le temps imparti.

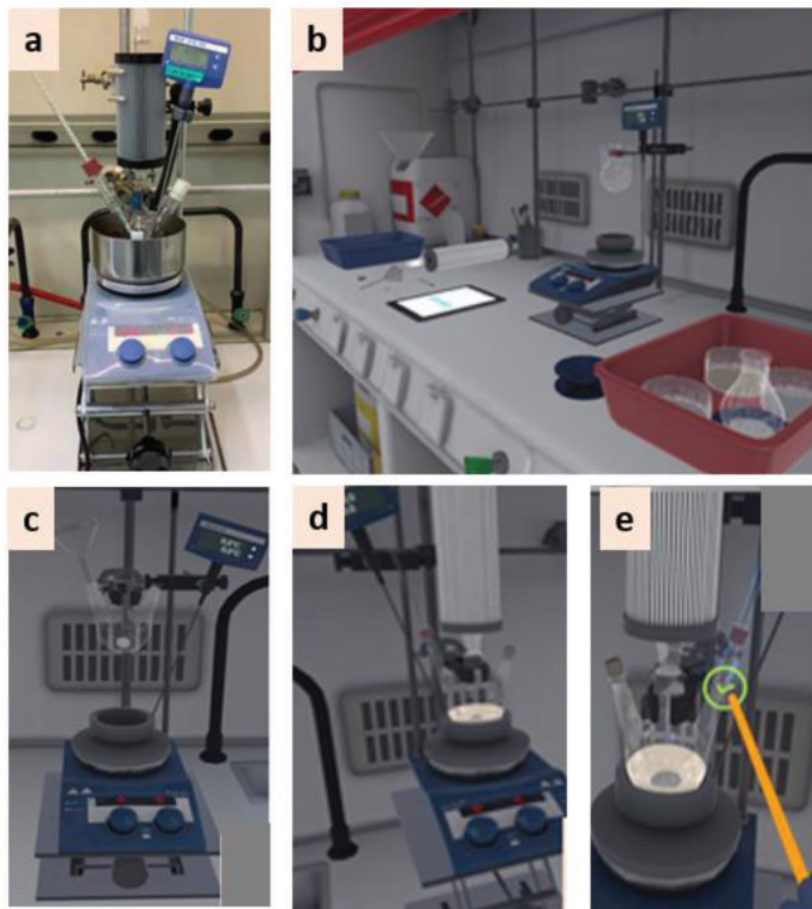


Figure 8 - Étapes du déroulé d'un scénario pédagogique pour réaliser un montage à reflux : a) poste de travail réel d'un montage à reflux au laboratoire ; b) matériel disponible sous la sorbonne en VR ; c) installation du tricol avant les transferts des réactifs ; d) installation avant de donner les paramètres de température et agitation ; e) confirmation de la température du thermomètre.



Figure 9 - Écran de score dans la salle d'accueil indiquant les tâches réussies et non réussies.

Tout d'abord, l'acculturation progressive des formateurs permettant l'acquisition de nouvelles compétences via une formation aux nouvelles technologies est un point crucial. Deuxièmement, le déploiement à grande échelle de TP immersifs nécessite l'utilisation de matériel et de technologies qui sont très évolutives, à savoir : casques, ordinateurs avec une bonne carte graphique, réseau Internet. Même si les prix des casques sont devenus un peu plus abordables, les techniques évoluent très rapidement. Troisièmement, la mise à disposition d'une salle modulable pour l'enseignement en immersion est nécessaire, d'une part pour stocker le matériel informatique utilisé lors des séances immersives, et d'autre part pour que les apprenants puissent également s'entraîner en toute autonomie. Enfin, les modules immersifs doivent impérativement être créés selon des standards établis pour éviter des désagréments liés à la perturbation du système sensoriel ressentis par une partie des utilisateurs : vertiges, sensations de nausées [6]. Néanmoins, une frange des utilisateurs y restera sensible (son utilisation reste par exemple interdite aux personnes à risque d'épilepsie).

L'apport des technologies immersives

CAP'VR est un projet fédératif qui repose sur la dynamique et la synergie entre les acteurs du projet : des enseignants-chercheurs, des ingénieurs et techniciens pédagogiques, convaincus de l'apport des technologies immersives pour adresser efficacement les nouveaux besoins et attentes des apprenants et des formateurs, et des partenaires du monde socioéconomique, Mimbus et le pôle de compétences France Immersive Learning lab. Plus de cent-cinquante apprenants du Cnam ont déjà utilisé les modules immersifs, et des actions de sensibilisation et diffusion de la culture scientifique et technique ont été également mises en place pour le grand public. Par ailleurs, environ cent personnes ont pu découvrir ce projet dans le cadre de différents salons de technologies de l'information tels que VIVA Tech Paris, Virtuality Paris 2022, Educause 2022 et le Carrefour numérique à la Cité des sciences, ainsi que des collégiens dans le cadre de la Fête de la science.

Verbatims des apprenants et des enseignants ayant utilisé les modules immersifs

Retours des apprenants

- Claire (élève ingénieur agroalimentaire) : « Très intéressant, faire ce type de module en réalité virtuelle avant de réaliser cette même manipulation en vrai permet de mieux appréhender le protocole. »
- Hervé (élève ingénieur agroalimentaire) : « Cette expérience est très positive : on est forcé [...] de focaliser sur des consignes auxquelles on n'avait pas prêté l'attention suffisante. C'est comme pour la conduite accompagnée, la réalité virtuelle aide à corriger de mauvaises habitudes. »
- Paul (Licence 3, chimie) : « Meilleure appréhension et révision des bonnes pratiques de manipulation et des points de vigilance. »
- Carine (Licence 3, chimie) : « Retrouver les bons réflexes pour travailler en sécurité au laboratoire. »
- Ludovic (Licence 3, chimie) : « La possibilité de voir les répercussions de certaines erreurs et de ne pas les reproduire. C'est aussi une bonne sensibilisation dans le cas des personnes qui étaient indifférentes aux dangers. »
- Yacer (Licence 1, chimie) : « C'est un bon début pour nous apprendre à réagir en cas de problèmes dans un TP, voire dans un laboratoire en général pour le futur. »
- Oriane (Licence 1, chimie) : « Permettre de se mettre en situation d'erreur de manipulation sans avoir à s'exposer à un réel danger. »

Retours des enseignants

- « Côté ludique, ce qui fait qu'ils n'ont pas forcément l'impression de travailler mais plutôt de s'amuser... »
- « [...] la rédaction des contenus immersifs ainsi que leur déploiement nous conduisent à revoir notre manière d'enseigner et d'évaluer l'acquisition des compétences. »
- « [...] nous pouvons de manière ludique rappeler les bons gestes de manipulation et nous voyons qu'au fur et à mesure des séances, les élèves sont de plus en plus à l'aise avec les modules en passant outre l'utilisation des manettes. »
- « [...] je le prends vraiment comme un complément aux TP. Nous n'exploitons pas pour le moment toutes les fonctionnalités et les potentialités mais le travail avec des jumeaux numériques devrait nous permettre d'aller plus loin dans l'apprentissage avec la simulation de situations ou de conditions de manipulation que nous n'avons matériellement pas le temps ou la capacité de faire. »

En cours de développement, l'évaluation de la réussite et des compétences acquises par les apprenants sera réalisée via la plateforme Vulcan Analytics (produit « open source » de Mimbus) qui facilitera le suivi pédagogique en proposant un tableau de bord des traces d'apprentissage. Cette plateforme servira à la fois d'outil d'évaluation et d'analyse en temps réel des performances des apprenants et permettra la création de parcours personnalisés afin d'adapter les formations en fonction des besoins de chacun.

Les technologies immersives proposent de nouvelles ressources pédagogiques susceptibles de susciter l'engagement et la curiosité des apprenants, d'aider à la mémorisation et la concentration, d'accompagner le plaisir d'apprendre et de participer à la consolidation de leurs connaissances. Les apprenants se révèlent bien plus impliqués ; ils deviennent acteurs de leurs apprentissages. Et ils semblent enthousiastes face à cette nouvelle méthode d'apprentissage comme en témoignent les verbatims recueillis (voir encadré). L'utilisation de nouvelles technologies a également un fort impact sur les formateurs qui découvrent le plaisir de transmettre autrement leurs savoir-faire. À l'aide de ces nouveaux outils numériques, ils proposent une didactique innovante en adéquation avec les objectifs pédagogiques attendus. Les membres du collectif impliqués dans le développement de ce projet sont de plus en plus nombreux, signe de la forte motivation à poursuivre et à faire connaître cette technologie innovante.

En juin 2022, CAP'VR a reçu un deuxième financement du Cnam dans le cadre d'un appel à projets pédagogiques innovants qui a permis l'intégration de la spécialité d'ergonomie et l'aspect recherche dans notre projet pédagogique. À la fin de l'année scolaire 2022-2023, nous serons capables d'évaluer, avec des outils de recherche, le retour d'expérience des apprenants ainsi que la transposition des connaissances entre les travaux pratiques immersifs et réels. Les résultats obtenus lors de ces études feront l'objet d'une prochaine publication.

Les auteurs remercient toutes celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin au développement de ressources immersives dans le cadre du projet CAP'VR, le service d'aide à la pédagogie du Cnam pour le soutien financier en 2020 et 2022, la DN1 pour le soutien dans le développement des technologies immersives au Cnam et le pilotage des réponses aux appels à financements, ainsi que la région Ile-de-France (projet GESTE'VR) et l'ANR (projet JENII ANR-21-DMES-0006, 2021-2024) pour leurs soutiens financiers.

[1] B. Marks, J. Thomas, Adoption of virtual reality technology in higher education: an evaluation of five teaching semesters in a purpose-designed laboratory, *Educ. Inform. Technol.*, **2022**, 27, p. 1287-1305.

[2] X. Ding, Z. Li, A review of the application of virtual reality technology in higher education based on Web of Science literature data as an example, *Frontiers in Education*, **2022**, 7, 1048816.

[3] AAP Trophées franciliens de l'innovation numérique 2020, projet GESTEVR.

[4] AAP Démonstrateurs numériques dans l'enseignement supérieur (projet ANR JENII 2021-2024) ; <https://artsetmetiers.fr/fr/actualites/demos-le-projet-darts-et-metiers-laureat-de-lappel-manifestations-dinteret>

[5] P. Lévy, *L'intelligence collective. Pour une anthropologie du cyberspace*, La Découverte, **1994**.

[6] E. Gobin Mignot, B. Wolff, N. Kempf, M. Barabel, O. Meier, *Former avec la réalité virtuelle - Comment les techniques immersives bouleversent l'apprentissage*, Dunod, **2019**.

Maité SYLLA-IYARRETA VEITIA^{1*}, professeur des universités, **Marion POMMET**², maître de conférences, **Guillaume MIQUELARD GARNIER**³, maître de conférences, **Nathalie LAGARDE**¹, maître de conférences, **Sohayb KHOULANI**⁴, maître de conférences, **Fanny HAUQUIER**⁵, maître de conférences, **Jean Louis HAVET**⁶, professeur des universités, **Catherine GOMEZ**¹, maître de conférences, **Wafa GUIGA**², maître de conférences, **Mathieu GERVAIS**³, maître de conférences, **Rebeca GARCIA**², maître de conférences, **Sandrine DEWEZ**⁷, ingénieur pédagogique, **Christian COUSQUER**⁷, chef de projet technique CAP'VR JENII.

¹Équipe pédagogique « Chimie Vivant Santé », Laboratoire GBCM, Cnam.

²Équipe pédagogique « Chimie Vivant Santé », UMR SayFood, Cnam.

³Équipe pédagogique « Ingénierie mécanique et matériaux », Laboratoire PIMM, Cnam.

⁴Équipe pédagogique « Chimie Vivant Santé », Laboratoire SATIE, Cnam.

⁵Équipe pédagogique « Chimie Vivant Santé », Cnam.

⁶Équipe pédagogique « Bâtiment et Énergie », UMP SayFood, Cnam.

⁷Direction nationale des usages du numérique, Cnam.

* maite.sylla@lecnam.net



Pour plus d'information : <https://mediaserver.lecnam.net/permalink/v12663c453aa853t3t4a/iframe/>

ESPCI PARIS
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS

Société Chimique de France

UPJ
Union des Professeurs
de classes préparatoires
Scientifiques

UDPPC
UNION DES PROFESSEURS DE
PHYSIQUE ET DE CHIMIE

IGÉSR
INSPECTION GÉNÉRALE
DE L'ÉDUCATION, DU SPORT
ET DE LA RECHERCHE

12^{ème} Colloque « De la Recherche à l'Enseignement »

Samedi 9 septembre 2023, 9h30 - 17h00

IPGG — 6 rue Jean Calvin, 75005 Paris

Inscriptions : <https://urlz.fr/IUKI>



Jean-Henri Hassenfratz, entre collaboration et compétition au laboratoire de l'Arsenal (1786-1792)

Résumé La carrière du minéralogiste, physicien et chimiste Hassenfratz s'est initialement déroulée sous la protection de Lavoisier et notamment au laboratoire de l'Arsenal. Cet article décrit les activités qui lièrent Lavoisier et Hassenfratz, du temps de leur collaboration, mais également des compétitions qui s'y produisirent avec Armand Seguin.

Mots-clés A.-L. Lavoisier, J.-H. Hassenfratz, A. Seguin, théorie de l'oxygène, théorie de la respiration.

Abstract Jean-Henri Hassenfratz, between collaboration and competition at the Arsenal laboratory (1786-1792) The career of the mineralogist, physicist and chemist Hassenfratz initially took place under Lavoisier's protection and in particular at the laboratoire de l'Arsenal. This article describes the activities linking Lavoisier and Hassenfratz, during their collaboration, but also the competitions with Armand Seguin that occurred there.

Keywords A.-L. Lavoisier, J.-H. Hassenfratz, A. Seguin, oxygen theory, respiration theory.

La collaboration entre Jean-Henri Hassenfratz (1755-1827) et Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) est assez connue [1]. Tout d'abord élève de l'École des Mines où il eut Balthazar Georges Sage (1740-1824) comme professeur⁽¹⁾, il rencontre ensuite au Louvre Gaspard Monge (1746-1818), dont il suit les cours publics [2a] avant de devenir l'un des assistants de Lavoisier à l'Arsenal à partir de 1783 [3]. Diplômé de l'École des Mines pour laquelle il devient sous-inspecteur en 1785, Hassenfratz est remarqué par Lavoisier à la Société royale de médecine et ensuite à nouveau par l'intermédiaire de Sage. En effet, durant un voyage en Autriche, Hassenfratz découvre que l'on peut obtenir du gaz hydrogène en mettant du fer rouge au contact de l'eau, information qu'il transmet à Sage qui en informe Lavoisier, confirmant ainsi la décision de ce dernier d'appeler Hassenfratz à rejoindre l'équipe de l'Arsenal [2b].

Durant cette période où il fréquente assidument le laboratoire de Lavoisier, travaillant aussi bien avec Lavoisier qu'avec son épouse, Marie-Anne Paulze (1758-1836), Hassenfratz va rapidement se considérer comme étant un peu plus qu'un simple collaborateur, revendiquant même en quelque sorte le titre de « directeur » de ce même laboratoire [4]. Cette « revendication » peut se comprendre au vu du travail zélé et efficace qu'il va réaliser pour Lavoisier, ne ménageant pas ses efforts pour être à la hauteur des attentes du savant.

Collaboration avec Monsieur et Madame Lavoisier

Recruté avec Pierre Auguste Adet (1763-1834), les deux jeunes gens jouent tout d'abord le rôle de garçon de laboratoire avant de gagner progressivement leurs lettres de noblesse. Acquis dès le début aux idées de Lavoisier, Adet et Hassenfratz collaborent en 1787 à la nouvelle méthode de nomenclature chimique en proposant d'y ajouter un addendum sur l'écriture de nouveaux caractères décrivant les substances par des symboles [5] (figure 1). Deux ans plus tard, à la parution des *Annales de chimie* en 1789, Hassenfratz collabore en tant qu'auteur d'articles et de recensions, faisant également office de traducteur de textes en langue allemande pour enrichir le contenu des numéros [6].

Hassenfratz possède une place particulière au sein du laboratoire de Lavoisier, place qu'il semble avoir manifestement conquise ou acquise presque naturellement. Il se sait apprécié

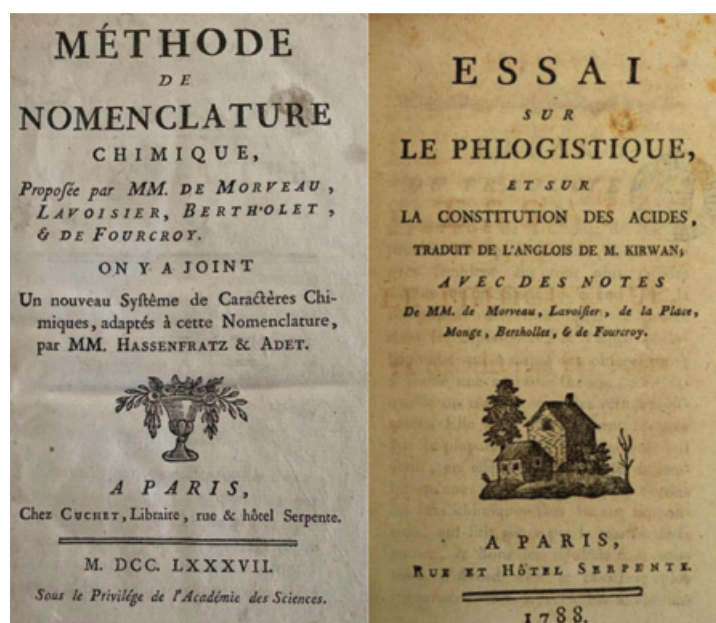


Figure 1 - À gauche : la *Méthode de nomenclature chimique* publiée avec l'ajout sur les caractères chimiques d'Adet et Hassenfratz. À droite : *l'Essai sur le phlogistique et sur la constitution des acides* de Kirwan, traduit de l'anglais par Madame Lavoisier et pour lequel il était question qu'Hassenfratz collabore à la réalisation d'une illustration triomphante et allégorique de la théorie de l'oxygène sur le phlogistique.

et fait de son côté tout pour être à la hauteur des attentes de ceux qui l'ont ainsi accueilli. De fait, lorsqu'il est question d'illustrer la traduction que Madame Lavoisier est en train de faire de *l'Essai sur le phlogistique et sur la constitution des acides* de Richard Kirwan (1733-1812) en 1788 [7a], c'est naturellement vers Hassenfratz que celle-ci se tourne [7b] (figure 1). Lorsqu'il n'est pas à Paris, Hassenfratz écrit tout aussi bien à Monsieur qu'à Madame Lavoisier. Les talents de dessinateur d'Hassenfratz sont visibles sur les esquisses qu'il envoie à Madame Lavoisier, lorsqu'il lui a promis le plan d'une nouvelle cafetière [8a]. Et lorsqu'il s'agit de dessiner les plans de toutes les machines inventées par Lavoisier et son équipe pour illustrer le *Traité élémentaire de chimie*, c'est vers Hassenfratz que Lavoisier se tourne. Celui-ci n'étant pas en mesure d'assurer de mémoire l'ensemble des dessins, il se fait aider de Madame Lavoisier qui va terminer le travail. Sur l'efficacité de Madame Lavoisier quant au travail à faire, Hassenfratz n'est



Figure 2 - Joseph Priestley (1733-1804) et Jean-Henri Hassenfratz (1755-1827).

Priestley resta toute sa vie opposé à la théorie antiphlogistique de Lavoisier. Avec Richard Kirwan (1733-1812) et Adair Crawford (1748-1795), ils s'opposèrent à Lavoisier sur ses idées en chimie et en physiologie de la respiration. Hassenfratz fut reconnu par Priestley comme un antiphlogisticien d'envergure dans le groupe de l'Arsenal. © Wikipédia.

pas inquiet: «*J'ai cependant eu l'attention, quoique fait virement, d'ombrer mes dessins de manière que Madame de Lavoisier puisse les graver, seulement il faudra que le graveur fasse tous les ombres à rebours [...]. Comme cette difficulté qui pourrait être très grande pour une personne d'intelligence ordinaire n'en sera point une pour Madame de Lavoisier, je me suis déterminé à laisser les dessins dans l'état où ils étaient [...]*» [8b].

Entre collaboration et compétition autour d'une théorie de la respiration

La volonté d'Hassenfratz de garder un certain leadership parmi les collaborateurs de Lavoisier s'est fait sentir lorsqu'il se retrouva en compétition avec Armand Seguin (1767-1835) sur l'élaboration d'une nouvelle théorie de la respiration [9]. Il semble qu'une première dissension d'envergure se manifeste en 1789-1790. L'affaire n'est pas mince car elle semble mettre en jeu plusieurs membres de la Société des Annales de Chimie, ce que ne semble pas tolérer Lavoisier qui intervient avec fermeté pour exiger le retrait de toutes les lettres compromettantes entre les mains d'Adet, Hassenfratz, Monge, Berthollet et Fourcroy [10]. Si les contours de cette première opposition entre les deux membres du groupe de l'Arsenal restent flous (bien qu'elle semble liée à une divergence d'opinion des deux jeunes gens sur la théorie de la respiration), une opposition bien marquée et identifiée cette fois va se manifester en dehors de cette communauté des *Annales* (que Lavoisier souhaite harmonieuse) lorsque Seguin et Hassenfratz vont tous les deux prendre position sur les théories de la respiration et présenter des vues divergentes appuyées chacune par des résultats d'expérience à l'Académie des sciences. Depuis la fin des années 1770, Lavoisier s'était intéressé à la respiration au cours de ses travaux sur la combustion et la nature de l'air. Après avoir lu le mémoire sur l'aération (et notamment celle des salles de spectacle) à l'Académie des

sciences, il s'était distingué par un rapport sur l'effet de l'éther sur la respiration. Après son entrée à la Société royale de médecine en 1782, il avait poursuivi les investigations dans ce domaine. La suite s'était faite en 1783. Avec Pierre-Simon de Laplace (1749-1827) et Philippe Gengembre (1764-1838), les expérimentations avaient permis à Lavoisier de proposer une théorie de la respiration qui décrivait l'action de celle-ci sur la composition de l'air⁽²⁾. Entre 1785 et 1789, Lavoisier, Laplace et Seguin allaient développer à l'Arsenal une série de travaux sur la respiration des plantes en parallèle d'analyses sur la constitution de celles-ci et des produits formés qui justifieraient de créer un tout nouveau matériel pour l'analyse et la combustion. Dans cette optique, Lavoisier projetait de travailler avec Seguin [11]. Cette période entre 1789 et 1791 durant laquelle Seguin, Lavoisier et Hassenfratz s'occupent à nouveau de la théorie de la respiration coïncide avec de nouvelles attaques qui furent faites contre l'ensemble de la théorie antiphlogistique de Lavoisier.

