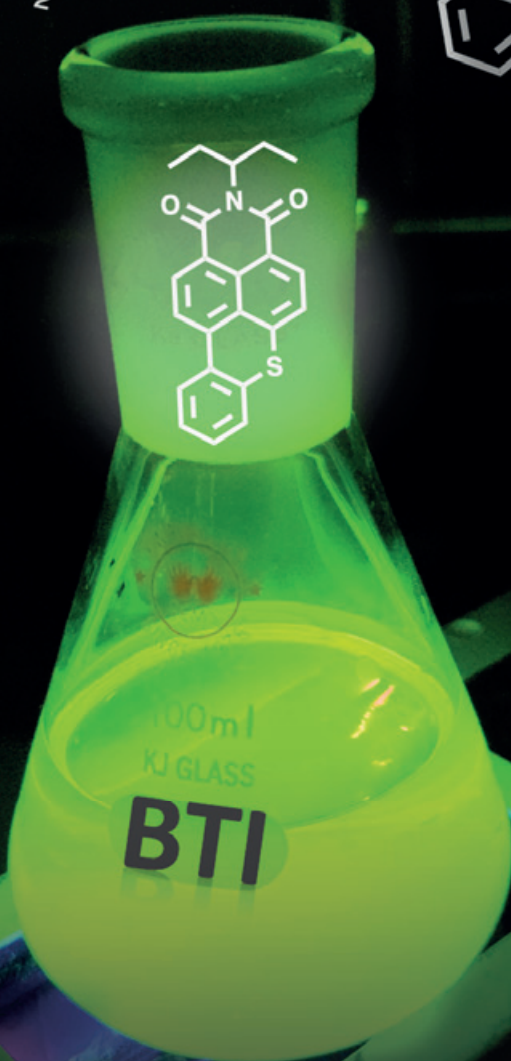


N° 488 - OCTOBRE 2023

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



**UN FLORILÈGE
D'INNOVATIONS**

**TOURNOI
FRANÇAIS
DES CHIMISTES**

**GISEMENT
COLOSSAL
D'HYDROGÈNE**

Chimie et



Déjà 26 titres...



NOUVEAU

Complétez votre collection !

- Chimie et lumière
- Chimie, aéronautique et espace
- Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies
- Chimie et technologies de l'information
- Chimie et biologie de synthèse
- La Chimie et la mer
- La Chimie et la nature
- La Chimie et l'habitat
- Chimie et expertise
- Sécurité des biens et personnes
- La Chimie et les grandes villes
- Chimie et transports vers des transports décarbonés
- Chimie et enjeux énergétiques
- Chimie et énergies nouvelles
- Chimie et changement climatique
- Chimie et expertise Santé et environnement
- La Chimie et la santé
- Chimie et cerveau
- La Chimie et l'alimentation
- La Chimie et le sport
- Chimie, dermo-cosmétique et beauté
- Chimie et nouvelles thérapies
- La Chimie et les sens
- La Chimie et l'art
- Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité
- Chimie et agriculture durable
- Chimie et Notre Dame de Paris



Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr



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

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

ABONNEMENT

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

FABRICATION

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

PUBLICITÉ

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

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

© SCF 2023 – Tous droits de reproduction réservés

Dépôt légal : octobre 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.



Un florilège d'innovations

L'équipe restreinte de *L'Actualité Chimique* (une seule salariée, rédactrice en chef adjointe, bientôt à la retraite) est ravie de vous offrir un numéro varié, avec des auteurs brillants. Avec un Comité de Rédaction engagé et actif, nous nous efforçons de mettre en avant les travaux des membres de la SCF, mais pas seulement. Nous publions aussi des articles écrits par des industriels, des startups, des conférenciers, des historiens. D'éminents auteurs français et étrangers publient dans *L'Actualité Chimique*. Le but consiste à relayer des actualités qui mettent la chimie à la pointe.

Des évolutions possibles ?