L'attaque sur la théorie de l'oxygène venait cette fois des physiologistes. Après sa communication de 1785, Lavoisier avait proposé comme principe général de la respiration que l'oxygène contenu dans l'air est absorbé au niveau des poumons où il se produit un échange avec le carbone contenu dans le sang, carbone qui ressort combiné avec l'oxygène sous forme de dioxyde de carbone. La respiration, qui est donc une combustion lente, libère également de la chaleur (transmise à l'organisme) mais également de l'eau. Affairé à ses multiples tâches et peut-être parce qu'il n'a pas de plan d'expérience précis à suivre après la publication de ce mémoire [12], le silence de Lavoisier fut alors considéré comme une opportunité pour l'attaquer sur sa théorie de la respiration par les défenseurs du phlogistique (Kirwan, Priestley et Crawford) (figure 2). Pour faire face à ces attaques en général, tout le groupe de Lavoisier s'investit dans un travail éditorial conséquent chargé de défendre cette théorie. Antoine Fourcroy (1755-1809) publie des expériences confirmant la théorie de



Figure 3 - Illustration de 1790 de Madame Lavoisier sur l'une des expériences sur la respiration où Seguin joue le rôle de cobaye. © Wellcome collection.

la respiration de Lavoisier ; Hassenfratz et Adet défendent tant dans les *Annales de chimie* que dans le *Journal de physique* de Jean-Claude de La Méthérie (1743-1817) la théorie de la combustion et la théorie de la respiration [13].

C'est alors que Lavoisier reprend ses expériences avec Seguin, qui va d'ailleurs servir de cobaye, et les deux hommes publient ensemble deux mémoires [14a] (figure 3). Le travail de Lavoisier et Seguin (qui va utiliser une combinaison et un masque hermétique pour les expériences) permettra d'une part à Seguin de publier un second mémoire sur la respiration et à Lavoisier d'entamer lui aussi un second mémoire sur la transpiration sans avoir le temps de le publier [14b], compte tenu des tâches qui l'attendent en 1791 et 1792, notamment avec sa nomination de commissaire à la Trésorerie nationale. Seguin et Hassenfratz vont donc poursuivre de façon indépendante les travaux de Lavoisier sur l'assimilation des éléments par les végétaux et les animaux, assimilation que Lavoisier appelle respectivement végétation et animalisation.

Théories en chimie végétale : dans les pas de Lavoisier ?

Les oppositions entre Seguin et Hassenfratz s'exportent donc en dehors des *Annales de chimie* et en 1792 vont même déclencher la création d'une commission des végétaux à l'Académie des sciences. À cette époque, si la collaboration Seguin-Lavoisier se fait encore à l'Arsenal, celle entre Hassenfratz et Lavoisier est sur le point de se terminer, Hassenfratz travaillant dans le laboratoire de Fourcroy. Quoi qu'il en soit, Seguin et Hassenfratz poursuivent l'idée de comprendre la création de matière par les végétaux en contact avec le sol. Pour Hassenfratz, la présence de carbone dans les plantes n'a rien à voir avec l'assimilation de dioxyde de carbone qu'elles peuvent faire. Il montre que c'est l'eau en fait qui assure la croissance seule de la plante avec deux contre-exemples : la plante dans l'eau contenant du dioxyde de carbone dissous n'en contient pas plus qu'une plante dans l'eau ne contenant pas de dioxyde de carbone. Et de plus, un bilan sur les échanges calorifique mesuré via les chaleurs de réaction, abonde dans le sens qu'il devrait y avoir abaissement de la chaleur au cours de la végétation si le dioxyde de carbone

était absorbé. Or les mesures donnaient le contraire. Pour Hassenfratz, c'est donc du sol que le « charbon dissous » apporte l'alimentation en carbone des végétaux. Hassenfratz assura d'ailleurs le poids de ses idées avec un second mémoire reprenant des expériences de mesure de chaleur qui validaient les premiers résultats [15].

Mais face à ces idées utilisant l'analyse chimique et la thermométrie via la théorie lavoisienne du calorique, Seguin proposait une lecture différente des observations sur la végétation et s'opposa aux vues d'Hassenfratz. Seguin utilise deux autres approches : une conservation des « éléments » durant la transformation de la végétation (substance végétale + oxygène = acide carbonique + eau) et des expériences sur le fonctionnement véritable des racines et le fait que l'assimilation sélective des espèces contenues dans le sol participe à leur croissance. Les mémoires proposés par les deux amis-ennemis se retrouvent débattus à l'Académie des sciences et Lavoisier se retrouve dans les deux commissions appelées à donner un avis sur la question. Dans cette affaire, Lavoisier abandonne Hassenfratz pour se placer avec prudence du côté de Seguin. Mais comme ni l'un ni l'autre (par mémoires interposés) ne sont prêts à céder du terrain, l'Académie décide d'ouvrir à la fois un programme à concours pour approfondir la question mais aussi de créer une Commission des expériences sur la végétation. Ses membres – Lavoisier, Jussieu, Berthollet, Thouin, Desfontaines et Fourcroy – seront chargés de refaire au Jardin des plantes les expériences contenues dans ces mémoires pour les départager [16]. Lavoisier se retrouve finalement davantage dans un rôle d'arbitre à défaut de pouvoir expérimenter dans un domaine qui l'intéresse et pour lequel il aurait souhaité étendre son travail en physiologie dans une théorie plus large : l'assimilation et la respiration chez les plantes et chez les animaux, et comme chez l'homme, le rôle du foie et du poumon [17]. La suppression de l'Académie des sciences le 8 août 1793 et l'arrestation de Lavoisier le 23 novembre de la même année mettent fin au projet et à ses expériences si attendues.

Hassenfratz, premier disciple de Lavoisier ?

C'est en avril 1785 que Berthollet reconnaît officiellement la supériorité de la théorie de l'oxygène de Lavoisier sur la théorie communément admise du phlogistique. Il l'utilise encore quelque temps avant de changer complètement d'approche. Berthollet sera rapidement suivi dans un ordre chronologique toujours relaté de la même manière par plusieurs autres collaborateurs de Lavoisier, ce qui va constituer le groupe que l'on qualifie « d'adeptes de la nouvelle doctrine chimique », ou « d'adeptes de la chimie pneumatique » ou encore « d'antiphlogisticiens ». Pour les historiens, deux catégories se trouvent alors parmi les collaborateurs de Lavoisier : ceux initiés à l'ancienne chimie et qui vont hésiter avant de le suivre officiellement (Berthollet, Monge, Fourcroy, Guyton de Morveau [18]), et ceux pour qui, au contact de Lavoisier, l'évidence est telle qu'il ne s'agit même pas de conversion. C'est dans ce groupe que l'on retrouve les collaborateurs au laboratoire de l'Arsenal « de la jeune génération », comme Gengembre, Adet et Hassenfratz.

Si Gengembre ne participe pas officiellement à la joute, Adet et Hassenfratz, quant à eux, en signant l'addendum à la *Nouvelle méthode de nomenclature chimique* de 1787, avec leur mémoire sur les symboles chimiques, quelle qu'en fut la portée, se font cependant, à l'Académie et en Europe,

ouvertement reconnaître comme les plus fervents disciples de Lavoisier [19]. Hassenfratz n'en est pas à son coup d'essai et l'année précédente, il était intervenu directement dans le *Journal de Physique* pour mettre les choses au clair : « Ce n'est pas pour reprendre la discussion sur la décomposition et recomposition de l'eau, que j'ai l'honneur de vous écrire. Je crois cette question trop bien terminée par les savants qui l'ont traitée, pour qu'il soit nécessaire d'y revenir » [20a]. Il est à noter qu'Adet fait de même en répondant sur la décomposition de l'eau à Jan Ingenhousz (1730-1799) : « J'ai lu dans le cahier d'avril, du *Journal de physique*, une lettre que vous a écrite M. l'abbé Fontana. Ce savant nous y fait de nouvelles expériences, qu'il a tentées pour s'assurer du changement que l'eau peut éprouver, si on la fait passer à travers un tube qui n'est point incandescent. Plusieurs personnes ont cru qu'on pouvait en tirer des conséquences contraires à la théorie de MM. Lavoisier et Meusnier, sur la décomposition de l'eau » [20b].

Et si Kirwan, après la traduction remarquable de son *Essay sur le phlogistique*, fut finalement convaincu de se fier à la nouvelle doctrine chimique, il n'en a pas été de même pour Priestley qui, toujours irréductible, n'en a quant à lui pas fini avec les plus éminents défenseurs de la théorie de Lavoisier qu'il nomme Berthollet, Fourcroy, Guyton et Hassenfratz [21]. Cette reconnaissance (s'il en est) donne manifestement une place d'importance à Hassenfratz. Il se peut que Priestley se soit souvenu d'Hassenfratz pour deux raisons. Tout d'abord parce qu'il fut à la Révolution un des professeurs de la nouvelle École polytechnique (1795), avec Berthollet, Fourcroy et Guyton, mais aussi parce qu'ils ont travaillé en physiologie sur les mêmes sujets, la respiration des animaux et notamment celle des poissons, mais aussi la respiration humaine. Dans ce domaine, l'avis d'Hassenfratz semble avoir compté pour la communauté scientifique comme le rappelle le physiologiste Robley Dunglison (1798-1869) :

« Deux théories chimiques principales ont été formulées pour expliquer le mode de dégagement du carbone. La première est celle de Black, Priestley, Lavoisier, Crawford ; et d'autres [...] » [22]. Elle explique que « l'oxygène de l'air inspiré [...] se combine avec le carbone et l'hydrogène du sang veineux, donnant lieu à la formation d'acide carbonique et d'eau ; Et, comme dans ces combinaisons, l'oxygène passe de l'état d'un gaz rare à celui d'un gaz plus dense, ou d'un liquide, il y a un désengagement considérable de calorique, qui devient la source de la température élevée maintenue par le corps humain. Cette théorie chimique, qui trouve son origine principalement avec Lavoisier, La Place et Séguin, a été adoptée par de nombreux physiologistes avec peu de modifications ». Des expériences supplémentaires furent alors réalisées pour comprendre ce mode de fonctionnement : « M. Ellis, en effet, imaginait que le carbone est séparé du sang veineux [...] et qu'ensuite, entrant en contact direct avec l'oxygène, il est converti en acide carbonique [...]. Il est cependant évident que pour atteindre le sang circulant dans les poumons, l'oxygène doit, dans tous les cas, passer à travers les couches des vaisseaux pulmonaires. En outre, Priestley et Hassenfratz ont exposé le sang veineux à l'air atmosphérique et à l'oxygène dans une vessie, et dans tous les cas, les parties du sang, en contact avec les gaz, sont devenues d'une couleur fleurie. Les expériences des Drs Faust, Mitchell [...] confirment les faits développés par les expériences de Priestley, Hassenfratz et d'autres ».

Cette première théorie, ne satisfaisant pas tous les scientifiques, une « seconde théorie, que l'acide carbonique est généré au cours de la circulation, a été proposée par M. La Grange, à la

suite de l'objection qu'il voyait à la première hypothèse que le poumon devait être consommé par le désengagement perpétuel du calorique en son sein [...]. Il a donc suggéré que, dans les poumons, l'oxygène est simplement absorbé, passe dans le sang veineux, circule avec lui et s'unit, dans son cours, avec le carbone et l'hydrogène, de manière à former de l'acide carbonique et de l'eau, qui circulent avec le sang et sont finalement expirés des poumons ». Cette seconde théorie a été soutenue par « Hassenfratz, Edwards, Müller, Bischoff, Magnus et d'autres [...] ».

C'est bien la reconnaissance d'Hassenfratz qui se fait dans cet état des lieux des théories de la respiration.

Vers de nouveaux horizons...

De 1786 à 1792, Hassenfratz s'est montré aux côtés de Lavoisier un partisan zélé et un défenseur actif face à des oppositions ou des propositions opposées à la chimie qu'il tentait de développer avec toute la fougue et les compétences dont il était capable. Reconnu dans ce rôle à l'échelle nationale, il l'est aussi au niveau international. Ambitieux et désireux de réussir une carrière de grande envergure, Hassenfratz n'aurait pas refusé les titres officiels de directeur de laboratoire ou encore celui de premier disciple de Lavoisier. Ce titre, s'il exista, fut officieux. Quant au premier disciple de Lavoisier, plusieurs noms comme ceux de Chaptal, Meusnier de la Place, Berthollet et Hassenfratz sont cités par les historiens. Ils montrent la complexité de répondre à cette question tout en situant dans différentes catégories (géomètre pour Meusnier, médecin-chimiste de l'ancienne génération pour Berthollet, chimiste industriel provincial pour Chaptal, chimiste de la jeune génération pour Hassenfratz) et à une époque charnière (1783-1785) le moment où la chimie de Lavoisier commence à transformer véritablement les idées chez les acteurs du monde de la chimie. Hassenfratz, quant à lui, bien qu'il la pratique, n'aura plus l'occasion de l'enseigner officiellement. Recruté comme professeur de physique à l'École polytechnique et professeur de minéralogie (métallurgie) à l'École des Mines à partir de 1794-1795, l'épisode de l'aventure de la chimie dans sa carrière se trouve être définitivement derrière lui.

[1] Hassenfratz possède initialement une formation d'autodidacte des plus éclectiques : moussaillon sur un navire de ligne, ouvrier, charpentier, il devint ensuite élève-géographe puis géographe dans l'armée avant d'intégrer l'École des Mines sous la protection de Fourcroy et de Sage.

[2] Il existe deux mémoires sur l'air que Lavoisier transmet à la Société royale de médecine : « Mémoire sur les altérations qui arrivent à l'air dans plusieurs circonstances où se trouvent les hommes réunis en société », lu à l'Académie royale des sciences le 10 mai 1777 et à la Société royale de médecine le 15 février 1785 (*Œuvres de Lavoisier*, t. 5, Imp. nat., Paris, 1892, p. 271). Le second s'intitule « Altérations qu'éprouve l'air respiré », mémoire qui fut lu à la Société royale de médecine en 1785 (*Œuvres de Lavoisier*, t. 2, Imp. imp., Paris, 1862, p. 676). Voir aussi : W.A. Smeaton, Lavoisier's membership of the Société royale de médecine, *Annals of Science*, 1956, 12/3, p. 228-244.

[1] M. Beretta, P. Brenni, *The Arsenal of Eighteenth-Century Chemistry*, Boston, Brill, 2022, p. 42-43, 45 ; E. Jacques, *Lavoisier*, Ellipses, Paris, 2019, p. 280-281 ; J.-P. Poirier, *Lavoisier*, Pygmalion, Paris, 1994, p. 202, 204, 206 ; M. Berthelot, *La révolution chimique : Lavoisier*, Félix Alcan, Paris, 1890, p. 304.

[2] a) E. Grison, *L'Étonnant parcours du républicain J.H. Hassenfratz (1755-1827)*, Presses des Mines, Paris, 1996, p. 32-33 ; b) *Ibid.* p. 59-60.

[3] J.-P. Poirier, *La Science et l'Amour*, Pygmalion, Paris, 2003, p. 37.

[4] Pour J.-P. Poirier d'une part et E. Grison d'autre part, la place de directeur de laboratoire aurait été proposée par Lavoisier lui-même sous une forme directe ou indirecte (proposition d'un poste ou d'un dédommagement financier à hauteur de 1200 livres). Poirier, *op. cit.*, 2003, p. 85 ; E. Grison, *op. cit.*, 1996, p. 60 ; A.V. Arnault, *Biographie nouvelle des*

contemporains, tome 9^e, Babeuf, Paris, 1823, p. 54. Quoi qu'il en soit, ce titre désiré par Hassenfratz ne semble pas avoir été officialisé.

[5] J.-H. Hassenfratz, A. Adet, Mémoires sur de nouveaux caractères à employer en Chimie, in L.-B. de Morveau, A.-L. Lavoisier, C.-L. Berthollet, A. Fourcroy, *Méthode de nomenclature chimique*, Cuchet, Paris, 1787, p. 253-287 (Gallica).

[6] En 1790, la collaboration d'Hassenfratz aux quatre tomes des *Annales de chimie* atteint plus de 100 pages sur 320. E. Grison, L'éducation pour les arts et métiers : J.-H. Hassenfratz (1755-1827), publiciste et professeur, *Annales historiques de la Révolution française*, 1995, 302, p. 555-569. Le travail d'Hassenfratz se partage entre la publication d'articles originaux, la recension d'articles étrangers et leur traduction. Voir P. Bret (dir.), *Œuvres de Lavoisier, Correspondance*, vol. VI, Hermann, Paris, 1997, p. 170-171, 177-178, 202-203.

[7] a) *Essai sur le phlogistique, et sur la constitution des acides, traduit de l'anglais de M. Kirwan ; avec des notes de MM. De Morveau, Lavoisier, de la Place, Monge, Berthollet et de Fourcroy*, Paris, Rue et Hôtel Serpente, 1788 ; b) M. Goupil (dir.), *Œuvres de Lavoisier, Correspondance*, vol. V, Hermann, Paris, 1993, p. 135-136. Madame Lavoisier semblait vouloir faire publier cet ouvrage avec une illustration triomphante de la théorie de l'oxygène sur celle du phlogistique pour laquelle Hassenfratz proposait quelques idées.

[8] a) *Ibid.* p. 26. b) *Ibid.* p. 200.

[9] E. Jacques, *op. cit.*, 2019, p. 278-280. La collaboration entre Lavoisier et Seguin a été évoquée en détail dans *Œuvres de Lavoisier, Correspondance*, vol. VI, p. 427-438.

[10] P. Bret, La correspondance de Lavoisier : pratiques matérielles de la lettre dans un corps savant des lumières, *Bibliothèque de l'École des chartes*, 2013, 171/1, p. 153-184 ; *Œuvres de Lavoisier, Correspondance*, vol. VI, p. 150-151.

[11] L'appareil est fabriqué par Fortin en 1788 et doit être monté en 1789, *Œuvres de Lavoisier, Correspondance*, vol. V, p. 209-210. Lavoisier s'excuse auprès de Seguin de ne pas avoir le temps de pouvoir réaliser ces expériences avec lui car il vient d'être élu député de la ville de Paris.

[12] F.L. Holmes, *Lavoisier and the Chemistry of Life*, University Press of Wisconsin, 1984, p. 413-428.

[13] J.-H. Hassenfratz, Observations de M. Hassenfratz, relatives à un mémoire de M. Berlinghieri, *Ann. Chim.*, 1789, 3, p. 262-267.

[14] a) A. Seguin, A.-L. Lavoisier, Premier mémoire sur la respiration des animaux, *Œuvres de Lavoisier*, t. 2, Imp. imp., Paris, 1862, p. 688 ; Premier mémoire sur la transpiration des animaux, *ibid.* p. 704 (Gallica) ; b) A.-L. Lavoisier, Second mémoire sur la transpiration des animaux, *Œuvres de Lavoisier*, t. 5, Imp. nat., Paris, 1892, p. 379 (Gallica).

[15] E. Grison, *op. cit.* 1996, p. 116-121. Sur les réflexions d'Hassenfratz sur la respiration et l'assimilation des végétaux : Mémoire sur la combinaison de l'oxygène avec le carbone et l'hydrogène du sang, sur la dissolution de l'oxygène dans le sang, et sur la manière dont

le calorique se dégage, *Ann. Chim.*, 1791, 9, p. 261-274 ; Sur la nutrition des végétaux, *Ann. Chim.*, 1792, 13, p. 178-192, 318-330 ; *Ann. Chim.*, 1792, 14, p. 55-64.

[16] Lettre de la Commission des expériences sur la végétation à Seguin et Hassenfratz, *Œuvres de Lavoisier, Correspondance*, vol. VII, p. 97.

[17] La liste de ce programme dans l'ordre des idées : l'économie animale, respiration, transpiration, digestion, la nature des humeurs animales, l'économie des plantes, la nutrition des plantes (Holmes, *op. cit.*, 1984, p. 485).

[18] E. Jacques, *op. cit.*, 2019, p. 360-364 ; M. Gyung Kim, *Affinity, that elusive dream*, MIT Press, 2003, p. 336.

[19] Pour Perrin, Adet adhère à la doctrine chimique dès son entrée au service de Lavoisier en 1786 et de même pour Seguin en 1789. Il place pour Hassenfratz la date de 1786 alors que J.-P. Poirier le situe déjà chez Lavoisier au laboratoire dès 1783. C.E. Perrin, The chemical revolution: shifts in guiding assumptions, in *Scrutinizing Science*, A. Donovan, Kluwer Academic Publisher, 1988, p. 116 ; J.-P. Poirier, *op. cit.*, 2003, p. 37. Cette date semble confirmée par E. Grison qui indique que Lavoisier et Hassenfratz doivent se connaître autour de 1782-1783 (E. Grison, *op. cit.* ; 1996, p. 59).

[20] a) Lettre de M. Hassenfratz à M. de La Métherie sur la calcination des métaux dans l'air pur et la décomposition de l'eau, *Journal de Physique*, 1786, XXIX, p. 305. Si Hassenfratz reconnaît la justesse de l'expérience des 28 et 29 février 1785, il utilise encore l'expression air déphlogistiqué. b) A. Adet, Lettre à M. Ingenhousz, sur la décomposition de l'eau, *Journal de Physique*, XXVIII, 1786, p. 436-437.

[21] M. Conlin, The American mission of citizen Pierre-Auguste Adet: Revolutionary chemistry and diplomacy in the early republic, *The Pennsylvania Magazine of History and Biography*, 2000, 124/4, p. 489-520 (p. 514).

[22] R. Dunglison, *Human physiology* (1832), 8^e éd., 1856, vol. I, p. 315-317 (traduction personnelle).

Éric JACQUES,

Vice-président du groupe SCF Histoire de la chimie, professeur de chimie en BTS, Lycée Louis-Vincent, Metz, doctorant en histoire des sciences, Archives Henri Poincaré, Université de Lorraine, Unité de Recherche sur les sciences et les techniques, Université Paris-Saclay, Orsay.

* Eric.Jacques@ac-nancy-metz.fr



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>

Pourquoi nous devrions parler de réactions de glycation ou de réactions amino-carbonyles plutôt que de réactions de Maillard

- Résumé** Alors que le nombre de publications scientifiques traitant des « réactions de Maillard » augmente, l'auteur a identifié que les réactions entre les saccharides et les composés aminés ont été découvertes et étudiées bien avant Louis-Camille Maillard, par des scientifiques tels que Lucien Dusart, Paul Thénard, Paul Schützenberger, Hugo Schiff, Emil Fischer ou Oswald Schmiedeberg. Après quelques travaux limités de Maillard, entre 1911 et 1913, les mécanismes des « réactions amino-carbonyles » ont été explorés par Mario Amadori, John E. Hodge et Kurt Heyns, entre autres.
- Mots-clés** Maillard, réactions de glycation, saccharides, acides aminés, peptides, protéines, mélanoidines, réactions amino-carbonyles.
- Abstract** **Why we should talk about glycation reactions or amino-carbonyl reactions rather than Maillard reactions**
As the number of scientific publications dealing with "Maillard reactions" is increasing, the author identified that reactions between saccharides and amino compounds were discovered and investigated well before Louis-Camille Maillard, with scientists such as Lucien Dusart, Paul Thénard, Paul Schützenberger, Hugo Schiff, Emil Fischer or Oswald Schmiedeberg. After some limited work by Maillard, between 1911 and 1913, the mechanisms of the "amino-carbonyl reactions" were explored by Mario Amadori, John E. Hodge, and Kurt Heyns, among others.
- Keywords** Maillard, glycation reactions, saccharides, amino acids, peptides, proteins, melanoidins, amino-carbonyl reactions.

Mes amis me pardonneront-ils ? Après avoir proposé, pendant des décennies, l'idée que Louis Camille Maillard (1878-1936) méritait plus de reconnaissance qu'il n'en avait dans les années 1980, j'avoue que j'avais en partie tort : certes, Maillard a publié quelques courts articles et une longue et minutieuse revue des réactions amino-carbonyles, incluant un rapport de ses propres expériences [1-7], mais une recherche historique attentive montre qu'il n'est pas celui qui a découvert ces réactions, et qu'il n'est pas non plus celui qui en a trouvé les mécanismes.

L'essentiel de ce qui suit a été publié dans trois revues – d'abord dans les *Notes académiques de l'Académie d'agriculture de France* [8] et aussi dans un chapitre du *Handbook of Molecular Gastronomy* [9], mais certaines erreurs historiques ont subsisté dans ces deux textes ; elles viennent d'être corrigées dans la revue d'IMARS (la société savante qui s'intéresse aux... réactions de Maillard), après que soient trouvées davantage d'informations historiques, sur la base d'articles qui ont souvent été publiés en allemand.

Beaucoup de confusion !

À propos des réactions qui reçoivent parfois le nom de Maillard dans les publications scientifiques, des commentaires doivent être faits, et dans ce qui suit, nous analyserons des phrases tirées de publications récentes, sans citer les auteurs, afin de ne pas les blesser.

En supposant provisoirement que les réactions amino-carbonyles méritent le nom de Maillard, il est certain que l'on pourrait parler aussi bien de « la réaction de Maillard » ou de « réactions de Maillard », comme pour d'autres réactions classiques en chimie organique (condensation de Würtz, réaction de Grignard, réaction de Diels-Alder, etc). En revanche, des phrases comme « *La réaction de Maillard est*

une série de réactions très complexes » peuvent être critiquées d'un point de vue grammatical, mais aussi d'un point de vue scientifique, car l'adjectif (complexe) et l'adverbe (très) devraient être remplacés par la réponse à la question « combien ».

La confusion entre « réaction de Maillard » (ou « réactions de Maillard ») et « réactions de brunissement non enzymatique » dans leur ensemble est plus grave, car il existe de nombreuses réactions de brunissement non enzymatique qui n'ont pas été étudiées par Maillard (comme la caramélisation) et qui ne commencent pas par la condensation d'un groupe amine (d'un acide aminé, d'un peptide ou d'une protéine) avec un saccharide réducteur [10-11]. Des phrases telles que « *La glycation, réaction naturelle qui se produit pendant la transformation des aliments, également connue sous le nom de brunissement non enzymatique ou de réaction de Maillard, peut améliorer les propriétés physicochimiques et la fonctionnalité des protéines alimentaires* » peuvent également être critiquées à plusieurs égards. Tout d'abord, la transformation des aliments n'est pas naturelle (selon les dictionnaires, quelque chose est « naturel » lorsqu'il n'est pas le résultat d'une action réalisée par des êtres humains) [12], et les réactions qui se produisent pendant la transformation des aliments ne sont pas « naturelles », puisqu'elles sont déclenchées par le cuisinier. De plus, une telle phrase assimile toutes les réactions de brunissement non enzymatique à des réactions de Maillard, ce qui est faux, et la glycation n'est pas le nom du brunissement non enzymatique, comme nous le verrons plus loin.

Des phrases comme « *Des réactions de Maillard non enzymatiques entre des sucres réducteurs et des protéines, des lipides ou des acides nucléiques* » sont également contestables, parce que les « réactions de Maillard » sont précisément non enzymatiques : parler de « réactions de Maillard non enzymatiques » est pléonastique, et, à l'inverse, il n'y a pas de

« réactions de Maillard enzymatiques ». Moins grave, mais qui mérite d'être observé : « sucre » est un « *terme vague appliqué aux monosaccharides et aux oligosaccharides inférieurs* » [13]. Enfin, une question est de savoir si Maillard a jamais envisagé des réactions entre saccharides réducteurs et lipides, ou avec des acides nucléiques : la réponse est non, et il n'utilise le mot « triglycéride », par exemple, que dans la conclusion de son mémoire de 1913 (p. 402) pour désigner des composés tels que le glycérol, et non les triacylglycérols. Dans toute cette discussion, un point important est de savoir quels types de réactions Maillard a réellement étudiés : entre les saccharides réducteurs et les peptides et les protéines, ou entre les saccharides réducteurs et les acides aminés ? Ici, l'histoire de la chimie doit être explorée avec soin, en ne se référant qu'aux sources primaires, car de nombreuses erreurs se trouvent dans les publications ultérieures sur cette histoire (voir ci-après).

Avec des phrases telles que « *La réaction de Maillard est l'une des réactions chimiques les plus importantes qui se produisent lors du chauffage ou de la conservation des aliments* », la question est de savoir quelle est l'« importance » de ces réactions dites de Maillard : en supposant que l'on puisse mesurer cette « importance » (d'un point de vue qui reste à choisir : économie, fréquence, effet sur la santé humaine, etc.), cette « importance » doit être comparée quantitativement à d'autres réactions telles que l'oxydation des lipides ou la pyrolyse des protéines, par exemple.

Il est parfois ajouté, même sur des sites Internet universitaires et dans des articles scientifiques, que « les réactions de Maillard se produisent entre un composé carbonyle, tel qu'un sucre réducteur, et une amine, telle qu'un acide aminé, un peptide ou une protéine » [14], mais la même question que précédemment peut être examinée : quels types de composés aminés Maillard a-t-il étudiés ?

Enfin, il est parfois écrit que « *la différence entre le brunissement de Maillard et la caramélisation est que cette dernière se produit à des températures comprises entre 120 et 150 °C, alors que les réactions de Maillard ont lieu même à température ambiante* ». Mais il faut sans doute plutôt y voir une différence de réactifs : les amines et les saccharides réducteurs subissent une condensation dans les réactions étudiées par Maillard (il en a fait lui-même la remarque), alors que les saccharides seuls subissent une pyrolyse dans la caramélisation.

Une brève histoire de la glycation

Pour mieux comprendre ce que Maillard a fait et ce qu'il n'a pas fait, il semble opportun de commencer l'histoire des réactions amino-carbonyles en 1856, c'est-à-dire plus de deux décennies avant la naissance de Maillard, lorsque le pharmacien Lucien Dusart publie dans les *Archives de médecine* ses résultats sur la réaction du « glucose » (probablement du D-glucose) et de l'ammoniaque [15] : « *Ces rapprochements acquièrent de l'intérêt, si l'on songe qu'en chauffant en vase clos à une température de 150 ° environ, soit du glucose, du sucre de lait ou de l'amidon avec de l'ammoniaque liquide, on obtient une matière azotée, précipitable par l'alcool en filaments élastiques et donnant par le tannin une matière non putrescible. Dans ces expériences, qui avaient pour but la génération artificielle de matières albuminoïdes, j'ai fixé jusqu'à 14 pour 100 d'azote, en maintenant les substances réagissantes pendant douze et quinze jours dans un four dont la température variait de 150 à 200 °. J'ajouterai que le produit obtenu dans ces conditions présentait avec le gluten une grande analogie de propriétés physiques, mais ne possédait aucune des réactions chimiques qui caractérisent les matières albuminoïdes naturelles, si ce n'est l'odeur de corne brûlée commune à d'autres substances azotées* ». On constate ici

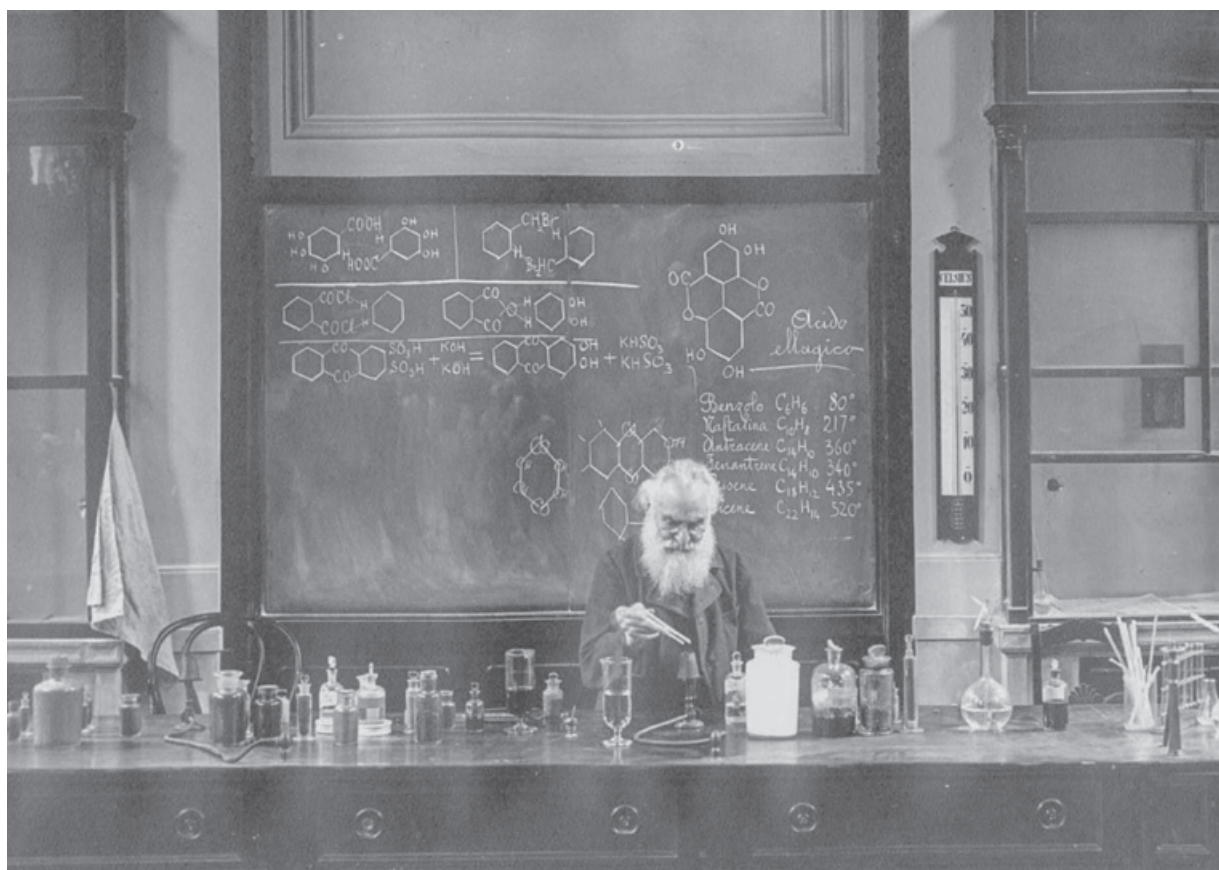


Figure 1 - Hugo Schiff (1834-1915) donnant un cours à Florence, le 26 avril 1915.



Figure 2 - Emil Fischer, en 1912.

que l'objectif était l'étude des protéines, comme pour de nombreux chimistes par la suite.

Avant de passer à l'étape historique suivante, ajoutons que Lucien Pierre Joseph Dusart, né à Saint-Amand-les-Eaux dans le nord de la France, le 28 juillet 1831, a passé le concours de l'internat des hôpitaux en 1853, et a été reçu pharmacien en

1859. Il travailla d'abord à Paris, de 1868 à 1885, et l'un de ses internes fut Léon Midy (1847-1928), qui créa plus tard les célèbres Laboratoires Midy.

Quatre ans après la découverte de Dusart, l'agronome français Paul Thénard (1819-1884) fit indépendamment le même genre d'expériences en explorant l'« acide fumique » [16-17], écrivant : « Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque à travers du glucose fondu dans son eau de cristallisation à une température inférieure à 100°, le gaz est facilement absorbé, et l'on n'obtient que de l'eau ainsi que la formation de diverses substances brunes (avec moins de 10 % d'azote) ». La publication de Thénard déclencha de vives réclamations de la part de Dusart (1861) et de Paul Schützenberger (1829-1897), qui avait également étudié la réaction de l'ammoniaque et des « hydrates de carbone » [18].

Puis, en 1866, le chimiste d'origine allemande, plus tard naturalisé italien, Hugo Schiff (1834-1915), découvrit que les aldéhydes (y compris les monosaccharides) peuvent réagir avec les amines – en particulier avec les acides aminés –, formant des composés sombres [19-20] (figure 1). Dans son article, il discute de la réaction du D-glucose, de l'aniline et de la p-toluidine, et il propose la formation d'imines (aujourd'hui appelées bases de Schiff) à partir d'aldéhydes et d'amines.

En 1871 (toujours avant la naissance de Maillard), Robert Sachsse (1840-1895) s'appuya explicitement sur les travaux de Dusart, Thénard et Schützenberger, et rapporta la réaction entre le lactose et l'aniline [21]. Mais le chimiste allemand Emil Fischer (1852-1919, figure 2) effectua un travail beaucoup plus important dans les années 1880. Il explora – parmi de nombreuses autres réactions – les réactions entre les saccharides et les composés aminés, d'abord entre le D-glucose ou le D-fructose et la phénylhydrazine (figure 3), mais aussi entre le saccharose et la phénylhydrazine, obtenant le 1-amino-1-désoxyfructose [22]. Nous verrons plus loin l'importance de Fischer dans cette histoire : c'est beaucoup plus que la brève description donnée ici (et pour les raisons que nous donnons plus loin, il est proposé que toutes les références sur les travaux de Fischer concernant les réactions amino-carbonyles soient trouvées dans Maillard, 1913).

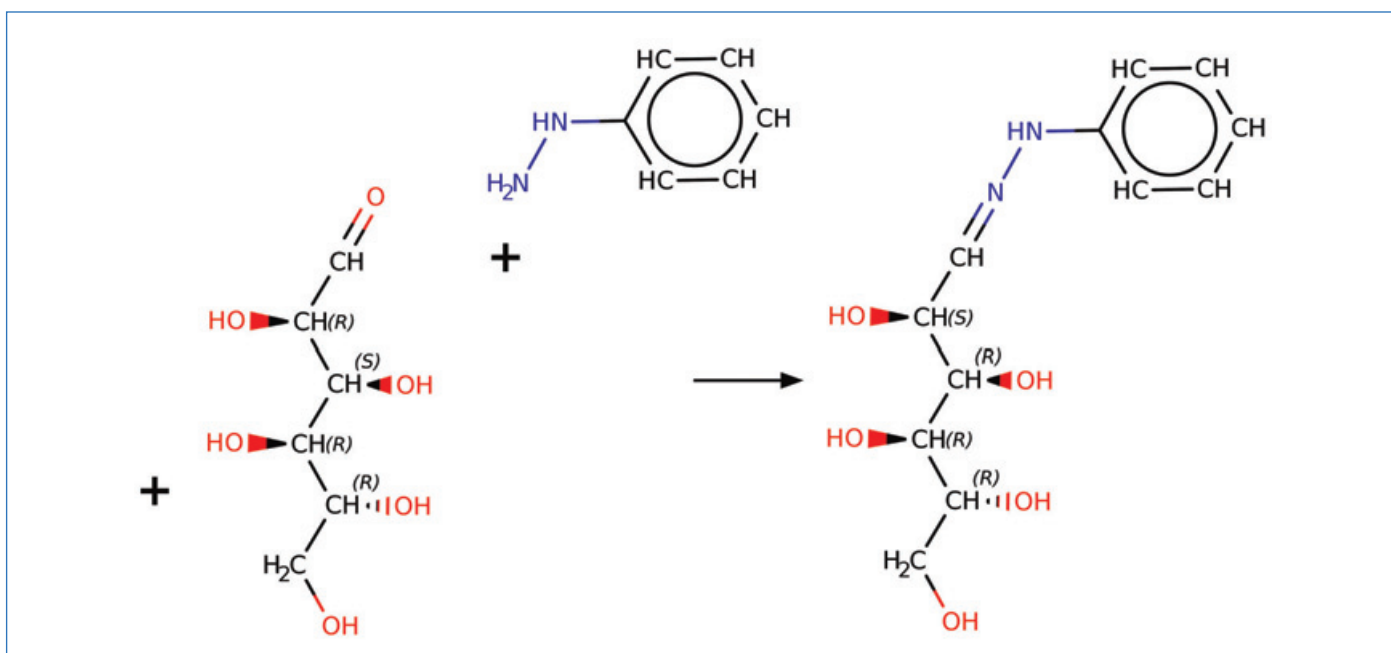


Figure 3 - Fischer progressa dans l'étude des saccharides à l'aide de phénylhydrazine, qu'il fit notamment réagir avec le D-glucose. En réalité, un excès de phénylhydrazine conduit à une osazone avec deux résidus de phénylhydrazine.

I.

Arbeiten aus dem Laboratorium für experimentelle Pharmakologie
zu Strassburg.

127. Ueber die Elementarformeln einiger Eiweisskörper und über die Zusammensetzung und die Natur der Melanine.

Von

O. Schmiedeberg.

Wenn man über das Wesen der chemischen Vorgänge ins Klare kommen will, die den Umwandlungen und Umsetzungen der Eiweisskörper im thierischen Organismus zu Grunde liegen, so scheint dieses Ziel unter anderem in der Weise erreichbar zu sein, dass man die Zusammensetzung und die Natur solcher unter normalen oder pathologischen Verhältnissen vorkommender Körperbestandtheile näher kennen zu lernen sucht, die nicht blos Endproducte oder kleinere Trümmer des zersetzten Eiweissmolecils bilden, sondern zu diesem in näherer, deutlich erkennbarer Beziehung stehen. Bisher ist von solchen Körperbestandtheilen wenig oder gar nichts bekannt. Deshalb bietet die Frage, ob die schwarzen oder dunkelbraunen, physiologischen und pathologischen Pigmente, für welche man die Collectivbezeichnung Melanin beibehalten kann, ganz eigenartige, selbständig aufgebaute Verbindungen, wie der Blutfarbstoff, sind, oder ob sie sich als nähere Abkömmlinge der Eiweissstoffe kennzeichnen, ein hervorragendes biologisches Interesse. Berdez und Nencki¹⁾ gelangten bei ihren Untersuchungen über die Farbstoffe der melanotischen Sarkome zu dem Resultat, dass das Pigment nicht durch Umbildung des Blutfarbstoffes entsteht, sondern wahrscheinlich durch eine eigenthümliche Condensation aus dem Eiweiss hervorgeht.

Figure 4 - Début de la publication où Schmiedeberg introduit le terme « mélanoïdine ».

En 1888, B. Sorokin étudia la réaction entre le D-glucose et l'aniline, et d'autres chimistes explorèrent tout ce domaine, mais une étape importante fut franchie par Oswald Schmiedeberg (1838-1921) en 1897 [23-24]. Dans son article « Ueber die Elementarformeln einiger Eiweisskörper und über die Zusammensetzung und die Natur der Melanine » (Sur les formules élémentaires de quelques corps issus du blanc d'œuf sur la composition et la nature de la mélanine), il introduit le mot « mélanoïdine » : « Si les protéines sont chauffées pendant longtemps avec des acides minéraux concentrés, elles se dissolvent d'abord dans ceux-ci, le liquide devient alors violet ou rougeâtre, prenant progressivement une couleur brune de plus en plus foncée, jusqu'à ce que finalement des masses floconneuses brun-noir apparaissent, qui correspondent tout à fait dans leurs propriétés aux pigments animaux noirs solubles dans les alcalis, mais qui semblent provenir du blanc d'œuf d'une manière différente des mélanines et des acides mélaniques naturels et peuvent donc être appelées mélanoïdines et acides mélanoïdiques » (figure 4).