À la demande du président de la SCF, et en concertation avec le Comité de Rédaction, des réflexions sont en cours: nouvelle mise en page, équilibre entre les versions papier et numérique, plus de référencement

(DOI), collaboration avec des sociétés sœurs (Chemistry Europe, la Société Française de Physique (SFP), le Collège de France...).

La chimie en lumière

Ce numéro, qui illustre l'immense richesse des sciences chimiques – de la découverte d'un gisement colossal d'hydrogène, en passant par des innovations dans le domaine de la catalyse, l'amélioration des batteries, jusqu'à la réutilisation de déchets – en est une belle preuve et illustration.

Nous vous laissons découvrir ce numéro et vous souhaitons une bonne lecture !

Patricia Pineau
Rédactrice en chef

ÉDITORIAL	1
Un florilège d'innovations, par P. Pineau	1
CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE	3
À propos de la trypsine et du tryptophane, par P. Avenas	3
À PROPOS DE	4
Découverte d'un potentiel gisement d'hydrogène colossal en Lorraine, par J. Pironon et P. De Donato	4
RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT	7
Des photocatalyseurs immobilisés pour des réactions en flux continu, par M. Lancel , C. Gomez , M. Port et Z. Amara	7
Les dérivés du benzothioxanthène imide : de l'industrie textile à la thérapie photodynamique, par C. Cabanetos et C. Monnereau	17
Impact de la physico-chimie du support sur les catalyseurs d'hydrodésulfuration, par T. Roy	22
Des nanofils de silicium pour les batteries de demain, par C. Keller	28
Compréhension des processus de vieillissement des batteries par analyses <i>operando</i> , par C. Villevieille	31
Utilisation de la biomasse et de déchets industriels pour la préparation de matériaux fonctionnels à base de terpyridines, par J. Husson	37
Principes et substances actifs	
Nouveaux principes actifs pharmaceutiques, par J.-M. Paris	43
ENSEIGNEMENT ET FORMATION	44
Le Tournoi français des chimistes : deux jours de débats scientifiques autour de la chimie entre étudiant.es de L3 et M1, par J. Piard , B. Sécordel et A. Wustrow	44
EN BREF	49
LIVRES ET MÉDIAS	55
AGENDA	56
ACTUALITÉS DE LA SCF	57
UN POINT SUR	59
Fiche n° 108: Le SF ₅ : un groupe fluoré à grand potentiel, par V. Bizet , L. Poppek et D. Matchavariani	59



Couverture :

Benzothioxanthène imide, ou comment faire du neuf avec du vieux : surcyclage d'un colorant oublié. © C. Cabanetos/C. Monnereau.
Conception graphique : magdesign.fr

À propos de la trypsine et du tryptophane

Le pancréas est une glande à la fois endocrine et exocrine (l'élément *-crine* est formé sur le grec *krinein*, « sécréter »). Endocrine car le pancréas sécrète et déverse dans le sang plusieurs hormones, dont l'insuline. Exocrine car le suc pancréatique, contenant plusieurs enzymes et proenzymes, est déversé dans l'intestin. Ce suc pancréatique contient une proenzyme, le *trypsinogène*, transformée dans l'intestin en une enzyme digestive, la *trypsine*.

De la trypsine, cet article passe au tryptophane, l'un des vingt acides aminés courants, et le 19^e dont l'étymologie sera ainsi expliquée dans un clin d'œil étymologique.

Le nom de la trypsine est certes d'origine grecque, mais encore...