Également important, car cité plus tard par Maillard (1913), Cornelis Adriaan Lobry van Troostenburg de Bruyn a obtenu en 1898 de la D-glucosamine à partir de D-fructose et d'ammoniaque (cristallisé par M. Breuer), un composé important dans le schéma réactionnel publié plus tard par Hodge (1953).

Terminons ce bref historique en 1908 avec deux résultats. Tout d'abord, J. C. Irvine et R. Gilmour ont exploré la réaction entre le D-glucose et la p-toluidine (étudiée auparavant par Schiff). Ensuite, le technologue anglais de la bière A. R. Ling a observé que « pendant la production de bière, lorsque la température est comprise entre 120 °C et 150 °C, une odeur et une couleur sont produites ; les acides aminés réagissent probablement avec les sucres » [25]. Cette dernière hypothèse était facile à construire sur la base des travaux bien connus de Fischer et d'autres. En passant, il est intéressant de noter que certains articles traitant de l'histoire des réactions amino-carbonyles attribuent cette citation à deux auteurs, « Ling et Malting » ; mais c'est faux, car « Malting » n'était pas le co-auteur de Ling, mais seulement le titre de l'article [25].

Le travail de Maillard

Entre 1911 et 1913, Maillard publia les articles suivants :

- Condensation des acides aminés en présence de la glycérine : cycloglycylglycines et polypeptides [1] ;
- Synthèse des peptides inférieurs par une méthode nouvelle et directe, voisine des réactions biologiques [2] ;
- Recherche du mécanisme naturel de formation des albuminoïdes [3] ;

- Action des acides aminés sur les sucres ; formation des mélanoidines par voie méthodique [4] ;
- Réaction générale des acides aminés sur les sucres : ses conséquences biologiques [5] ;
- Formation de matières humiques par action de polypeptides sur les sucres [6] ;
- Genèse des matières protéiques et des matières humiques (action de la glycérine et des sucres sur les acides α -aminés [7].

Médecin français, Maillard était né en 1878 à Pont-à-Mousson, près de Nancy, où le pharmacien Henry Braconnot (1780-1855) avait œuvré avec un immense talent [26]. Maillard y commença ses travaux, avant de s'installer à Paris, puis à Alger. Dans son grand mémoire publié en 1913 (mélange de revue et de rapport d'expériences personnelles), il reconnaît que ses études, centrées sur la synthèse des protéines, n'ont pas commencé avec lui : « *Les recherches qui font l'objet du présent mémoire, et dans lesquelles j'ai étudié les phénomènes de condensation de divers ordres que subissent les acides α -aminés en présence de la glycérine et des sucres, ne sont qu'un petit fragment de la somme énorme de travail qu'ont dû fournir les chimistes, depuis près d'un siècle bientôt, dans l'espoir d'élucider, par la double voie analytique et synthétique, le problème des albuminoïdes* » [par « albuminoïde », Maillard entendait les protéines]. [...] *L'étude constitutionnelle des matières albuminoïdes, préface obligatoire de leur reproduction synthétique, remonte assez haut dans l'histoire de la Chimie. Il y aura dans quelques années un siècle déjà que H. Braconnot [27], en traitant la gélatine par l'acide sulfurique fort, sut obtenir en abondance le « sucre de gélatine », le glycocolle [glycine], qui devait être reconnu plus tard comme un acide aminé, le type même de la série. En attaquant de la même façon la matière musculaire, Braconnot découvrait la leucine, moins pure sans doute que celle dont nous pouvons disposer aujourd'hui, mais dont l'intérêt n'était pas moins considérable pour la constitution des albuminoïdes. H. Braconnot tenait en 1820 les premiers représentants de la série dont ses successeurs allaient accroître l'importance numérique et fonctionnelle. Au cours du XIX^e siècle se succédèrent un grand nombre de recherches où toujours nous voyons la décomposition des matières protéiques fournir plusieurs de ces corps que nous rangeons aujourd'hui dans le groupe des acides aminés* ».

Comme on l'a dit, de nombreux scientifiques, dont Dusart, avaient étudié la synthèse des protéines avant lui. En particulier Maillard, qui connaissait les résultats importants de Fischer, voulait synthétiser les protéines dans des conditions plus douces : « *On considère aujourd'hui les matières albuminoïdes comme formées essentiellement, pour une partie prépondérante de leur molécule tout au moins, d'un semblable entassement d'acides aminés, enchaînés les uns aux autres par déshydratation entre les groupes carboxyles -COOH et les aminogènes -NH², c'est-à-dire par le chaînon -CO-NH-, répété un nombre plus ou moins grand de fois dans l'intérieur de la molécule. C'est la rupture successive de ces chaînons -CO-NH- par l'hydratation, qui produit la dégradation progressive de la matière albuminoïde sous l'action des réactifs ou des ferments, en l'amenant, à travers des stades variés d'albumoses et de peptones, jusqu'à l'état définitif de simples aminoacides. Les peptones elles-mêmes doivent donc être considérées comme des chaînes complexes d'acides aminés, et c'est cette conception qui a suggéré à E. Fischer le nom de peptides ou polypeptides pour les chaînes artificielles d'acides aminés que Th. Curtius ou E. Fischer lui-même ont réussi à créer par les procédés synthétiques dont nous dirons plus loin quelques mots* ».

Fischer est cité 91 fois dans le document de 423 pages de Maillard, avec des notes de bas de page telles que « *Je me suis aperçu plus tard que E. Fischer a déjà recommandé, dans un mémoire ultérieur (Ber. d.d.chem. Ges, 30, 1906, voir p. 559) le remplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide acétique ou l'acide iodhydrique lors de la neutralisation. Mes observations ne doivent donc être considérées que comme une simple confirmation des données de E. Fischer lui-même* ».

Qu'a fait Maillard d'original ? À la fin de son introduction, quatre parties sont annoncées. La première traite de la réaction du glycérol avec la glycine, créant la cyclo-glycyl-glycine et des composés polycycliques. La deuxième traite de la réaction du glycérol avec les acides alpha aminés. La troisième partie traite de la réaction de la glycérine avec des mélanges d'acides aminés. Et la quatrième partie étudie « *l'action des sucres sur les acides alpha aminés ; on y constate la formation de substances très curieuses, identiques aux mélanoidines ou aux matières humiques azotées des auteurs, réaction générale dont la découverte est de nature à éclairer la structure de ces substances jusqu'alors mystérieuses dans leur origine comme dans leur constitution* ».

L'essentiel des travaux expérimentaux est fondé sur l'utilisation du glycérol (appelé glycérine à l'époque) comme l'avait fait avant lui Theodor Curtius (1883), et comme l'avait fait aussi très abondamment Fischer : « *La méthode d'E. Fischer a pour double caractère d'être indirecte et artificielle. Elle est indirecte car elle ne soude pas ensemble une série d'acides aminés préexistants ; mais pour construire le n-ième aminoacide à l'extrémité d'une chaîne de rang (n-1), elle est obligée d'apporter successivement des fragments qui ne constitueront la molécule de l'acide qu'après un ensemble de réactions. Elle est artificielle, car elle met en jeu l'alcool absolu, le gaz chlorhydrique, le brome, le chlorure de thionyle, l'ammoniac concentré, bref tout un arsenal de réactifs violents dont ne disposent pas le corps humain ni les autres organismes vivants. La nature procède tout autrement. Notre organisme reçoit une série d'acides aminés séparés les uns des autres par le jeu de la digestion ; et ce sont ces aminoacides entiers que doit réassocier notre muqueuse intestinale pour en constituer nos propres matériaux albuminoïdes. Pour éclairer le mécanisme de ce processus direct et naturel, il est donc indispensable de trouver une nouvelle synthèse des polypeptides qui réponde aux deux conditions suivantes : 1° Partir non point d'un chlorure d'acide halogéné ou de quelque autre fragment non biologique, mais bien des acides aminés eux-mêmes ; 2° obtenir l'enchaînement peptidique de ces acides aminés sans recourir à l'intervention d'autres substances que celles dont dispose l'organisme. Tel est le problème auquel je me suis efforcé d'apporter une contribution. J'ai eu la bonne fortune de rencontrer dans une substance très répandue chez les êtres vivants, la glycérine, un agent de condensation qui m'a permis de réaliser déjà la synthèse d'un certain nombre de polypeptides, par un procédé qui pour la première fois ne semble pas heurter notre conception des phénomènes biologiques* ».

C'est dans la quatrième partie de son mémoire que Maillard aborde l'action des sucres sur les acides α -aminés : « *Malgré leurs fonctions alcooliques, les sucres ne se comportent pas, vis-à-vis des acides α -aminés, comme des agents de condensation peptidogène, comparables à la glycérine. La présence de la fonction aldéhydrique (ou cétonique) donne lieu à des phénomènes d'un ordre tout différent. Un mélange de glycocolle [glycine] et d'un excès apparent de glucose, mis en solution aqueuse concentrée et porté à 100 °, brunît au bout de quelques minutes, puis mousse par suite d'un abondant dégagement*

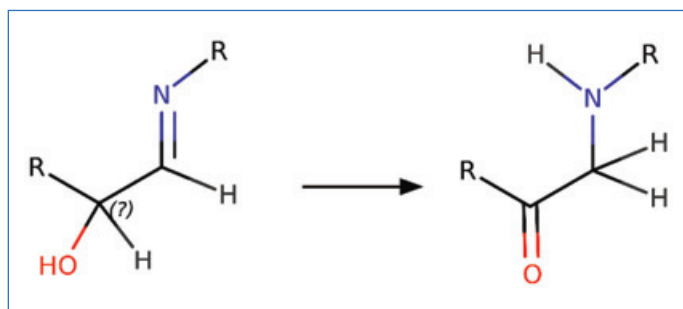


Figure 5 - Réarrangement d'Amadori.

gazeux, et laisse comme résidu une masse amorphe, d'un brun noir, en grande partie insoluble dans l'eau ».

Maillard a reconnu que ce phénomène avait été étudié par Ling avant lui, mais sans se concentrer sur la formation du CO₂. Il ne donne que peu d'indications pour interpréter ce phénomène qui, comme on le voit, a été observé bien avant lui. Il écrit seulement : « La réaction primitive peut être interprétée comme une série de phénomènes : a.-Condensation de la fonction amine du glyco-colle avec la fonction aldéhydique du sucre ; b.-Rupture du carboxyle ; c.-Déshydratation enlevant des oxydriles et des atomes d'hydrogène du glucose, créant des doubles liaisons et probablement des cycles moléculaires ».

Observons enfin que le mémoire comporte un chapitre XX intitulé « Action des sucres sur certains polypeptides ».

Après Maillard

Maillard n'a pas expliqué les réactions amino-carbonyles, et, d'ailleurs, les mécanismes n'ont été étudiés que plus tard (entre 1925 et 1931) par Mario Amadori (1886-1941), en faisant réagir des hydroxyaldéhydes avec des amines pour faire des α -aminocétone selon un mécanisme différent de celui que Maillard avait conjecturé [28]. Il a découvert que la condensation du D-glucose avec une amine aromatique produit, selon les conditions expérimentales particulières, deux « isomères », l'un étant plus labile que l'autre [29]. En 1937, Richard Kuhn et Friedrich Weygand ont donné le nom d'Amadori à ce réarrangement [30] (figure 5).

Puis, dans les années 1950, Kurt Heyns – avec quelques collègues, tels que Hermann Breuer et Hans Paulsen – a publié de nombreux articles sur ces questions, explorant en particulier les α -hydroxycétone pour produire des 2-amino-2-désoxyaldoses [31-34], tandis que John E. Hodge a publié ses travaux souvent cités [35-36], en utilisant la bonne terminologie « réactions amino-carbonyles », qui pourrait être utilement utilisée aujourd'hui.

Bien sûr, il reste encore du travail à faire sur ces réactions, mais nous pouvons maintenant essayer de décider rationnellement quels noms doivent être donnés à quels mécanismes, réactions et composés. Pour prendre des décisions aussi importantes, nous devons reconnaître que Maillard n'a pas été le premier à étudier les brunissements non enzymatiques résultant de réactions entre des saccharides et des composés aminés : Dusart semble être le premier. Maillard n'a pas non plus été le premier à découvrir que les amines (ou acides aminés, ou peptides, ou protéines) peuvent réagir avec les saccharides. Il n'a pas découvert les mélanoidines. Et ce n'est pas lui qui a expliqué correctement les mécanismes impliqués dans les réactions amino-carbonyles. Dans l'histoire de l'étude de ces réactions, les principaux noms sont probablement Schiff, Fischer, Schmiedeberg, Amadori et Heyns.

Pourquoi a-t-on attribué à Maillard quelque chose qu'il n'a pas découvert ? Certes, il a publié un travail approfondi et complet, d'ailleurs plus centré sur la synthèse de peptides, mais son œuvre n'a pas l'ampleur de celles de Fischer, Curtius, Schützenberger ou d'autres. En 1986, le terme « glycation » a été discuté par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) comme un terme général pour les adduits saccharide-protéine, à ne pas confondre avec la « glycosylation » qui est un sous-type de glycation, c'est-à-dire résultant d'une réaction catalysée par une enzyme [37]. Or le terme « glycation » s'applique aux protéines, comme on l'a dit, alors qu'il faut souvent décrire l'ensemble des réactions entre les saccharides, et les protéines, peptides et acides aminés. À cet égard, l'expression « réaction amino-carbonyle » qu'utilisait Hodge est probablement le choix que l'on pourrait faire à l'avenir.

Pour terminer, il faut rappeler qu'il y a eu une forte opposition entre la France et l'Allemagne à la fin du XIX^e siècle et au début du XX^e siècle, avec beaucoup de nationalisme, au point que le chimiste alsacien Charles Adolphe Würtz déclarait en 1874 que « la chimie est une science française » [38]. Ironiquement, cette déclaration a été publiée à une époque où la chimie française était ralentie en raison de la réticence de certains chimistes français influents (par exemple, Marcelin Berthelot) à accepter l'idée moderne d'atomes et de molécules [39]. Il est maintenant temps d'être plus juste, et de mieux reconnaître l'apport de tous ceux qui ont contribué à la compréhension du domaine important des « réactions amino-carbonyles » : à titre personnel, j'utiliserai désormais cette dernière terminologie, et la diffuserai largement... ce que je viens de commencer à faire en publiant ce texte dans la revue *Highlights* de la société savante IMARS... et en le publiant ici.

[1] L.C. Maillard, Condensation des acides aminés en présence de la glycérine : cycloglycylglycines et polypeptides, *C.R. hebdomadaires Acad. sci.*, **1911**, 153, 1078.

[2] L.C. Maillard, Synthèse des peptides inférieurs par une méthode nouvelle et directe, voisine des réactions biologiques, *C.R. de la Section de Biologie*, **1911**, 71, 546.

[3] L.C. Maillard, Recherche du mécanisme naturel de formation des albuminoïdes, *Presse médicale*, **1912**, 20, 141.

[4] L.C. Maillard, Action des acides aminés sur les sucres ; formation des mélanoidines par voie méthodique, *C.R. hebdomadaires Acad. sci.*, **1912**, 154, 66.

[5] L.C. Maillard, Réaction générale des acides aminés sur les sucres : ses conséquences biologiques, *C.R. de la Section de Biologie*, **1912**, 72, 599.

[6] L.C. Maillard, Formation de matières humiques par action de polypeptides sur les sucres, *C.R. hebdomadaires Acad. sci.*, **1913**, 156, 1159.

[7] L.C. Maillard, *Genèse des matières protéiques et des matières humiques (action de la glycérine et des sucres sur les acides α -aminés)*, Masson, Paris, **1913**.

[8] H. This, "Maillard products" and "Maillard reactions" are much discussed in food science and technology, but do such products and reactions deserve their name?, *Notes Académiques de l'Académie d'agriculture de France (N3AF)*, **2016**, 1(3), p. 1-10.

[9] H. This vo Kientza, Improve wordings. In *Handbook of Molecular Gastronomy*, R. Burke, A. Kelly, C. Lavelle, H. This vo Kientza (eds), CRC Press, **2021**.

[10] J. Defaye, J.-M. Fernandez, Protonic and thermal activation of sucrose and the oligosaccharide composition of caramel, *Carbohydr. Res*, **1994**, 256, C1-C4.

[11] Q. Rao, X. Jiang, Y. Li, M. Samiwala, T.P. Labuza, Can glycation reduce food allergenicity?, *J. Agric. Food Chem.*, **2018**, 66, p. 4295-99.

[12] TLFi, Naturel, **2023**, <http://stella.atilf.fr/Dendien/scripts/tlfiv5/visusel.exe?14;=4111126065;r=1;nat=;sol=9> (consulté le 07/06/2023).

[13] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed (the "Gold Book"), A.D. McNaught, A. Wilkinson (eds), Blackwell Scientific Publications, **2019**, <https://doi.org/10.1351/goldbook> (consulté le 01/04/2023).

[14] H. This, Molecular gastronomy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 83-88.

[15] M. Dusart, Sur la question relative au mode de formation de certaines matières azotées. Remarques de M. Dusart à l'occasion d'une réclamation de priorité de M.P. Thenard, *C.R. hebdomadaires Acad. sci.*, **1861**, 52, 974.

- [16] P. Thenard, Considérations sur la formation de certaines matières azotées, et particulièrement sur l'acide fumique, *C.R. hebdomadaires Acad. sci.*, **1861**, 52, p. 444-450.
- [17] P. Thenard, Sur la question relative au mode de formation de certaines matières azotées, *C.R. hebdomadaires Acad. sci.*, **1861**, 52, 702.
- [18] M. Schützenberger, Action de l'ammoniaque caustique sur les substances organiques ; réclamation de priorité adressée, à l'occasion d'une communication récente, *C.R. hebdomadaires Acad. sci.*, **1861**, 52, 641.
- [19] H. Schiff, Eine neue Reihe organischer Diamine, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1866**, 140, p. 92-137.
- [20] W. Qin, S. Long, M. Panunzio, S. Biondi, Schiff bases: a short survey on an evergreen chemistry tool, *Molecules*, **2013**, 18, p. 12264-289.
- [21] R. Sachsse, Ueber einige stickstoffhaltige Verbindungen des Milchzuckers, *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, **1871**, 2, 834.
- [22] E. Fischer, Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten, *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, **1884**, 17, p. 579-584.
- [23] O. Schmiedeber, Ueber die Elementarformeln einiger Eiweisskörper und über die Zusammensetzung un die Natur der Melanine, *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, **1897**, 39, 1.
- [24] A. Philippu, R. Seifert, History of pharmacology: 1-the Department of Pharmacology of the University of Tartu (Dorpat): genealogy and biographies, *Naunyn Schmiedebergs Archives of Pharmacology*, **2023**, 396, p. 5-17, doi: 10.1007/s00210-022-02328-x.
- [25] A.R. Ling, Malting, *Journal of the Institute of Brewing*, **1908**, 14, p. 494-521.
- [26] J.L. Rivail, Louis Camille Maillard, « bienfaiteur de l'humanité », *Communication de l'Académie Stanislas*, Nancy, 15 avril **2005**.
- [27] H. Braconnot, Mémoire sur la conversion des matières animales en nouvelles substances par le moyen de l'acide sulfurique, *Annales de Chimie et de Physique*, **1820**, 12, 433.
- [28] T.M. Wrodnigg, B. Eder, The Amadori and Heyns rearrangements: landmarks in the history of carbohydrate chemistry or unrecognized synthetic opportunities?, *Top. Cur. Chem.*, **2001**, 215, p. 115-152.
- [29] M. Amadori, The condensation product of glucose and p-anisidine, *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei*, **1929**, 9, p. 226-230.
- [30] R. Kuhn, F. Weygand, Die Amadori Umlagerung, *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, **1937**, 70B, p. 769-772.
- [31] K. Heyns, H. Paulsen, H. Breuer, Umsetzung von Fructose mit Aminosäuren zu Glucosaminosäuren, *Angew. Chem.*, **1956**, 68(9), p. 334-355.
- [32] K. Heyns, H. Breuer, H. Paulsen, Darstellung und Verhalten der 2-N-Aminosäure-2-Desoxy-Glucosen ("Glucose-Aminosäuren") aus Glycin, Alanin, Leucin und Fructose, *Chem. Ber.*, **1957**, 90(7), p. 1179-1388.
- [33] K. Heyns, W. Beilfuss, Ketosylamine rearrangement of D-threo-pentulose (D-xylulose) with alpha-amino acids, *Chem. Ber.*, **1970**, 103, p. 2873-76.
- [34] S. Kawamura, Seventy years of the Maillard reaction, in *The Maillard Reaction in Foods and Nutrition*, G. Waller et al. (eds), ACS Symposium Series, **1983**.
- [35] J.E. Hodge, Chemistry of browning reactions in model systems, *J. Agric. Food Chem.*, **1953**, 1, p. 928-943.
- [36] J.E. Hodge, This week's citation classic, *Current Contents*, **1979**, 12, 287.
- [37] N. Sharon, Nomenclature of glycoproteins, glycopeptides and peptidoglycans, *Eur. J. Biochem.*, **1986**, 159, p. 1-6.
- [38] A. Würtz, *Histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier jusqu'à nos jours*, Hachette, Paris, **1874**.
- [39] J. Jacques, *Marcelin Berthelot, autopsie d'un mythe*, Belin, **1987**.

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

* herve.this@agroparistech.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Vous présente

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

L'association
L'UdPPC ?, Tarifs, Enquêtes,
Charte graphique, Olympiades,
Partenaires, Positions, Nous soutenons
Publications
Le Bup, Nous avons lu,
L'arpenteur du web, Appel aux auteurs,
Parus au BO, Ressources

Espaces collège et lycée
Actualités, Les journées..., Ressources
Espace labo
Actualités, Ressources
Divers
Agenda, congrès, réseaux sociaux,
Sites académiques

...la publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle



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

Du 1^{er} janvier au 31 décembre 2023 :
 ♦ Pour tous : 1907 → 2018
 ♦ Pour les abonnés : 2019 → 2023



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



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




Prix et distinctions

Médailles de cristal du CNRS 2023

La Médaille de cristal distingue des femmes et des hommes, personnels d'appui à la recherche, qui par leur créativité, leur maîtrise technique et leur sens de l'innovation, contribuent à l'avancée des savoirs et à l'excellence de la recherche française.