Dans une publication de 1877, le physiologiste allemand Kühne cite d'abord les travaux sur le pancréas de Claude Bernard et de Corvisart, en l'occurrence le prénommé Lucien, qui fut médecin de Napoléon III et qui était le petit-neveu de Jean-Nicolas Corvisart, médecin de Napoléon I^{er}. Kühne décrit ensuite l'extraction par broyage et alcoolise d'une enzyme du pancréas qu'il nomme *Trypsin* en allemand (d'où *trypsin* en anglais et *trypsine* en français). Cependant, il ne justifie pas ce nom, manifestement d'origine grecque, mais qui pose problème car on peut le rattacher à deux familles de mots. Première option, le grec *tripsis*, « trituration », du verbe *tribein*, « froter, triturer, user » (d'où *tribos*, « frottement, usure » et la *tribologie*, la science du frottement), mais dans ce cas l'orthographe devrait être **tripsine*. Seconde option, sans rapport étymologique avec la première, le grec *thrupsis*, « action de briser », du verbe *thruptein*, « broyer, amollir », mais dans ce cas l'orthographe devrait être **thrypsine*. Pour preuve, une autre enzyme, celle responsable de la coagulation du sang, est la *thrombine*, du grec *thrombos*, « caillot » (d'où aussi *thrombose* et l'élément *thrombo-*). Ici le /h/ est bien maintenu en français, ce qui évite une confusion cocasse avec la *trombine*... du *trombinoscope* !

Le grand *Oxford English Dictionary* penche pour la première option en considérant que *trypsine* pourrait être une référence à l'obtention de l'enzyme par trituration du tissu pancréatique. D'autres auteurs (Cottez, de Menten) adoptent la seconde option, considérant que *trypsine* est une référence au rôle de cette enzyme dans la digestion des protéines, de même que le nom *pepsine*, qui rime avec *trypsine*, est explicitement formé sur le grec *pepsis*, « digestion », du verbe *peptein*, « amollir, digérer » (cf. *L'Act. Chim.* de juillet 2020). Dans ses publications, Kühne met en parallèle la pepsine du suc gastrique et la trypsine du suc pancréatique, deux protéases importantes du processus digestif. Aurait-il subtilement, et tacitement, choisi l'orthographe *trypsine* pour tenir compte à la fois des mots grecs *tripsis* et *thrupsis* ? Pourquoi pas ? Compte tenu de la connaissance des langues anciennes chez les scientifiques, ces mots ne lui étaient certainement pas inconnus. Une dernière remarque : en 1877, certains mots allemands s'écrivaient avec l'initiale /th/ au lieu de /t/ aujourd'hui.

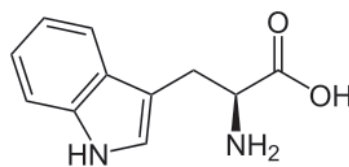
Le mot *trypsinogène*, attesté en anglais *trypsinogen* en 1890, vient directement de *trypsine*, mais pas le mot *tryptophane*.

De la trypsine au tryptophane

Claude Bernard a montré en 1856 que l'action du suc pancréatique sur les protéines produit une substance devenant rouge sous l'effet du chlore. Cette substance, encore mal identifiée, est nommée *Tryptophan* (d'où *tryptophane*) par le chimiste allemand Neumeister en 1890, avec l'élément *-phane*, du grec *phanês*, « apparition », du verbe *phanein*, « apparaître », pour une substance apparaissant sous l'effet de la trypsine. Par cette appellation, Neumeister choisit implicitement la seconde option pour l'étymologie de *trypsine* car l'élément *trypto-*, même sans le /h/, ne peut venir que du verbe *thruptein*.

En 1901, le chimiste et physiologiste anglais Hopkins parvient à isoler cette substance et montre qu'il s'agit d'un acide aminé de formule brute, C₁₁H₁₂N₂O₂. Malgré l'incertitude sur la substance réellement obtenue par Neumeister, Hopkins écrit qu'« *il n'en est pas moins souhaitable, peut-être, que ce nouveau composé [...] continue à recevoir la dénomination due à Neumeister de tryptophane* ». En effet, l'hydrolyse acide des protéines avait

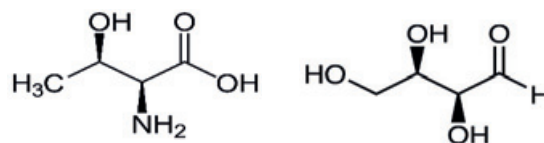
fait apparaître la quinzaine d'acides aminés connus jusque-là, mais pas le tryptophane, qui n'a été obtenu que sous l'effet de la trypsine. Enfin, la formule développée du tryptophane est publiée en 1907.



Tryptophane

Épilogue

Avec cet article, les noms de dix-neuf des vingt acides aminés courants sont désormais expliqués dans cette rubrique étymologique. Il n'en manque plus qu'un, et c'est la thréonine, qui est justement le dernier acide aminé découvert, en 1936, par le nutritionniste américain W. C. Rose. Le nom *thréonine* vient d'une similitude de structure avec un sucre, nommé *thréose*.



Thréonine

Thréose

C'est le chimiste et physiologiste français Maquenne qui a déduit en 1901 le nom *thréose* du nom de son isomère, l'*érythrose*. Enfin, c'est le pharmacien français Garot qui avait créé en 1849 le nom *erythrose*, du grec *eruthros*, « rouge », pour une substance tirée de la rhubarbe, colorée en rouge par un alcalin. Une cascade de mots pour achever l'étymologie des noms des vingt acides aminés, depuis l'asparagine découverte en 1805 jusqu'à la thréonine en 1936.

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

Découverte d'un potentiel gisement d'hydrogène colossal en Lorraine

THE CONVERSATION

Article publié le 31 août 2023 dans The Conversation, reproduit avec leur aimable autorisation (<https://theconversation.com/fr>).

En recherche scientifique comme ailleurs, il arrive que l'on découvre quelque chose que l'on ne cherchait pas, voire même que l'on découvre quelque chose d'intérêt supérieur à ce que l'on cherchait. C'est la sérendipité. C'est ce qui nous est arrivé en sondant le sous-sol lorrain depuis la commune de Folschviller et en y dénichant un gisement potentiel d'hydrogène blanc (figure 1). Sous ce territoire encore durablement affecté par la désindustrialisation pourrait ainsi sommeiller rien moins que le plus gros réservoir mondial connu à ce jour de ce gaz, qui suscite de plus en plus d'intérêt dans le cadre de la transition énergétique.

Statuer sur nos ressources en méthane et découvrir de l'hydrogène

En tant que membres du Laboratoire GeoRessources de l'Université de Lorraine et du CNRS, le but premier de notre exploration était d'évaluer l'état du méthane dans le sous-sol lorrain afin d'en estimer la ressource et de voir si une production locale de ce gaz était envisageable. Pour poursuivre cet objectif, nous avons dû développer des technologies innovantes pour ausculter *in situ* et en continu les formations géologiques du Carbonifère (période géologique allant d'il y a 359 à 299 millions d'années).

Cela nous a notamment été possible grâce à l'invention de la sonde SysMoG™ en collaboration avec la société SOLEXPARTS, un outil qui nous a ainsi permis d'analyser les gaz dissous dans l'eau dans les formations géologiques jusqu'à 1 200 m de profondeur, une première mondiale, respectueuse de

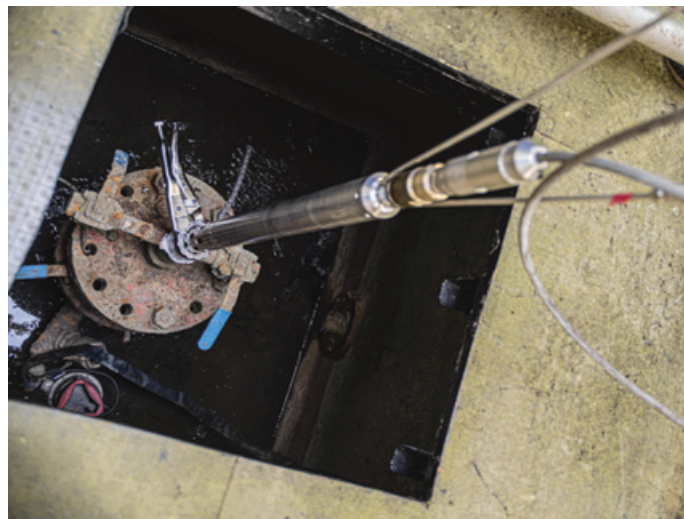


Figure 2 - Sonde de mesure SysMoG prête à commencer le forage dans un puits de quelques 6 cm de diamètre. (Laboratoire GeoRessources, DR).