© Ruben Checa.

• Chantal Lorentz

Ingénieure de recherche en analyse chimique, Chantal Lorentz est responsable de la plateforme de caractérisation des matériaux catalytiques Ircatech de l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON, CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1).

Entrée au CNRS en 1994 comme technicienne,

Chantal Lorentz a obtenu son diplôme d'ingénieur du CNAM en 2011, puis a gravi de nombreuses marches, tant administratives que techniques et scientifiques, jusqu'à devenir responsable de la plateforme Ircatech. Co-auteurice d'une soixantaine d'articles scientifiques, elle a également contribué à des développements technologiques d'envergure. Elle a adapté différentes techniques analytiques pour la caractérisation de catalyseurs par résonance magnétique nucléaire permettant de comprendre et d'optimiser des procédés chimiques. Elle a également contribué au développement d'une technique séparative innovante permettant d'étudier des milieux chimiques complexes constitués de plusieurs centaines de molécules. En tant que membre du comité de direction de son laboratoire, elle assure le suivi de l'ensemble des personnels de support à la recherche.



© Institut Jean Lamour.

• Jonathan Martens

Jonathan Martens est technicien en instrumentation, expérimentation et mesure, membre de l'équipe « Procédé d'élaboration » et de la chaire industrielle « Métal liquide » de l'Institut Jean Lamour (CNRS/Université de Lorraine) qu'il a rejoint en 2019.

Son activité porte sur le développement d'un four de fusion original dédié à l'étude des alliages métalliques à très hautes températures, comme par exemple les aciers ou les superalliages. L'objectif est de maintenir une faible quantité de métal en lévitation grâce à l'émission d'ondes acoustiques, tout en assurant la chauffe et la fusion de l'échantillon par un laser. Dans ce cadre, Jonathan Martens a pris en charge le développement du système de lévitation, une activité sur laquelle aucun résultat n'avait été identifié dans la littérature auparavant. Ses nombreux développements ont permis au four de faire léviter des échantillons de tous types de métal et d'atteindre des températures supérieures à 1 500 °C. Cette première mondiale, concernant ce type de dispositif, a donné lieu à deux dépôts de brevet depuis fin 2022.



© Laurent Pieuchot.

• Gautier Schrodj

Gautier Schrodj est ingénieur en caractérisation des matériaux, adjoint au directeur de l'Institut de science des matériaux de Mulhouse (IS2M, CNRS/Université de Haute-Alsace).

Entré en CNRS en 2001 en tant qu'assistant ingénieur, Gautier Schrodj est devenu responsable de la plateforme « Analyses mécaniques, thermomécaniques et rhéologiques » de l'IS2M en 2008. Il soutient alors de nombreux projets académiques et industriels. En vingt ans de carrière, il a acquis une expertise technique et scientifique de haut niveau en caractérisation des matériaux. Son savoir-faire en analyses mécanique, dynamique et thermique, en particulier, est largement reconnu à l'échelle nationale. En 2009, il a mis en place une démarche qualité pour les onze plateformes techniques de son laboratoire, une initiative alors rare pour un établissement de recherche qui s'est depuis généralisée et pour laquelle l'IS2M est souvent cité comme exemple. Jusqu'à ce jour, Gautier Schrodj mène d'une main de maître le fonctionnement et l'organisation des plateformes de son laboratoire et maintient leur haut niveau de technicité, tout en s'appuyant sur l'expertise de ses collaborateurs.

Francois Jérôme, EFCATS Lectureship Award 2023



François Jérôme, directeur de recherche à l'IC2MP (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers), a reçu le François Gault Lectureship Award 2023 de l'EFCATS (European Federation of the Catalysis Societies). Cette distinction (attribuée tous les deux ans) est l'une des plus prestigieuses décernées par

la communauté de catalyse européenne. Il est récompensé pour ses travaux sur la valorisation des molécules biosourcées, et sur le contrôle de ces réactions au moyen de procédés d'activation à basse température (eutectiques profonds, mécano-chimie, sonochimie...).

Le prix est également attribué à Andrzej Kotarba, professeur à la Faculté de chimie de l'Université Jagellon de Cracovie, dont les liens avec la France sont anciens. Les travaux d'Andrzej Kotarba portent sur l'établissement de corrélations entre composition, structure, morphologie et performance pour la conception de matériaux catalytiques.

Les lauréats sont invités à donner des conférences dans des laboratoires européens au cours des deux années qui suivent.

Prix L'Oréal-UNESCO Pour les Femmes et la Science 2023

Depuis vingt-cinq ans, la Fondation L'Oréal et l'UNESCO œuvrent à la promotion des femmes dans les sciences par le biais des prix internationaux *Pour les Femmes et la Science* et des programmes Jeunes Talents nationaux et régionaux, en valorisant l'excellence scientifique des chercheuses et en leur donnant les moyens de briser le plafond de verre.

Une cérémonie rendant hommage à ces femmes scientifiques exceptionnelles, dont les travaux ont bénéficié à l'humanité,

s'est tenue au siège de l'UNESCO à Paris le 15 juin. Cette cérémonie a été également l'occasion de célébrer les vingt-cinq ans du programme *Pour les Femmes et la Science* aujourd'hui largement reconnu par les institutions et la communauté scientifiques pour son impact en faveur de la reconnaissance et de la visibilité de l'excellence scientifique des chercheuses, aux niveaux national et international.



Parmi les cinq nouvelles lauréates du Prix international L'Oréal-UNESCO *Pour les Femmes et la Science* 2023 (sélectionnées parmi plus de 350 nominations), figure une chimiste, **Suzana Nunes**, lauréate pour l'Afrique et les États arabes.

Professeure de chimie, de science environnementale et d'ingénierie, et vice-rectrice de la Faculté et des affaires académiques à l'Université des sciences et technologies du roi Abdallah (KAUST, Arabie Saoudite), Suzana Nunes est récompensée pour son travail exceptionnel dans le développement de filtres à membrane innovants permettant de réaliser des séparations chimiques très efficaces avec une empreinte carbone réduite. Ses recherches se sont avérées particulièrement bénéfiques pour les industries de l'eau, de la pétrochimie et des produits pharmaceutiques dans l'optique pour un environnement plus durable.

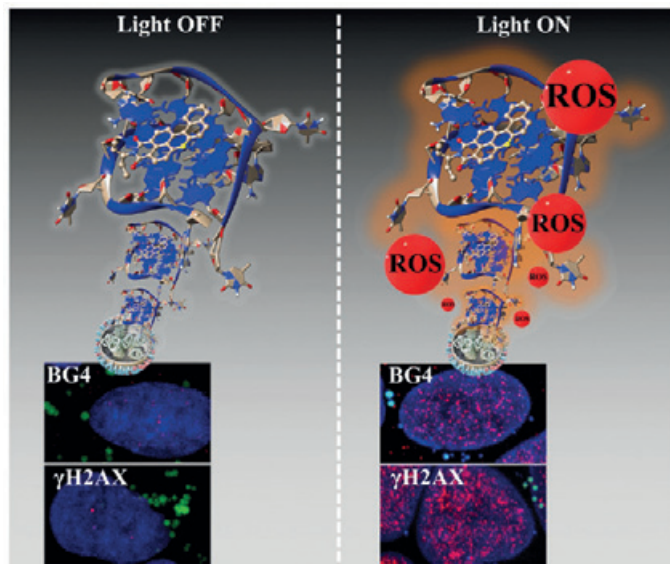
Depuis sa création, le programme L'Oréal-UNESCO *Pour les Femmes et la Science* a distingué plus de 4 100 femmes scientifiques dont 127 lauréates pour l'excellence de leur recherche. À la fin des années 1990, les femmes représentaient 27 % des chercheurs dans le monde. En 2014, ce pourcentage est passé à 30 %. Aujourd'hui, un chercheur sur trois dans le monde est une femme (33 %). Si ces chiffres témoignent sans conteste d'une progression, celle-ci est encore très insuffisante. Par ailleurs, le plafond de verre reste une réalité : seuls 18 % des

postes scientifiques de haut niveau sont occupés par des femmes en Europe, et seuls 12 % des membres des Académies nationales des sciences dans le monde sont des femmes. Par ailleurs, moins de 4 % des prix Nobel dans les disciplines des sciences naturelles ont été décernés à des femmes.

• Source : Fondation L'Oréal/UNESCO, 01/06/2023.

Recherche et développement

Une nouvelle molécule pour cibler et éliminer les cellules cancéreuses grâce à la lumière



Microscopie confocale de fluorescence de cellules cancéreuses (BG4 et γ H2AX) mises en présence du nouveau composé photosensibilisateur. Sur la partie gauche de l'image (avant irradiation), le noyau cellulaire est marqué par un colorant fluorescent bleu, la localisation du photosensibilisateur apparaît sous forme de vésicules fluorescentes vertes. À droite (sous photoirradiation), le photosensibilisateur génère des espèces réactives oxygénées (« reactive oxygen species » ou ROS), extrêmement toxiques pour la cellule. Les zones affectées se présentent sous forme de points fluorescents rouges. Au-dessus de ces images microscopiques figure une modélisation des complexes formés entre des séquences spécifiques ADN (télomères) et le photosensibilisateur. © Sabouri *et al.*/Nucleic Acid Research.

Utilisées principalement dans le traitement de certains cancers, les thérapies photodynamiques sont des traitements peu invasifs. Elles reposent sur l'utilisation de photosensibilisateurs, des molécules capables de s'exciter au contact de la lumière et de transmettre leur énergie au dioxygène contenu dans les cellules ciblées, le rendant toxique et provoquant la mort de ces dernières.

À travers une collaboration interdisciplinaire et internationale, des scientifiques du Laboratoire de chimie (CNRS/ENS de Lyon), du Building Blocks for Future Electronics Laboratory (CNRS/Sorbonne Université/Yonsei University) en Corée du Sud, du Laboratoire Moltech-Anjou (CNRS/Université d'Angers) et leurs collègues sud-coréens ont conçu un nouveau photosensibilisateur, appelé DBI. Cette molécule s'est révélée beaucoup plus efficace que les photosensibilisateurs employés dans les traitements actuels, permettant d'envisager une utilisation à des doses thérapeutiques 10 à 100 fois plus faibles. L'emploi du DBI pourrait ainsi minimiser les possibles effets indésirables sur les tissus sains. Cette efficacité a été caractérisée et testée *in vitro* sur des cellules humaines et *in vivo* sur des embryons de poissons zèbres par leurs collègues suédois.

Les forêts françaises face au changement climatique

Rapport de l'Académie des sciences



Les forêts françaises occupent plus de 30 % du territoire métropolitain. En piégeant le CO₂ atmosphérique, elles contribuent de manière décisive à la lutte contre le réchauffement climatique, et jouent donc un rôle majeur dans la stratégie nationale bas carbone, la feuille de route de la France pour lutter contre le changement climatique; un rôle aujourd'hui menacé, alerte l'Académie des sciences.

Dans un rapport consacré aux forêts françaises face au changement climatique, l'Académie dresse un état des lieux qui met notamment en évidence la diminution du puits de carbone forestier depuis une dizaine d'années. Elle formule également des recommandations pour la recherche, la gestion forestière, la filière bois et les politiques publiques*.

• Source : Académie des sciences, 07/06/2023.

*Pour consulter le rapport :

www.academie-sciences.fr/pdf/rapport/060623_foret.pdf

L'ISIS a fêté ses 20 ans !



Thomas Ebbesen et Jean-Marie Lehn, les deux premiers directeurs de l'ISIS.
© C. Schröder/Unistra.

Fondé par Jean-Marie Lehn (prix Nobel de chimie en 1987) et inauguré en 2002, l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS - UNISTRA/CNRS) avait pour objectif d'attirer les meilleurs cerveaux, de leur procurer les meilleures conditions de travail, en leur laissant le libre choix et l'entière responsabilité de leurs thèmes de recherche, avec la vocation d'effectuer une recherche pluridisciplinaire aux interfaces entre la chimie, la physique et la biologie.

Des lauréats de prix prestigieux ont depuis confirmé la notoriété scientifique internationale de l'Institut : Martin Karplus (prix Nobel de chimie en 2013), Thomas Ebbesen (prix Kavli en nanoscience en 2014, Médaille d'or du CNRS en 2019, directeur de l'ISIS de 2005 à 2012), Jean-Pierre Sauvage (prix Nobel de chimie en 2016).

La chimie supramoléculaire a été au cœur du développement de l'ISIS, ouvrant la voie à l'intégration d'unités moléculaires incorporant de l'information capable d'exprimer une propriété et l'exécution d'une tâche bien définie en vertu de leurs architectures. Elle mène à une chimie adaptative et évolutive et, finalement, à la chimie des systèmes ou de la matière complexe. La chimie est ainsi développée en tant que science de l'information : l'information moléculaire, les instructions de codage et la capacité de programmer des systèmes chimiques seront exploitées afin de gagner progressivement le contrôle de l'organisation de la matière dans l'espace (structurel) et le temps (dynamique). La réalisation de ces concepts aboutira à des applications dans des domaines d'intérêt tels que les matériaux multifonctionnels, l'information, le stockage d'énergie, la thérapeutique et la chimie verte.

En 2019, l'extension de l'Institut, ISIS-2, était inaugurée, ajoutant plus de 2 000 m² au 4 500 m² d'origine. L'Institut, actuellement dirigé par Paolo Samori, souhaite promouvoir en un même lieu l'interdisciplinarité et la multidisciplinarité en apportant un fort soutien aux jeunes chercheurs prometteurs et en accueillant des antennes R&D de sociétés industrielles.

« ISIS, avec ses vingt ans de succès scientifiques, continuera à être moteur de projets dynamiques où les frontières de la connaissance seront repoussées pour explorer de nouveaux territoires de la chimie à ses interfaces. L'exploration et l'élucidation de l'inconnu seront la force motrice des années à venir, en lien constant avec les défis mondiaux de notre société » (Paolo Samori, directeur de l'ISIS).

• Source : UNISTRA, 05/05/2023.

ISIS en chiffres : 24 laboratoires, 18 ERC, 150 contrats de recherche remportés dans les six dernières années, plus de 50 brevets déposés, 2 700 publications depuis 2002, 7 startups, plusieurs projets Equipex et Labex (NIE & CSC).

Le DBI a été élaboré à partir d'un colorant initialement utilisé par l'industrie textile et produit annuellement à l'échelle de plusieurs tonnes. En modifiant chimiquement sa structure, les scientifiques lui ont conféré de nouvelles propriétés photosensibilisatrices. Par ailleurs, le DBI a également acquis, de par sa structure, la capacité d'interagir avec l'ADN contenu dans les exosomes, des composants surexprimés dans les cellules cancéreuses. Le photosensibilisateur s'accumule ainsi préférentiellement dans ces compartiments cellulaires clés des cellules cancéreuses, où le stress oxydatif généré par exposition à la lumière conduit à la dégradation de l'ADN et *in fine* à la mort de la cellule.

Des études complémentaires sont en cours afin de déterminer si cette molécule pourra faire l'objet d'une utilisation clinique.

• Source : CNRS, 12/05/2023.

Réf. : M. Deiana, C. Monneret, C. Cabanetos *et al.*, New G-quadruplex-specific photosensitizer inducing genome instability in cancer cells by triggering oxidative DNA damage and impeding replication fork progression, *Nucleic Acid Research*, 16/05/2023, doi: 10.1093/nar/gkad365

Chimie du vivant : une approche analytique innovante basée sur la RMN



© Patrick Giraudeau.

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est un outil analytique d'une précision exceptionnelle capable de détecter et de quantifier des dizaines, voire des centaines de petites molécules présentes dans des échantillons d'intérêt biologique, tels que les biofluides (sang, urine...), les extraits de cellules ou de plantes... Basée sur les propriétés magnétiques du noyau des atomes, la RMN est l'une des deux principales approches analytiques pour la démarche métabolomique qui vise à obtenir une cartographie la plus précise et la plus large possible des petites molécules impliquées dans la chimie du vivant.

Toutefois, cette spectroscopie est confrontée à une limite importante : elle n'est pas capable de détecter les signaux des molécules lorsqu'elles sont trop diluées, ce qui est souvent le cas dans les échantillons biologiques. Ceci est encore plus vrai dans le cas de la spectroscopie RMN du carbone 13, technique indispensable à la caractérisation de la structure des molécules. Jusqu'à aujourd'hui, cette technique ne pouvait pas être utilisée en raison de sa sensibilité encore plus limitée que celle du proton.

Des scientifiques du Laboratoire CEISAM (Chimie et interdisciplinarité : synthèse, analyse, modélisation, Nantes Université/CNRS) sont parvenus à lever ce verrou, en mettant au point

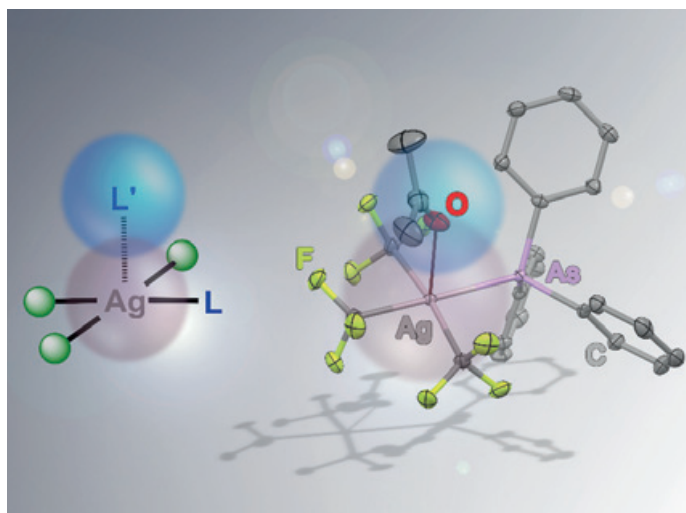
une approche basée sur la polarisation dynamique nucléaire qui permet d'obtenir des signatures spectrales d'échantillons biologiques par spectroscopie RMN du carbone 13, malgré la faible abondance naturelle de ce noyau. Pour la première fois, des spectres ont pu être obtenus sur des échantillons d'urine révélant des signatures spectrales extrêmement riches. Les chercheurs ont montré que cette nouvelle approche pouvait déterminer avec une très bonne précision la concentration de métabolites jusqu'ici difficilement quantifiables avec les approches de RMN classiques.

Ces résultats ouvrent de nombreuses perspectives dans des domaines très variés comme la médecine personnalisée, l'étude du métabolisme humain, cellulaire, bactérien ou végétal, et l'industrie agroalimentaire.

• Source : INC/CNRS, 10/05/2023.

Réf. : V. Ribay, A. Dey, B. Charrier, C. Praud, J. Mandral, J.-N. Dumez, M.P.M. Letertre, P. Giraudeau, Hyperpolarized ^{13}C NMR spectroscopy of urine samples at natural abundance by quantitative dissolution dynamic nuclear polarization, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2023, <https://doi.org/10.1002/anie.202302110>

En chimie, l'argent vaut de l'or !



© Antonio Martín.

La chimie de l'argent est encore relativement peu développée car ce métal a longtemps été considéré comme précieux, mais aussi inerte, contrairement aux autres éléments du même groupe comme le cuivre et l'or. Et pourtant, de nombreux composés contenant cet élément se révèlent hautement réactifs. C'est le cas, par exemple, de certains composés organo- Ag^{III} capables de fixer différentes molécules organiques : ligands à base d'azote, phosphore ou arsine, groupement trifluorométhyle... Particulièrement instables, ces complexes sont difficiles à isoler, et donc à caractériser.

Dans ce contexte, une collaboration transpyrénéenne entre les scientifiques du Laboratoire Hétérochimie fondamentale et appliquée (CNRS/Université Paul Sabatier Toulouse III) et l'Université de Saragosse a permis d'isoler et de caractériser pour la première fois le complexe $(\text{CH}_3\text{CN})\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_3$, une espèce hautement réactive et intermédiaire réactionnel dans la synthèse des dérivés à base de phosphore ou arsine $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_3$ et $(\text{Ph}_3\text{As})\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_3$, sans précédents bibliographiques.

Les études expérimentales par diffraction des rayons X, combinées à des modélisations moléculaires, montrent l'acidité (ou l'électrophilie) du centre métallique (Ag^{III}) au sein de la plateforme plane-carrée $(\text{L})\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_3$ (composés entrant dans les réactions de trifluorométhylation très répandues à l'échelle industrielle), ce qui favorise l'entrée spontanée des ligands (L') azotés ou oxygènes dans le nuage électronique du centre

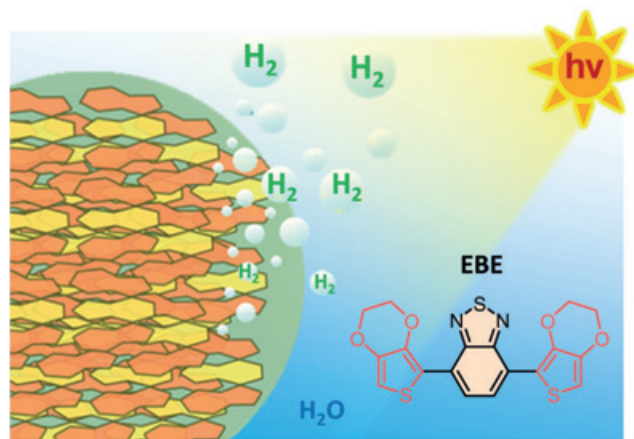
métallique pour aboutir à des composés pyramidaux $(\text{L})(\text{L}')\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_3$ ($\text{L}' = \text{CH}_3\text{CN}$, py, acétone).