l'environnement. En effet, le travail de miniaturisation de la sonde SysMoG™ nous permet une telle auscultation du sous-sol à partir de puits d'un diamètre intérieur de 6 cm ! (figure 2). En poursuivant ainsi le monitoring chimique des strates géologiques et des gaz accompagnateurs du méthane, nous avons été surpris de constater que l'hydrogène était présent en forte proportion et que sa concentration augmentait avec la profondeur pour atteindre 20 % à 1 250 m de profondeur. De telles proportions nous permettent désormais



Figure 1 - Site de Folschviller où ont débuté les travaux de forage à l'origine de la découverte du gisement d'hydrogène. (Laboratoire GeoRessources, DR).



Figure 3 - Dispositif autour de la sonde permettant le monitoring gazier du sous-sol jusqu'à plus de 1 000 m. (Laboratoire GeoRessources, DR).

de considérer qu'à 3 000 m de profondeur, la teneur en hydrogène pourrait dépasser 90 %, d'après nos modélisations. Ainsi et sur la base des données gazières à - 1 100 m (14 % d'hydrogène), ce gisement lorrain pourrait contenir jusqu'à 46 millions de tonnes d'hydrogène blanc, c'est-à-dire plus de la moitié de la production annuelle mondiale actuelle d'hydrogène gris (figure 3).

Les différentes couleurs de l'hydrogène

Blanc ? Gris ? Derrière ces « couleurs » de l'hydrogène se cache en fait sa provenance en lien avec son mode de production. Pour rappel, l'hydrogène est un gaz qui, la plupart du temps, est combiné à d'autres éléments, dans l'eau, dans les énergies fossiles...

L'hydrogène gris correspond ainsi à l'hydrogène produit en usine par transformation de gaz naturel. Il s'agit actuellement de la première provenance d'hydrogène utilisée comme source d'énergie, qui est critiquée pour la quantité de CO₂ émise durant le procédé. L'hydrogène noir est quant à lui produit à partir de charbon, l'hydrogène vert est lui le résultat d'électrolyse de l'eau avec de l'électricité produite à partir d'énergie renouvelable. Pour toutes ces formes d'hydrogène on parle donc d'énergie secondaire. L'hydrogène blanc, qui nous intéresse ici, correspond à l'hydrogène déjà présent en l'état dans la nature. Il s'agit alors d'une source d'énergie primaire.

Sa disponibilité à l'état brut le rend des plus intéressant à l'heure où l'hydrogène pourrait remplacer les énergies fossiles dans les secteurs des transports ou dans les fabrications très énergivores du verre, de l'acier et du ciment, mais où des voix s'élèvent aussi pour questionner l'empreinte carbone de ses modes de production.

La piste d'un hydrogène issu de phénomènes d'oxydation et de réduction

Directement disponible, ce gisement potentiel d'hydrogène blanc a donc l'immense avantage de ne pas nécessiter d'énergie supplémentaire pour être produit à partir d'autres gaz ou molécules. Il suscite également notre enthousiasme car l'hypothèse que nous favorisons aujourd'hui pour expliquer sa présence dans le sous-sol lorrain laisse présager une ressource presque infinie de ce gaz.

Pour rappel, l'hydrogène est très fréquemment présent dans le milieu naturel et son origine peut être multifactorielle (activité bactérienne, artefact technologique, origines géologiques impliquant les phases minérales ou organiques). Concernant la Lorraine, nous privilégions pour l'instant l'idée que l'hydrogène est ici le résultat de la présence, à la fois de molécules d'eau et de minéraux composés de carbonates de fer. Deux composés qui, lorsqu'ils entrent en contact, génèrent des réactions d'oxydation du minéral et de réduction de l'eau, qui aboutissent à la production d'hydrogène (H₂) et d'oxydes de fer. Si cette hypothèse se confirme, cela impliquerait que cette production d'hydrogène, en plus d'être colossale et naturelle, pourrait donc être presque « renouvelable » car ces processus chimiques d'oxydation et de réduction demeurent rapides (de l'ordre de quelques semaines ou mois) et car la réserve de carbonate de fer dans le sous-sol lorrain est quasi infinie.