Ces résultats sont un pas vers la compréhension des mécanismes qui régissent la chimie de cet élément.

• Source : INC/CNRS, 10/05/2023.

Réf. : D. Joven-Sancho, L. Demonti, A. Martín, N. Saffon-Merceron, N. Nebra, M. Baya, B. Menjón, Electrophilicity of neutral square-planar organosilver(III) compounds, *Chem. Commun.*, 2023, doi.org/10.1039/D3CC00493G

Des photocatalyseurs organiques pour la production durable d'hydrogène vert



Génération d'hydrogène vert à partir d'agrégats de trimères conjugués semiconducteurs dispersés dans l'eau grâce à la lumière du soleil. © Eric Cloutet.

Le soleil semble être une source inépuisable d'énergie renouvelable, mais l'intermittence et la distribution non uniforme de cette énergie limitent son exploitation. Pour que l'énergie solaire fournisse une énergie renouvelable capable de remplacer celle actuellement générée par les ressources fossiles, il faut impérativement développer des moyens de la stocker et la transporter là où on souhaite l'utiliser.

Une solution très étudiée s'inspire de la nature : stocker l'énergie solaire dans des liaisons chimiques en formant un carburant qui peut être transporté et ultérieurement transformé en énergie électrique ou thermique. Cette photochimie permet par exemple la production de dihydrogène à partir de l'eau et la lumière du soleil. Elle nécessite la mise au point de matériaux photocatalytiques peu coûteux et efficaces pour guider la réaction souhaitée, ici l'électrolyse de l'eau. Ces matériaux, typiquement des semiconducteurs, absorbent la lumière pour générer des porteurs de charge (paire électron-trou) qui permettent la réaction électrochimique d'électrolyse. Si le dioxyde de titane TiO_2 est le semiconducteur photocatalytique par excellence, de nombreuses équipes cherchent des alternatives moins coûteuses et plus durables, basées sur des molécules organiques.

Des chimistes du Laboratoire de chimie des polymères organiques (CNRS/Bordeaux INP/Université de Bordeaux), en collaboration avec l'Institut de chimie physique (CNRS/Université Paris Saclay) et l'Institut des sciences moléculaires (CNRS/Université de Bordeaux), ont mis au point une famille de semiconducteurs organiques à base de trimères conjugués de type donneur-accepteur-donneur. Sous irradiation UV ou lumière visible, ces trimères forment des paires électrons-trous efficaces pour la production de H_2 dans l'eau. Tous les trimères étudiés sont actifs, avec des taux de dégagement d'hydrogène parfois supérieurs à celui du TiO_2 dans les mêmes conditions. Leurs propriétés photophysiques, chimiques et électriques remarquables en font d'excellents candidats pour la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique. Ces résultats

ouvrent la voie à de nouvelles technologies énergétiques plus durables.

• Source : INC/CNRS, 06/06/2023.

Réf. : L. Vallan, A. Thy Bui, H. Remita, E. Cloutet *et al.*, Organic conjugated trimers with donor-acceptor-donor structures for photocatalytic, *Advanced Functional Materials*, 2023, 33, 2211730, <https://doi.org/10.1002/adfm.202211730>

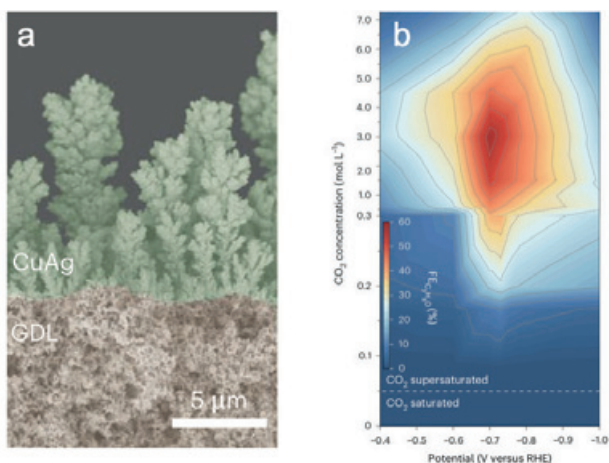
Lancement du PEPR TASE

Co-piloté par le CNRS et le CEA, le PEPR TASE (Technologies avancées pour les systèmes énergétiques) vise à favoriser le développement d'une industrie française des nouvelles technologies de l'énergie, vecteur d'une plus forte indépendance de la France, créatrice d'emplois et capable de répondre à une demande globale actuelle et future de développement croissant des énergies renouvelables et de l'électrification. Trois secteurs prioritaires sont identifiés : le photovoltaïque, l'éolien flottant et les réseaux énergétiques. Le programme étudie par ailleurs les questions de sciences humaines et sociales en lien avec ces technologies.

Le lancement de ce programme et équipement prioritaire de recherche (PEPR) a eu lieu à Grenoble le 22 mai dernier.

• Source : INC/CNRS.

Un catalyseur pour convertir directement le CO₂ en isopropanol



© Damien Voiry.

Une équipe internationale pilotée par des scientifiques de l'Institut européen des membranes (CNRS/ENSC Montpellier/ Université de Montpellier) a mis au point une stratégie pour convertir directement le CO₂ en isopropanol par un procédé électrocatalytique utilisant une électrode faite d'un nouvel alliage de cuivre et d'argent.

La réduction électrochimique du CO₂ en hydrocarbures à l'aide d'énergies renouvelables comme l'énergie solaire est une technologie pertinente pour fermer le cycle du carbone via la conversion du CO₂ en précurseurs chimiques ou en carburants. Ces composés multicarbonés (possédant un nombre de carbones supérieur à deux, notés C₂₊) ont une valeur marchande élevée et possèdent des densités énergétiques supérieures.

Dans ce domaine, une partie des efforts se concentrent sur l'amélioration de la sélectivité de la réaction pour produire des molécules possédant un nombre d'atomes de carbone C₂₊ à partir de CO₂. Alors que la transformation directe du CO₂ en produits C₁ et C₂ a réalisé des progrès significatifs au cours des dernières années, la formation de molécules à plus de deux carbones comme l'isopropanol pourtant couramment utilisé reste toujours un défi.

En jouant sur la concentration de CO₂ au-dessus de la limite de saturation dans un électrolyte aqueux, les scientifiques de l'Institut européen des membranes ont développé une nouvelle méthode de co-électrodéposition en utilisant une électrode catalytique qui se présente sous forme d'un alliage de cuivre et d'argent (figure a). En opérant sous 10 bars de CO₂, cet alliage permet d'atteindre des performances élevées pour

De l'hydrogène naturel découvert dans le bassin lorrain

La Française de l'Énergie (FDE), producteur d'énergie à empreinte carbone négative, a annoncé avoir découvert d'importantes concentrations d'hydrogène naturel (dit « hydrogène blanc ou natif ») dans un des puits précédemment forés par FDE. Dans le cadre du projet de recherche Regalor mené en collaboration avec l'Université de Lorraine et le CNRS, un programme innovant de mesures déployées sur le puits de Folschviller a en effet permis de quantifier des teneurs importantes en hydrogène dissous dans l'aquifère du carbonifère à différentes profondeurs. « Les travaux menés dans le cadre du projet Regalor ont permis de mettre en évidence que les fluides des formations carbonifères du bassin minier lorrain sont très significativement enrichis en hydrogène, avec une concentration mesurée de 15 % à 1 093m de profondeur et estimée à 98 % à 3 000 mètres de profondeur. Les prochaines campagnes de mesures prévues par FDE permettront d'évaluer plus précisément le potentiel d'exploitation de cette ressource stratégique pour la transition écologique » (Philippe de Donato et Jacques Pironon, directeurs de recherche au Laboratoire GeoRessources, Université de Lorraine/CNRS).

FDE a déposé une demande de permis exclusif de recherches de mines dit « Permis des Trois-Évêchés » pour l'exploitation de l'hydrogène naturel (H₂) dans le bassin minier lorrain. La demande couvre une superficie de 2 254 km², sur les départements de la Moselle et de la Meurthe-et-Moselle. Dans ce cadre, FDE prévoit déjà la réalisation de nouvelles mesures de concentration d'hydrogène dans trois puits existants afin d'enrichir les études sur les mécanismes de formation, de transfert et de production d'hydrogène blanc dans le contexte géologique lorrain. Un site pilote sera identifié sur la base des résultats obtenus, puis mis en œuvre pour initier une production et une valorisation locale d'hydrogène naturel dans le Grand-Est. Ce permis d'exploration s'inscrit ainsi dans la stratégie de développement du groupe dans l'écosystème H₂ de la Grande Région (Grand Est, Wallonie, Luxembourg, Sarre et Rhénanie-Palatin) afin de fournir une production locale d'énergies écologiquement et économiquement compétitives aux habitants, industriels et collectivités de ces territoires, importants consommateurs d'énergie.

Ce projet bénéficiera également de la future mise en service de MosaHYc porté par GRTgaz et CREOS, qui permettra le transport d'H₂ via une canalisation transfrontalière 100 % hydrogène.

• Source : FDE, 15/05/2023.

la production d'isopropanol (efficacité de 56,7 % et densité de courant spécifique de $\sim 59 \text{ mA cm}^{-2}$ (figure b)). Ces résultats, qui montrent une amélioration de $\approx 400 \%$ par rapport à la meilleure valeur jusqu'alors rapportée pour la conversion directe du CO_2 en C_3 , ouvrent de nouvelles perspectives pour la production contrôlée de produits multicarbonés, directement à partir du CO_2 .

• Source : INC/CNRS, 15/05/2023.

Réf. : D. Voiry *et al.*, *Unlocking direct CO_2 electrolysis to C_3 products via electrolyte supersaturation*, *Nature Catalysis*, 2023, www.nature.com/articles/s41929-023-00938-z

Un nouveau procédé pour recycler des silicones

Les propriétés mécaniques et thermiques exceptionnelles des silicones ainsi que leur faible toxicité en font des matériaux de choix pour des applications dans des domaines aussi divers que l'énergie et l'isolation, la santé, les cosmétiques et l'agro-alimentaire. Polymères inorganiques, ils sont constitués de plus ou moins longues chaînes le long desquelles alternent des atomes de silicium et d'oxygène. La matière première est le quartz (silice cristallisée) à partir duquel on extrait le silicium pur pour ensuite former des monomères silanes polymérisables en silicones. Dans un contexte d'économie circulaire, le recyclage chimique des silicones pour récupérer les monomères indispensables à leur synthèse industrielle est particulièrement pertinent. Il permet en effet d'économiser environ 70 % de l'énergie nécessaire à la fabrication de matière vierge en évitant l'étape de métallurgie à partir du quartz natif. Ceci conduit à une empreinte carbone minimale du recyclage chimique des silicones.

Dans le cadre d'une collaboration avec la société Elkem Silicones, des chimistes du Laboratoire Catalyse, polymérisation, procédés et matériaux (CP2M, CNRS/École supérieure de chimie physique électronique de Lyon/Université Claude Bernard) ont récemment conçu un nouveau procédé de dépolymérisation de silicones. Ils ont pour cela utilisé un catalyseur très efficace qui est un complexe ligand-silanolate de potassium et qui permet le recyclage chimique des silicones en monomères cycliques à partir de nombreux substrats industriels, dont des déchets. Leur méthode, qui ne nécessite qu'une petite quantité de catalyseur (typiquement 0,1 mol%, soit quelques ppm massiques), fonctionne dans une large gamme de températures (60-170 °C) pour produire efficacement le mélange de cyclosiloxanes (D3/D4/D5; rendement jusqu'à 99 %). L'efficacité du catalyseur a été démontrée sur cinq cycles de recyclage consécutifs. Qui plus est, ce même catalyseur peut être utilisé pour repolymériser les monomères en silicones. Cette nouvelle technologie constitue un pas important vers une circularité des matériaux silicones pour lesquels les déchets d'hier deviennent les matières premières de demain.

• Source : INC/CNRS, 10/05/2023.

Réf. : N. Duc Vu, A. Boulègue-Mondière, N. Durand, J. Raynaud, V. Monteil, *Back-to-cyclic monomers: chemical recycling of silicone waste using a [polydentate ligand-potassium silanolate] complex*, *Green Chemistry*, 2023, DOI:10.1039/D3GC00293D

Industrie

AdChem4, un plateau pour la filière Chimie-Matériaux-Environnement

Solvay et Axel'One ont inauguré en mai dernier le plateau AdChem4, situé à Saint-Fons près de Lyon, destiné aux industriels de la filière Chimie-Matériaux-Environnement. Dans le

contexte d'une réindustrialisation durable et écologique des territoires, AdChem4 vise à mutualiser outils et pilotes pour faciliter la transition entre la synthèse d'un produit en laboratoire et sa production industrielle. Les pilotes permettent de prototyper l'ensemble du processus de fabrication du produit, de sa synthèse à sa mise en forme, en passant par le traitement des effluents.

Axel'One*, dont le site PMI (Plateforme Matériaux Innovants) est adossé au campus Solvay, sera l'interlocuteur privilégié des PME pour accéder aux outils. Ce nouveau plateau mutualisé vient compléter le dispositif d'accompagnement technologique des PME et startups déjà en place depuis plus de dix ans et permettra d'accueillir de nouveaux projets collaboratifs. L'investissement porté par Solvay représente un montant total de 12 M€, financé en partie par la Région Auvergne-Rhône-Alpes et l'État via le Programme d'investissements d'avenir. Ces investissements concernent l'achat de nouveaux équipements et la digitalisation des outils et se concentrent sur quatre thématiques clés : synthèse de polymères, synthèse organique, synthèse et mise en forme de solides et poudres, traitement des effluents.

AdChem4 a été labellisé par le pôle de compétitivité Chimie-environnement Axelera et le pôle de compétitivité Caoutchoucs, plastiques et composites Polymeris. Ce projet a également bénéficié du soutien de France Chimie Auvergne-Rhône-Alpes. La mutualisation des équipements existants ainsi que les nouveaux outils investis, tous situés sur le centre de recherche et innovation de Solvay à Saint-Fons, accompagnera, via des partenariats entre acteurs privés et publics, la croissance des innovateurs du territoire.

• Source : Solvay, 26/05/2023.

*Située en région lyonnaise, la plateforme d'innovation collaborative Axel'One héberge et accompagne des projets collaboratifs de R&D ainsi que des PME et startups, dans le secteur chimie-environnement. Association loi 1901, la plateforme a été créée en juin 2011 par dix membres : Adisseo, CNRS, CPE Lyon, Elkem Silicones, ENS de Lyon, IFP Energies nouvelles, INSA Lyon, Solvay, Suez et Université Claude Bernard Lyon 1. Axel'One compte trois sites dans les environs de Lyon : Axel'One Campus (recherche fondamentale) à LyonTech-la Doua, Axel'One PMI (Plateforme Matériaux Innovants) à Saint-Fons, Axel'One PPI (Plateforme Procédés Innovants). La plateforme héberge actuellement plus de cinquante projets collaboratifs et vingt-deux PME avec des compétences associées autour de trois axes stratégiques : catalyse, matériaux avancés et « smart process ».

TotalEnergies : nouveaux développements sur la plateforme de Grandpuits



© TotalEnergies.

Dans l'objectif de développer les énergies bas-carbone et l'économie circulaire, TotalEnergies a annoncé son développement dans les carburants aériens durables (SAF, « sustainable aviation fuel ») et les énergies décarbonées sur le site de Grandpuits. Ces biocarburants sont produits à partir de déchets et de résidus issus de l'économie circulaire (graisses animales, huiles de cuisson usagées, etc.). Le groupe prévoit un doublement de la production de ces carburants pour porter la capacité de production du site à 285 000 tonnes par an, soit près du double de

la capacité annoncée en 2020. Ce nouvel investissement permettra de répondre à l'augmentation progressive des mandats d'incorporation européens fixés à 6 % en 2030.

Concernant le développement des énergies décarbonées sur la plateforme de Grandpuits, le groupe a annoncé la construction d'une unité de production de biométhane d'une capacité de 80 GWh par an, soit l'équivalent de la consommation annuelle moyenne de 16 000 habitants. Alimentée en déchets organiques issus de la bioraffinerie, elle permettra d'éviter l'émission de près de 20 000 tonnes de CO₂ chaque année.

Ces nouveaux projets renforcent la reconversion du site de Grandpuits tournée vers le développement durable, la décarbonation et l'économie circulaire.

Par ailleurs, le groupe a pris acte de la décision de son partenaire Corbion de mettre fin au projet de production de bioplastiques en raison de la hausse des coûts. Compte tenu des nouveaux investissements annoncés et d'autres à venir, Total Energies confirme le maintien de 250 emplois sur site conformément aux engagements pris en septembre 2020.

• Source : TotalEnergies, 07/06/2023.

Enseignement et formation

Palmarès des 39^e Olympiades de la chimie



Etienne Perrin, Léo Verjux et Paul Lefebvre (de gauche à droite), lauréats du concours scientifique.
© Franck Guyomard/ONC.

Créées en 1984 à l'initiative conjointe d'un enseignant et d'un industriel, les Olympiades nationales de la chimie (ONC) sont organisées par les industriels de la chimie, le ministère de l'Éducation nationale, de la Jeunesse et des Sports, la Société Chimique de France et l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC), avec pour objectifs de susciter l'intérêt des lycéens pour la chimie et de faire connaître sa contribution indispensable dans notre société.

Le palmarès de cette 39^e édition, dont le thème était cette année encore « Chimie et cosmétique », a été dévoilé le 25 mai à la Maison de la Chimie (Paris) lors d'une cérémonie toujours aussi sympathique.

Concours scientifique

Cette année, ils étaient plus de 2 800 jeunes (Première, Terminale S et STL) de toute la France et de lycées français de l'étranger à concourir aux épreuves académiques. Les finalistes s'affrontent au cours de deux épreuves : un travail collaboratif en équipe et une épreuve de manipulation en laboratoire.

- 1^{er} prix : Léo Verjux (Terminale, Lycée Louis Pasteur, Académie de Besançon).

- 2^e prix : Paul Lefebvre (Terminale, EPID Dunkerque, Académie de Lille).

- 3^e prix : Etienne Perrin (Terminale, Le Caousou, Académie de Toulouse).

Les deux premiers lauréats seront, comme habituellement, reçus à l'automne à l'Académie des sciences.

Concours « Parlons chimie »

Huit groupes sélectionnés (de Première et Terminale), représentés par un binôme, ont défendu leur projet d'action de communication devant un jury d'industriels et d'enseignants.

- 1^{er} prix : « Kit de détection des produits nocifs dépigmentants » (Prescillia Diezia et Aminata Toure, AEFÉ, Lycée français Blaise Pascal d'Abidjan, Côte d'Ivoire).

- 2^e prix : « Les p'tits mousses de la vie » (Anna Caillau-Aubry et Aïcha Levesque de Rostu, Lycée public polyvalent de Saint-Gilles-Croix de Vie, Académie de Nantes).

• Palmarès complet et vidéos des concours à retrouver sur :

www.olympiades-chimie.fr/40-lyceens-recompenses-lors-des-39es-olympiades-nationales-de-la-chimie

L'évolution des compétences avec Decarbochim

Le consortium composé de France Chimie, de la Fédération Gay-Lussac et de l'ADIUT (Assemblée des directeurs d'IUT) a été sélectionné dans le cadre de l'appel à manifestation d'intérêt Compétences et métiers d'avenir pour son projet « Decarbochim » qui cible la décarbonation de l'industrie dans le cadre du plan France 2030.

En France, la chimie est le secteur industriel qui a le plus réduit ses émissions de CO₂ avec une baisse de 65 % depuis 1990. Dans sa dernière trajectoire de décarbonation publiée fin 2022, le secteur s'est fixé comme objectif ambitieux une réduction supplémentaire de ses émissions de CO₂ de 36 % en 2030 par rapport à 2015.

L'une des conditions pour tenir cette trajectoire est l'accès aux compétences nécessaires à la décarbonation. Or la chimie, qui est un secteur très innovant, prévoit de recruter 120 000 collaborateurs d'ici cinq ans. Il est donc indispensable de proposer des formations initiales et continues qui intègrent les compétences attendues pour décarboner les activités de la chimie, mais aussi pour développer des solutions nouvelles au service de la transition écologique des autres secteurs de l'économie. L'ambition du projet Decarbochim est de répondre à ce défi en mettant à disposition, sur l'ensemble du territoire national, des formations d'excellence au service de la décarbonation des industries de la chimie, et en contribuant à diffuser la culture de la décarbonation auprès des étudiants de la chimie, mais aussi plus largement auprès de tous les salariés.

Le consortium associe les écoles d'ingénieurs en chimie et génie des procédés de la Fédération Gay-Lussac¹ et vingt-deux départements d'IUT² en chimie, génie chimique ou génie des procédés. Doté d'un budget global de 9,4 M€ sur les cinq prochaines années, il comporte trois volets : le développement de contenus de formation pour la décarbonation (recontextualisation de modules de formation, nouveaux contenus...), des infrastructures et des équipements pour la diffusion des outils pédagogiques (installations de trente pilotes maillant le territoire, plateforme LMS) et la diffusion d'une culture de la décarbonation et la promotion des métiers.

• Source : France Chimie, 08/06/2023.

¹ Centrale Lille-ENSCL, Centrale Méditerranée (Marseille), Chimie ParisTech, CPE Lyon, ECPM (Strasbourg), ENSMAC (Bordeaux), ENSCM (Montpellier), ENSCMu (Mulhouse), ENSCR (Rennes), ENSGTI (Pau), ENSI (Poitiers), ENSIC (Nancy), ENSICAEN, ENSIL-ENSCI (Limoges), ESCOM Chimie (Compiègne), ESPCI Paris, INSA (Rouen), ITECH Lyon, SIGMA (Clermont-Ferrand), Toulouse INP-ENSIACET.

² IUT Génie des procédés de Caen, Lyon, Nancy, Périgueux, Pontivy, Rouen, Saint-Nazaire, Saint-Quentin, Toulouse et Rambouillet, et IUT Chimie de Besançon, Béthune, Castres, Le Puy, Lille, Marseille, Orléans, Orsay, Rennes, Rouen, Strasbourg et Vitry.



Odile à mal au crâne
Il était une fois... vos médicaments
 M. Hibert
 226 p., 19,90 €
 HumenSciences, 2023

Que de délire dans ce livre qui relève à la fois de science et de science-fiction. Marcel Hibert, qui nous avait amoureusement entraîné dans l'histoire de l'ocytocine*, nous emmène cette fois-ci à l'intérieur d'une molécule d'acide acétylsalicylique, c'est-à-dire d'aspirine, et son parcours depuis sa genèse jusqu'au travers d'un corps humain fictif, celui d'Odile.

Sous des dehors un peu loufoques, il nous donne un vrai cours de chimie thérapeutique et de pharmacologie moléculaire dans un style qui n'est pas sans rappeler celui de Woody Allen dans *Tout ce que vous avez toujours voulu savoir sur le sexe sans jamais oser le demander*. Les spermatozoïdes font place ici aux molécules d'acide acétylsalicylique. Celles-ci, originaires du bon vieux saule, seront, comme il le dit lui-même, purifiées, opprimées, puis comprimées, pour le bien de nous tous. Des milliards de molécules d'« acetyl sali cyclic acid » seront ainsi piégées dans cette petite pilule blanche qu'Odile, la patiente imaginaire, va bientôt avaler.

La suite désopilante nous plonge à l'intérieur de l'organisme où l'on suit les méandres du comprimé, son arrivée dans l'estomac, son délitement sous l'action des enzymes, et finalement, en dépit de moult traquenards, son arrivée au front (dixit). Il sera alors question d'ADN, d'ARN, de ribosomes, de globines, de thromboxanes, pour terminer sur un combat de Cox. Parodiant le général de Gaulle à la libération, Marcel Hibert, s'identifiant au métabolite de l'acide acétylsalicylique, n'hésite pas à dire : « *Je suis redevenu Sali, Sali outragé, Sali brisé, Sali martyrisé, mais Sali libéré* ». Emporté par son imagination, il va ensuite invoquer la théorie des signatures, très en vogue au XVI^e siècle pour les plantes médicinales, en comparant la ramure du saule à l'arborescence des vaisseaux sanguins (ceci explique cela !).

Vient alors le temps de l'excrétion (passage impayable) du métabolite et de son parcours, ce qui nous amène à voyager dans les égouts de Paris, les stations d'épuration de Charenton, de Noisy-le-Grand, dans la Marne (évoquant au passage des guinguettes), et finalement dans la Seine pour finir là où tout avait commencé, à Giverny, mais sur la palette d'un peintre entre oxyde de fer, chromate de plomb, stannate de cobalt... La chimie est partout !

Dans une seconde partie plus classique, et reprenant en cela des propos déjà tenus en partie dans son livre sur l'ocytocine, l'auteur nous décrit par quel chemin le pharmacochimiste qu'il est

a contribué au développement d'un médicament. Après diverses considérations sur la recherche du principe actif et les méthodes employées de nos jours pour les identifier, puis sur le développement de ce qui sera un médicament, Marcel Hibert aborde son autobiographie où sa passion pour la chimie transparait. Au-delà, il rend hommage à ses maîtres que furent Camille Wermuth pour la pharmacochimie et Guy Ourisson pour la chimie organique, et d'une façon plus générale à la chimie strasbourgeoise et à ses prix Nobel.

Un ouvrage déroutant, vous l'aurez compris. Pour tous ceux qui manquent un peu d'humour, je dirais : passez votre chemin. Pour les autres : accrochez-vous, non pas aux branches du saule, mais à cette aventure narrée dans un style débordant d'imagination.

Claude Monneret

*Voir *L'Act. Chim.*, 2022, 470, p. 59.



Les couleurs du vin
Une palette exquise
 B. Valeur
 112 p., 19 €
 Éditions Quæ, 2023

Suite à notre dossier « De la vigne aux vins », publié en décembre dernier¹, voici un petit opuscule complémentaire et fort intéressant sur la couleur, sachant que « *la vue est le premier sens sollicité* » lors de la découverte d'un vin.

Au fil des chapitres, l'auteur présente la diversité des couleurs pouvant être obtenues à partir de raisins qualifiés de noirs, rouges et blancs. Après avoir rappelé l'histoire et la perception des couleurs des objets, un chapitre important est consacré à l'origine des polyphénols, flavonoïdes, anthocyanes, tanins... dont la composition et la transformation sont à l'origine de la large palette des couleurs constituant les nuanciers. « *L'utilisation d'un nuancier pour la caractérisation d'une teinte est une méthode très ancienne, inspirée des travaux de Michel-Eugène Chevreul sur la teinture des textiles* [...] *Outre la teinte, l'intensité colorante et*

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° 1054 (mai 2023)

- L'affaire Lafarge : une proposition pour aborder l'histoire des sciences au lycée, par D. Vivares
- La « PIT-slope » - Une méthode simple et rapide pour classer les tensioactifs selon leur véritable « HLB », par J.-F. Ontiveros, C. Pierlot, M. Ortega, J.-M. Aubry et V. Nardello-Rataj.



N° 1055 (juin 2023)

- Négociations et compromis dans l'élaboration des concepts modernes d'atome et d'élément, par J.-C. Compain.
- Enseigner l'énergie en lycée : pour que tout le monde puisse tout comprendre, par D. Chadebec.
- Rayonnement et chaleur, par M. Melzani.
- Réalisation d'une burette automatisée gérée par un microcontrôleur : acquisition des données d'un titrage pH-métrique via Python, par O. Oreggia.
- Analyse d'ADN à haute sensibilité par la technologie μ LAS : exemple d'industrialisation d'une technologie académique, par A. Bancaud.

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

l'éclat de la couleur sont autant d'indices pour établir une corrélation avec le cépage, le terroir, le millésime, l'âge [...] », en particulier pour les vins dits rouges.

Outre les aspects qualitatifs, la couleur peut maintenant être « quantifiée » par des mesures d'absorption de la lumière à diverses longueurs d'onde.

Enfin, « *l'aspect physique du vin doit être aussi pris en compte ; la brillance (ou l'éclat), la limpidité (ou la turbidité), la fluidité, la formation de larmes, l'effervescence* » sont des paramètres supplémentaires qui peuvent d'ailleurs influencer sur la couleur.

Tous ces aspects sont présentés pour les principales familles de vins ; la robe des vins est maintenant une caractéristique importante et riche d'informations pour le dégustateur averti (ou non) qui va bien au-delà du constat de Pline l'Ancien² selon lequel le vin de qualité était *albus, fulvus, sanguineus* ou *niger*.

Joel Barrault

¹L'Act. Chim. n° 479, déc. 2022.

²Pline l'Ancien, *Histoire naturelle*, Livre XIV, *Des arbres fruitiers, la vigne*, Les Belles Lettres, 2013.

À signaler



L'hydrogène vert Le défi de demain, pour une énergie inépuisable et décarbonée

B. Wiesenfeld

168 p., 14 €

EDP Sciences, Coll. Bulles
de Sciences, 2023

L'Homme a longtemps cru que la Terre était infinie et ses ressources illimitées. Il découvre aujourd'hui qu'il vit dans un espace restreint et que la pénurie menace son existence. Il sait depuis longtemps que le climat peut perturber ses activités et apprend maintenant que celles-ci peuvent provoquer un désastre climatique. Face à ces contraintes de plus en plus oppressantes, nous devons nous adapter à un monde qui change et trouver des pistes pour construire un avenir meilleur. Une de ces pistes consiste à abandonner définitivement l'usage des énergies fossiles responsables du réchauffement climatique et dont les réserves vont rapidement s'épuiser. Ainsi, il faut que les énergies de remplacement soient abondantes et facilement disponibles, qu'elles soient propres et viables techniquement et économiquement. L'objectif de cet ouvrage est de démontrer que, sous certaines réserves, l'hydrogène peut être l'une de

ces énergies de remplacement. En particulier, l'hydrogène est amené à jouer, dans les prochaines décennies, un rôle majeur en tant qu'énergie de propulsion des véhicules terrestres et aériens, des fusées et des vaisseaux spatiaux. Le défi de demain sera alors de faire passer l'hydrogène du stade d'une matière première traditionnelle pour l'industrie chimique à celui d'un vecteur énergétique à la fois inépuisable et décarboné pour toutes les mobilités.



Parlons climat en 30 questions

C. Cassou, V. Masson-Delmotte

102 p., 7,90 €

La Documentation
française, 2023

Quels leviers de transformation enclencher pour construire un développement résilient au changement climatique ? Peut-on limiter le réchauffement ? Comment s'adapter à ses effets ? Est-il encore temps d'agir ? Tant de questions auxquelles répond cet ouvrage, qui permet de comprendre les enjeux cruciaux liés à la limitation de l'ampleur du réchauffement climatique et à l'adaptation de nos sociétés à ces bouleversements.

Deux experts – Christophe Cassou, physicien, climatologue, chercheur CNRS au Cerfacs, co-auteur du 6^e rapport du GIEC (2018-2023), et Valérie Masson-Delmotte, physicienne, climatologue, chercheuse au CEA au Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement (LSCE), co-présidente du groupe 1 du 6^e rapport du GIEC (2015-2023) – répondent de manière claire et synthétique aux questions sur l'histoire du climat, le cycle de l'eau, les variations dues au changement climatique, les événements extrêmes, l'effet des activités humaines sur le cycle du carbone.

Cette nouvelle édition actualisée offre les clés de compréhension des réalités de l'urgence climatique.



Passion Physique Aventure de six jeunes scientifiques

M.A. Pinault-Thaury,

I. Mirebeau, A. Bordenave

44 p., 5 € (11,60 € port inclus)

SFP, 2023

Pour célébrer ses 150 ans, la Société Française de Physique (SFP) sort sa bande dessinée. L'objectif de *Passion Physique* ? Présenter le métier de chercheuse/chercheur qui, pour celles

et ceux qui l'ont choisi, est source de nombreuses aventures et découvertes scientifiques et humaines. La BD raconte ainsi les aventures extraordinaires de la recherche en physique à travers l'histoire (vraie) de six jeunes scientifiques, primés par la SFP pour leurs découvertes, qui font partager à un large public, enfant comme adulte, leur passion pour la physique.

L'ouvrage, publié à l'initiative de la Commission Femmes & Physique de la SFP, sera diffusé tout au long de l'année lors d'événements de la SFP et peut également être commandé par les laboratoires, universités, collèges et toute autre organisation (contacter alors directement la SFP).

• Pour commander l'ouvrage :

<https://jurplan.com/events/Vente-BD-Passion-Physique/102603>



The mechanisms of explosions

**27 case studies for their
understanding**

J. Chaîneaux

316 p., 165 \$

ISTE/Wiley, 2023

Le risque d'explosion est inhérent à l'activité industrielle, l'actualité le rappelle parfois avec force. Pour éviter l'explosion, prendre les mesures de prévention nécessaires et s'en protéger si elle survient malgré tout, il faut en comprendre les mécanismes, c'est l'objet de cet ouvrage. L'auteur y partage sa connaissance des phénomènes d'explosion, acquise lors de ses nombreuses expertises après sinistre. Il en présente tout d'abord les aspects théoriques d'un point de vue physico-chimique et propose des méthodes d'expertise adaptées à chaque type d'explosion, ATEX ou autres.

Sont ensuite détaillés 27 cas d'expertise – dont les circonstances, le mécanisme ou encore la nature de leurs effets sont remarquables – qui ont été sélectionnés afin de couvrir tous les phénomènes physiques ou chimiques, substances et mécanismes possibles sans se limiter aux situations habituelles les plus fréquentes. Destiné à tous ceux qui sont appelés à pratiquer l'activité d'expertise ou à bénéficier des informations qu'elle apporte, l'ouvrage s'adresse en particulier aux experts d'assurance et aux experts judiciaires, aux ingénieurs prévention, aux responsables sécurité, ou encore aux formateurs.

Agenda

18-21 juillet 2023

ExTech 2023

25th International symposium
on advances in extraction technologies

Tenerife (Espagne)

<http://extech2023.ull.es>

24-27 juillet 2023

Euroclay 2023

International conference of European
Clays Groups Association

Bari (Italie)

<https://euroclay.aipea.org>

30 juillet-4 août 2023

ICCT-2023

26th International conference
on chemical thermodynamics

Osaka (Japon)

<https://iupac.org/event/icct-2023>

18-25 août 2023

IUPAC/CHAINS 2023

49th IUPAC world chemistry congress
and 11th Dutch chemistry conference
CHAINS

La Hague (Pays-Bas)

<https://iupac2023.org>

22-26 août 2023

ICFE-11

11th International conference
on f elements

Strasbourg

<https://icfe11.unistra.fr>

27-29 août 2023

12th Barrande-Vltava French-Czech chemistry meeting

Olomouc (Rép. tchèque)

www.prf.upol.cz/afc/barrande-vltava

27-31 août 2023

EuroAnalysis 2023

Genève (Suisse)

www.euroanalysis2023.ch

27-31 août 2023

20th Congress of the European Society for Photobiology

Lyon

<https://photobiology.scienceconf.org>

27-31 août 2023

CompChem 2023

European conference on computational
and theoretical chemistry

Thessalonique (Grèce)

<https://euchems-compchem.eu>

27 août-1^{er} septembre 2023

EuropaCat 2023

15th European congress on catalysis

Prague (Rép. Tchèque)

www.europacat2023.cz

27 août-1^{er} septembre 2023

ICL 2023

20th International conference
on luminescence

Paris

<https://icl2023.scienceconf.org>

27 août-1^{er} septembre 2023

ElecMol 2023

11th International conference
on molecular electronics

Strasbourg

www.elecml.com

28 août-1^{er} septembre 2023

ECOSS 36

36th European conference
on surface science

Lodz (Pologne)

www.ecoss36.uni.lodz.pl

28 août-2 septembre 2023

RawMat 2023

2nd International conference on raw
materials and circular economy

Athènes (Grèce)

www.rawmat2023.ntua.gr

1^{er} septembre 2023

Food and feed for the future

Lyon

<https://oecdfoodandfeed.scienceconf.org>

3-6 septembre 2023

EUGSC-6

EuChemS conference on green and
sustainable chemistry

Salerne (Italie)

www.6eugsc.org

3-7 septembre 2023

6th EICC

EuChemS inorganic chemistry conference

Vienne (Autriche)

www.eicc6.at/welcome

3-7 septembre 2023

EFMC-ASMC 2023

International symposium on advances
in synthetic and medicinal chemistry

Zagreb (Croatie)

www.efmc-asmc.org

4-6 septembre 2023

WIFO 2023

GDCh science forum chemistry

Leipzig (Allemagne)

www.wifo2023.de/en

4-8 septembre 2023

EuCOMC XXV

Conference on organometallic chemistry

Madrid (Espagne)

<https://congresosalcala.fgua.es/eucomc2023>

4-8 septembre 2023

NanoPol 2023

Nanostructured polymers

Orléans

<https://nanopol2023.scienceconf.org>

5-8 septembre 2023

JFSM 2023

39^e Journées françaises
de spectrométrie de masse

Marseille

Voir p. 69.

<https://jfsm2023.scienceconf.org>

7-8 septembre 2023

EFMC-YMCS 2023

10th Young medicinal chemists'
symposium

Zagreb (Croatie)

www.efmc-ymcs.org

9 septembre 2023

Colloque « De la recherche à l'enseignement »

Paris

Voir p. 69.

<https://urlz.fr/IUKI>

10-15 septembre 2023
IMOG 2023
*31th International meeting
on organic geochemistry*
Montpellier
<https://imogconference.org>

11-12 septembre 2023
Forum Multi Matériaux
*Les matériaux pour les énergies
et l'industrie de demain*
Metz
<https://forum-multi-materiaux.b2match.io>

11-12 septembre 2023
**Workshop on bidirectional
catalysis**
From molecular machines to enzymes
Marseille
<https://redox-shields.org/2023-workshop-on-bidirectional-catalysis-from-molecular-machines-to-enzymes>

11-15 septembre 2023
SP8
*8th International conference
on semiconductor photochemistry*
Strasbourg
<https://sp8.unistra.fr>

12-14 septembre 2023
P&C 2023
*Polymères & composites
pour l'aéronautique et le spatial*
Toulouse
<https://pc2023.sciencesconf.org>

13-15 septembre 2023
CRF 2023
*9th International conference
on reactions in foods*
Prague (Rép. Tchèque)
www.crf2023.eu

13-15 septembre 2023
FEICA 2023
European adhesive & sealant conference
Tarragone (Espagne)
www.feica-conferences.com

17-20 septembre 2023
IMA 2023
*13th International conference
on instrumental methods of analysis*
Chania (Crète)
<http://aclab.web.auth.gr/ima2023>

20-22 septembre 2023
Molécules 4Life
Vila Real (Portugal)
<https://molecules4life-2023.events.chemistry.pt>

29 septembre 2023
Colloque « Chimie durable »
Paris
Voir p. 69.
<https://chimiedurable2023.sciencesconf.org>

8-13 octobre 2023
JEPO 2023
Journées d'études des polymères
Le Val Joly
Voir n° 484-485, p. 121.
<https://jepo2023.sciencesconf.org>

24-26 octobre 2023
**French/German adsorption
conference**
Strasbourg
www.adsorption.eu/conference.html



Chimie, Recyclage et Économie Circulaire

Mercredi 8 novembre 2023

Réservez votre journée du mercredi 8 novembre pour participer au colloque accessible au grand public à la Maison de la Chimie.

Les programmes nationaux, les colloques et séminaires de réflexions nationaux et internationaux sur le thème du recyclage sont nombreux, notre objectif n'est pas de faire un nième colloque mais d'apporter sur ce sujet d'importance des exemples et des réponses aux questions que se posent le monde éducatif – élèves et enseignants – et le grand public. Ce thème est fondamental pour l'avenir de notre planète : ni la gestion des déchets envahissants, ni la mise en œuvre des transitions énergétiques et écologiques ne pourront être mises en œuvre sans le recyclage car les ressources en matières premières organiques et minérales n'y suffiront pas. Il est nécessaire d'agir et nous souhaitons montrer l'importance mais aussi les difficultés de la chimie du recyclage qui est une chimie de la « dé et reconstruction ». Il faut gérer à la fois la logistique des produits usagés et des déchets et l'économie des procédés en respectant les règles imposées en terme d'empreinte carbone.

Le recyclage apparaît comme une nouvelle discipline coûteuse mais indispensable dans laquelle les chimistes jouent et joueront un rôle important.

Les conférenciers ont été choisis parmi les meilleurs experts de l'industrie, de la recherche, de la politique et de l'économie, dans les différents domaines concernés.

Ce colloque est ouvert sur inscription à un large public avec une attention particulière aux jeunes et à leurs enseignants. Pour que ce colloque puisse être accessible au plus grand nombre, il sera diffusé en direct sur la chaîne YouTube de Mediachimie.

Le niveau se veut accessible à tous pour permettre un large débat.

Danièle OLIVIER – Jean-Claude BERNIER | Co-Présidents du comité d'organisation


Fondation de la Maison de la Chimie
Maison de la Chimie
28 bis rue Saint-Dominique 75007 Paris

**INSCRIPTION
GRATUITE ET
OBLIGATOIRE**

<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/recyclage-economie-circulaire/>

Manifestations

5-8 septembre 2023

JFSM 2023

39^e Journées françaises de spectrométrie de masse
Marseille

Organisées par la Société Française de Spectrométrie de Masse (SFSM) avec le soutien de la SCF, ces journées s'articulent autour de thématiques diversifiées :

- Analyse de surfaces : imagerie, matière brute, tissus biologiques, ICP ;
- Couplage avec des techniques séparatives : GC, LC, électrophorèse capillaire, mobilité ionique, chimie verte ;
- Chimie des ions : chimie en phase gazeuse et modélisation moléculaire, spectroscopie ;
- Développement instrumental : ionisation, activation, traitement du signal, analyseurs et détection ;
- Polymères, biopolymères : synthétiques, acides nucléiques, carbohydrates ;
- Sciences omiques : lipidomique, métabolomique, protéomique, modifications post-traductionnelles ;
- Mélanges complexes : produits naturels, contaminants, environnement, pétrole et bio-huiles, aliments, ressources biosourcées ;
- Quantification et analyse ciblée ;
- « Forensic » : fraude, certification, adultération, dopage, criminologie ;
- Analyse structurale : petites molécules, macromolécules, complexes, protéines ligands ;
- Patrimoine : archéologie, art, matériaux anciens
- Astro...

Conférenciers au programme :

- Maria Elisa Crestoni (Università di Roma) : « Insight into cisplatin binding to prime and off-targets by tandem mass spectrometry and vibrational ion spectroscopy ».

- François Fenaille (CEA Saclay) : « Discovery of meaningful biomarker candidates within medical cohorts using mass spectrometry-based metabolomics ».
- Martin Larsen (University of Southern Denmark) : « Cellular signaling - beyond protein phosphorylation ».
- Ryan Rodgers (Florida State University) : « Complex mixture analysis by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry ».
- Hélène Rognaux (INRAE, Nantes) : « Mass spectrometry in structural glycosciences: where are we today? ».
- Jana Roithova (Rudboud University) : « Mass spectrometry in research of chemical reactions ».
- David Rondeau (Université de Rennes) : « Il y a 100 ans, la spectrométrie de masse en France : pourquoi ? Comment ? Par qui ? And what else ? ».
- Emmanuelle Sachon (Sorbonne Université) : « Insights into molecular interactions using photoaffinity labeling coupled to mass spectrometry ».

• <https://jfsm2023.sciencesconf.org>

9 septembre 2023

Colloque « De la recherche à l'enseignement »
Paris

La 12^e édition du colloque se tiendra à l'Institut Pierre-Gilles de Gennes. Comme chaque année, des chercheurs de tout premier plan, récemment primés par le CNRS, l'Académie des sciences, la SCF ou l'IUF ont été invités.

Soutenu par l'Union des Professeurs de classes préparatoires Scientifiques (UPS), par l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie (UdPPC) et par l'Inspection générale de l'Éducation nationale, ce colloque est devenu au fil des ans une journée de formation continue incontournable pour de nombreux enseignants.

Conférenciers au programme :

- Pierre Dechambenoit, membre Junior IUF 2022 ;
- Elise Dumont, membre Junior de l'IUF 2019 ;
- Marc Fourmigué, prix Joseph Achille Le Bel de la SCF 2022 ;
- Valérie Pichon, Médaille d'argent du CNRS 2022 ;
- Jean-Marie Tarascon, Médaille d'or du CNRS 2022.

• <https://urlz.fr/IUKI>

29 septembre 2023

Colloque « Chimie durable »
Paris

Organisé par la Division Chimie durable, cet événement a pour but de rassembler des scientifiques académiques et industriels de différents secteurs, tous concernés par le développement d'une chimie plus durable.

Cette deuxième édition, qui se tiendra cette année au CNAM, mettra l'accent sur trois grands enjeux stratégiques d'actualité et au cœur de la demande sociétale : l'utilisation de matières premières biosourcées, le développement de procédés de recyclage propres et durables (polymères, métaux...) et la réduction des gaz à effet de serre (CO₂...).

Les doctorants et postdoctorants sont invités à participer au travers de posters et/ou de communications orales, avec l'opportunité d'enrichir leur réseau tant académique qu'industriel dans ce domaine en plein essor.

Création du groupe « Égalité »

Suite à la Journée organisée par la SCF, qui s'est tenue le 31 mars dernier à Sorbonne Université (Paris), la SCF a le plaisir de vous informer de la création du groupe « Égalité ».

Si vous souhaitez participer à la création de ce groupe, ou simplement en faire partie, n'hésitez pas à contacter Nébewia Griffete*, chargée de mission Égalité à la SCF et responsable de la création de ce nouveau groupe thématique de la SCF.

*nebewingriffete@sorbonne-universite.fr

Deux prix seront décernés : prix de thèse de la Division, prix du meilleur poster.

Au programme :

- Louis Mouterde (AgroParisTech) : « Combiner chimie verte, biotechnologie et génie des procédés pour valoriser la biomasse et les co-produits ».

- Vania Santos-Moreau (IFPEN) : « Démonstration du procédé de captage DMX à Dunkerque, stockage et utilisation du CO₂ ».

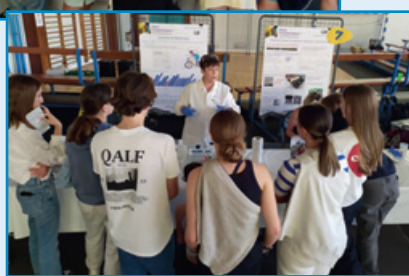
- Jean-François Gérard (IMP-INSA Lyon) : « Le recyclage des matériaux, une des clés pour une économie circulaire - Cas des polymères ».

- Table ronde « Feuille de route de la chimie durable », avec François Jérôme (CNRS-IC2MP Poitiers) et Michel Philippe (Ex L'Oréal fellow). Modératrice : Patricia Pineau (ex L'Oréal Recherche).

• <https://chimiedurable2023.sciencesconf.org>

Chimie & Terroir

1-3 juin 2023, Seyssinet-Pariset (Isère)



Mercredi 31 mai, le gymnase Louis Carrel, situé juste derrière la Mairie, se transformait en laboratoire et scène de spectacle. Les tables recouvertes de leurs toiles cirées blanches au logo de la Commission « Chimie et Société » étaient disposées afin d'accueillir sur le pourtour les démonstrations destinées aux collégiens et lycéens et au centre les ateliers pour les classes primaires. À l'entrée du gymnase, les tables pour l'accueil du public et les documentations sur la SCF et le CNRS étaient aussi prêtes. Dans l'un des angles, les gradins, disposés en demi-cercle, attendaient le spectacle de danse prévu le samedi soir. Un coin causerie sur la mégisserie et la fabrication des gants, spécialité de Grenoble, était aussi installé. Chaque animateur, venu des quatre coins de France, a donc, au fil de leur arrivée, installé son stand de démonstration ou atelier.

Démonstrations

- Les oméga de l'huile de noix
- Les tanins
- Le sucre dans le sirop : vrai ou faux ?
- Bulles de senteur
- L'ozone
- Zoom sur le ski et le vélo
- La chartreuse
- La bière
- Le chocolat dans tous ses états
- De l'eau à l'hydrogène

Ateliers

- Je gonfle un ballon sans souffler. Je prépare de la mousse de Schtroumpf
- De quelle couleur est mon feutre. Je sépare les colorants des M&M's
- J'écris un message secret et, grâce à la chimie, le destinataire le révèle
- Je compose un arc-en-ciel de couleurs
- Je lave l'eau de Cologne
- Je fabrique du beurre
- Sucré ou pas sucré ?

Jeudi 1^{er} et vendredi 2 juin, 700 élèves du CE2 à la terminale ont profité des ateliers et stands ; certains juste pour l'heure et demie prévue, d'autres pour toute la journée. Cette forte participation a été grandement facilitée par l'implication sans faille du Rectorat de l'Académie de Grenoble, et plus particulièrement par celle de Sébastien Steiner, IA-IPR de Physique et Chimie. Les jeunes étaient particulièrement attentifs et intéressés, dans une ambiance calme, malgré l'affluence.

Si lors de l'inauguration le maire de Seyssinet-Pariset a filmé pour sa page Facebook tous les stands pour inciter ses administrés à venir les soirs et le samedi, nos meilleurs ambassadeurs furent les enfants qui sont revenus, certains le soir même, la plupart le samedi, pour montrer à leur famille les stands qu'ils avaient suivis et découvrir ceux qu'ils n'avaient pas vus. Le samedi, un flot ininterrompu a circulé dans le gymnase, et environ 500 personnes ont ainsi assisté aux démonstrations et ateliers.

Puis à 18 h, le spectacle de danse proposé par l'Association Le creuset nous a emportés, avec la création *Parkinson ou les chemins de la métamorphose* (chorégraphie de Michèle Cacouault, texte et contenu scientifique d'Andrée Marquet), ou comment chimie et danse se marient.

Cette édition a pu être réalisée grâce à l'engagement de Jennifer Molloy et Eder Tomas Gonzalez De Mendivil pour l'UGA, de Lydie Valade pour la Commission Chimie et Société, de Jean-Michel Lefour pour la gestion des inscriptions et du site de Chimie et Société, et de tous ceux (les correspondants de Chimie et Société et un grand nombre de bénévoles de l'UGA) qui m'ont accompagnée et secondée pour la préparation de cet événement. Un grand merci à toutes et tous. Un grand merci aussi à la Fondation de la Maison de la Chimie, à la Mairie de Seyssinet-Pariset, à la SCF et à Arcane pour leurs soutiens financiers.

Rendez-vous l'an prochain à Baccarat (Meurthe-et-Moselle) !

Marie-Claude Vitorge

Représentante de la SCF à Chimie et Société AuRA

Organocatalyse (asymétrique) redox par les phosphines

Les composés organophosphorés jouent un rôle prépondérant en chimie organique et sont utilisés dans une grande variété de réactions.

L'une des transformations les plus emblématiques impliquant des phosphines [PR₃] est la réaction de Wittig, qui consiste en la formation de doubles liaisons carbone-carbone, à partir de composés carbonylés [R(C=O)R'] et d'ylures de phosphore [R₃P=CR'R'']. Très facile à mettre en œuvre, cette réaction est utilisée dans les laboratoires du monde entier et a déjà trouvé de nombreuses applications à l'échelle industrielle, comme par exemple dans la synthèse de la vitamine A [1]. Cependant, cette réaction d'oléfination présente également certains désavantages, au même titre que d'autres transformations chimiques qui utilisent de grandes quantités de réactifs phosphorés, comme les réactions de Mitsunobu (substitutions nucléophiles sur des fonctions alcools), de Staudinger (réductions d'azotures en amines ou réactions de formation d'amides) ou d'Appel (réactions d'halogénéation d'alcools). Le principal inconvénient est la présence en fin de réaction d'une quantité équimolaire d'oxyde de phosphine, qui se retrouve en mélange avec le produit souhaité (figure 1a). En effet, la principale force motrice de ces transformations étant la formation de la liaison phosphore-oxygène [P=O], la contamination du milieu réactionnel par ce sous-produit non désiré est inévitable et rend ces processus peu « économiques en atomes » (concept qui cherche à maximiser le nombre d'atomes de réactifs transformés en produit au cours de la synthèse). Si à travers le monde de nombreux chimistes ont travaillé à résoudre ce problème en développant différentes stratégies, une solution intéressante a émergé en 2009 [2].

Vers le développement de réactions catalytiques

Il est apparu qu'au lieu d'utiliser une quantité stœchiométrique de phosphine, il est possible d'en utiliser de très faibles quantités, en régénérant *in situ* l'espèce phosphorée trivalente [PR₃], par réduction de l'oxyde de phosphine [O=P(R)₃] formé au cours de la réaction [3-4] (figure 1b). L'enjeu de cette stratégie innovante a été de trouver un agent réducteur chimiosélectif, ne réduisant que l'oxyde de phosphine en phosphine trivalente, sans interagir avec les groupes fonctionnels des substrats, intermédiaires et/ou des produits formés.

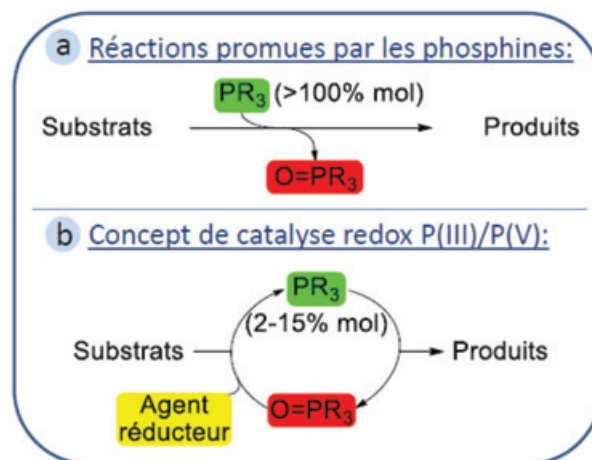


Figure 1 - Concept général de la catalyse redox P(III)/P(V) par les phosphines.

Les travaux préliminaires de C.J. O'Brien ont apporté la preuve de ce concept, avec le développement de la première réaction de Wittig catalytique en phosphine, en utilisant un silane [R₃SiH] comme agent réducteur [2]. Par la suite, de nombreuses équipes à travers le monde ont pu étendre cette approche commune de « catalyse redox P(III)/P(V) » à différentes réactions classiques de la chimie organique, tout d'abord en optimisant la réaction de Wittig [5], puis en développant la réaction catalytique de Mitsunobu [6] ou la formation d'amines fonctionnalisées [7] (figure 2a-c). L'apport de notre équipe dans le domaine a tout d'abord consisté au développement de nouvelles réactions tandem « addition d'aza-Michael/réaction de Wittig » pour la synthèse de nombreux polycycles azotés, en présence d'une faible quantité de phosphine [8] (figure 2d).

Si tous ces développements méthodologiques se sont révélés être très efficaces, il est cependant légitime de se questionner sur l'intérêt de l'utilisation d'une quantité stœchiométrique d'un agent réducteur tel que le phénylsilane à la place d'une quantité stœchiométrique de phosphine trivalente, comme c'était le cas auparavant. Trois avantages majeurs peuvent être mis en avant.

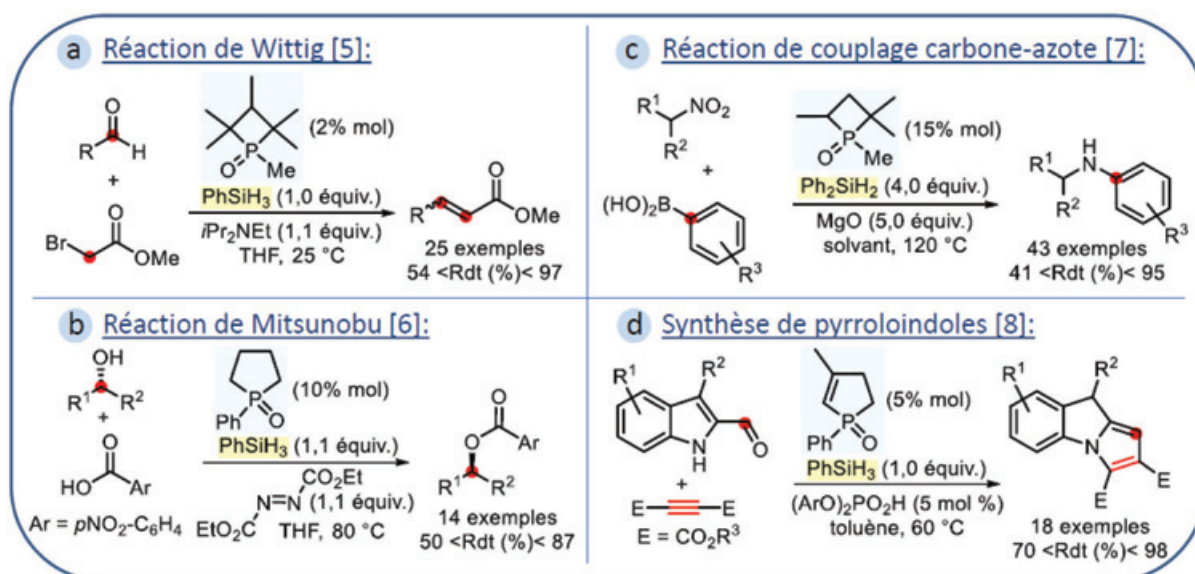


Figure 2 - Exemples d'applications de catalyse redox P(III)/P(V).

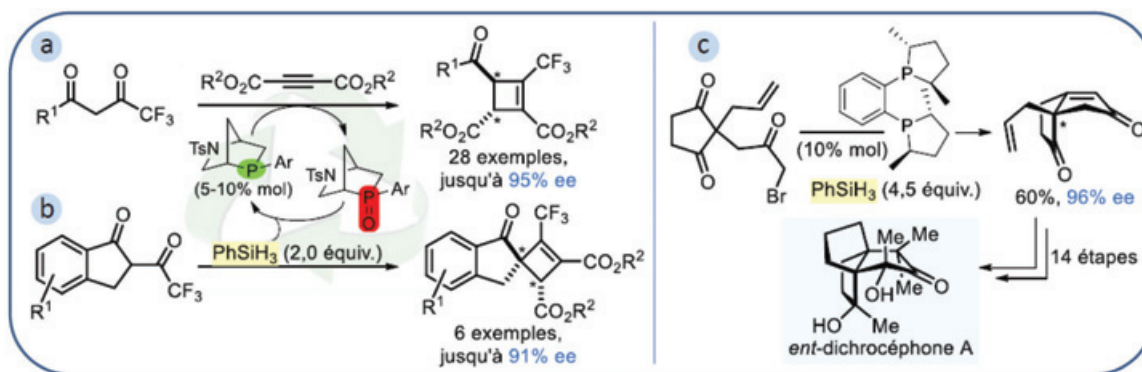


Figure 3 - Catalyse redox P(III)/P(V) énantiosélective et application en synthèse totale.

Tout d'abord, les déchets d'oxydes de phosphine, très difficilement séparables des produits de la réaction, ont été remplacés par des déchets hydroxysilanes $[R_3SiOH]$ facilement éliminables du milieu réactionnel par simple extraction liquide/liquide. Ainsi l'étape de purification, inhérente à la majorité des réactions chimiques, est grandement simplifiée.

De plus, l'analyse du cycle de vie (une des méthodes de choix pour évaluer l'impact environnemental des procédés chimiques) effectuée par l'équipe de Huijbregts sur la réaction de Wittig valide l'intérêt de la méthode catalytique [9]. Le principe de cette étude est de prendre en compte tous les réactifs et solvants utilisés, ainsi que les déchets qui se créent et les émissions occasionnées pendant la fabrication du composé désiré. Cela nous renseigne sur la consommation en énergie que nécessite un procédé, mais également sur les émissions de gaz à effet de serre. La conclusion de cette étude est que la version catalytique de l'oléfination de Wittig réduit de 18 % la consommation en énergie et de 35 % l'émission de gaz à effet de serre par rapport à la version stœchiométrique. En effet, la réaction catalytique évite l'utilisation de grandes quantités de phosphine et la destruction par incinération de l'oxyde de phosphine correspondant, plus coûteux en énergie que la destruction des dérivés silylés.

Un autre avantage indéniable de ce procédé innovant est qu'il est maintenant possible d'envisager des synthèses asymétriques (*i.e.* une réaction utilisant un catalyseur chiral, permettant de privilégier la formation d'un stéréoisomère particulier), grâce à l'emploi de faibles quantités de phosphines chirales, en présence d'un agent réducteur.

Procédés catalytiques et asymétriques pour la formation de produits chiraux à haute valeur ajoutée

Si auparavant il n'était pas imaginable d'utiliser de grandes quantités de phosphines chirales extrêmement dispendieuses dans une réaction stœchiométrique, cette méthodologie rendue catalytique devient maintenant totalement accessible. Cette stratégie s'inscrit dans le cadre de « l'organocatalyse asymétrique », qui propose d'utiliser de petites molécules organiques chirales comme catalyseur et qui a connu un grand essor depuis quelques dizaines d'années, comme le démontre le prix Nobel de chimie 2021 décerné à Benjamin List (Institut Max-Planck de Mülheim an der Ruhr) et David W.C. MacMillan (Université de Princeton).

Cette approche est exemplifiée ici par un procédé très efficace pour la formation de cyclobutènes chiraux polyfonctionnalisés (figure 3a). Suite à une étude préliminaire [10], nous avons pu isoler des cyclobutènes énantioenrichis avec des excès énantiomériques atteignant 95 % (28 exemples, rendements de 52 à 99 %) [11]. Notre méthodologie a par la suite été étendue à la synthèse de nombreux composés spirocycliques complexes [12] (figure 3b). Dans les deux

cas, ces architectures moléculaires, ainsi que leurs analogues cyclobutanes, peuvent être trouvés dans des produits biologiquement actifs et peuvent également être utilisés comme intermédiaires en chimie organique.

Si cette méthodologie innovante a déjà pu trouver des applications dans les synthèses totales des sesquiterpènes dichrocephone A et B [13] (figure 3c), d'autres applications sont à attendre en synthèse totale de molécules naturelles complexes et de molécules d'intérêt pharmaceutique. Par ailleurs, des améliorations de ces procédés catalytiques sont possibles et envisageables dans le futur, par le design et la synthèse de nouvelles phosphines encore plus efficaces et le remplacement de l'agent réducteur chimique par un processus de réduction électrochimique de l'oxyde de phosphine.

- [1] D.H.A. Rocha, D.C.G.A. Pinto, A.M.S. Silva, Applications of the Wittig reaction on the synthesis of natural and natural-analogue heterocyclic compounds, *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, 20-21, p. 2443-57.
- [2] C.J. O'Brien *et al.*, Recycling the waste: the development of a catalytic Wittig reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 6836-39; C.J. O'Brien (Univ. Texas, USA), US Patent 8901365, **2014**.
- [3] C. Lorton, A. Voituriez, Catalyse redox par les phosphines, *Techniques de l'Ingénieur*, **2021**, IN405.
- [4] H.C. Guo, Y.C. Fan, Z.H. Sun, Y. Wu, O. Kwon, Phosphine organocatalysis, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, p. 10049-10293.
- [5] T. Werner *et al.*, Phosphetane oxides as redox cycling catalysts in the catalytic Wittig reaction at room temperature, *ACS Catalysis*, **2019**, *9*, p. 9237-44.
- [6] J.A. Buonomo, C.C. Aldrich, Mitsunobu reactions catalytic in phosphine and a fully catalytic system, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 13041-44.
- [7] G. Li, Y. Kanda, S.Y. Hong, A.T. Radosevich, Enabling reductive C–N cross-coupling of nitroalkanes and boronic acids by steric design of P(III)/P(V)=O catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, p. 8242-48.
- [8] N. Saleh, A. Voituriez, Synthesis of 9*H*-pyrrolo[1,2-*a*]indole and 3*H*-pyrrolizine derivatives via a phosphine-catalyzed umpolung addition/intramolecular Wittig reaction, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, p. 4371-77.
- [9] M.A.J. Huijbregts *et al.*, On the usefulness of life cycle assessment in early chemical methodology development: the case of organophosphorus-catalyzed Appel and Wittig reactions, *Green Chem.*, **2013**, *15*, p. 1255-63.
- [10] N. Saleh, F. Blanchard, A. Voituriez, Synthesis of nitrogen-containing heterocycles and cyclopentenone derivatives via phosphine-catalyzed Michael addition/intramolecular Wittig reaction, *Adv. Synth. Catal.*, **2017**, *359*, p. 2304-15.
- [11] C. Lorton, T. Castanheiro, A. Voituriez, Catalytic and asymmetric process via P(III)/P(V)=O redox cycling: access to (trifluoromethyl)cyclobutenes via a Michael addition/Wittig olefination reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, p. 10142-147.
- [12] C. Lorton, A. Roblin, P. Retailleau, A. Voituriez, Synthesis of functionalized cyclobutenes and spirocycles via asymmetric P(III)/P(V) redox catalysis, *Adv. Synth. Catal.*, **2021**, *363*, p. 4805-10.
- [13] M. Christmann *et al.*, Synthesis and structure revision of dichrocephones A and B, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, p. 2419-22.

Cette fiche a été préparée par **Arnaud VOITURIEZ** (arnaud.voituriez@cnsr.fr), directeur de recherche au CNRS, Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN-CNRS/Université Paris-Saclay).

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

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site (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 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 €
- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €



À commander
chez votre libraire
ou directement sur
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 - www.lactualitechimique.org

70e

CONGRÈS NATIONAL
des professeurs de physique
et de chimie



VOYAGE AU CŒUR DE LA MATIÈRE

CLERMONT-FERRAND
Du 28 au 31 octobre 2023