La prochaine étape : un forage à 3 000 mètres

Avant d'imaginer l'exploitation d'un tel gisement, la route peut paraître encore longue mais le chemin à suivre est lui déjà bien tracé. Il nous faut d'abord prouver que la présence d'hydrogène est homogène dans ce bassin de 490 km². Pour cela la prochaine étape consistera à déployer la sonde SysMoG™ dans des forages voisins de celui de Folschviller où nous avons découvert la présence d'hydrogène. Ensuite, il nous faut démontrer que la concentration en hydrogène continue de croître pour des profondeurs supérieures à 1 200 m.

Malheureusement aucun puits en région Lorraine ne permet de déployer l'outil à de telles profondeurs. Nous proposons donc de réaliser un forage profond (3 000 m) pour démontrer que la concentration d'hydrogène continue de croître en profondeur. Si tel est le cas, nous validerons alors la présence d'un gisement exceptionnel d'hydrogène naturel de taille inédite et nous pourrions mener une première estimation réaliste de la ressource. Plusieurs partenaires industriels et institutionnels, français et étrangers, sont intéressés pour financer ce projet. Il nous reste à convaincre l'État français de son intérêt, afin d'obtenir les autorisations nécessaires. L'ensemble de ces étapes serait conduit au travers d'un programme de recherche REGALOR II⁽¹⁾, que nous espérons démarrer au premier trimestre 2024 pour une durée de 3 à 4 ans maximum. Ce n'est donc pas un futur si éloigné au vu des enjeux économiques qui se dessinent.

Imaginer de nouvelles exploitations de gisements de gaz naturels

L'idée de pouvoir, un jour, exploiter un tel gisement implique également de repenser nos représentations de gisements de gaz naturels exploités à ce jour. Les pressions de gaz sont ici près de dix fois plus faibles que pour un gisement conventionnel mais l'extension latérale du gisement est bien plus grande. Ce nouveau type de gisement doit donc être source d'innovations. On peut par exemple envisager de n'extraire que les gaz d'intérêt par une séparation en fond de puits afin d'éviter de construire une unité de séparation en surface. Cette manière de procéder nous assurerait également de ne pas empiéter sur les terres agricoles.

Une meilleure compréhension de la genèse de ce gisement permettrait également de décrire les formations rocheuses favorables à l'émergence d'hydrogène en termes



Figure 4 - Pour le grand public, l'hydrogène peut cependant parfois faire peur, du fait, notamment dans les esprits plus âgés, d'images du Zeppelin LZ 129 Hindenburg. Gonflé à l'hydrogène, ce dirigeable, en explosant en plein vol en 1937, a durablement entaché l'image de ce gaz. (Wikimedia).

de composition minéralogique, de chimie des eaux, de température subie et de profondeur d'enfouissement, et donc de produire de nouveaux guides de prospection afin de sonder les sous-sols d'autres régions. Plusieurs pays, frontaliers ou non, se montrent déjà intéressés. Nos amis des Hauts-de-France sont évidemment dans les starting blocks.

Un hydrogène encore objet de peurs excessives

Pour le grand public, l'hydrogène peut cependant parfois faire peur, du fait, notamment dans les esprits plus âgés, d'images du Zeppelin LZ 129 Hindenburg. Gonflé à l'hydrogène, ce dirigeable, en explosant en plein vol en 1937, a durablement entaché l'image de ce gaz (figure 4). Comme tous les gaz fossiles, certes, l'hydrogène est inflammable et explosif. Il peut former des mélanges explosifs dès que sa concentration dépasse 4 % dans l'air. Cependant il n'y a pas de risque d'explosion dans le milieu souterrain, notamment dans les roches carbonifères de Lorraine, car il n'y a pas d'oxygène. Un des défis d'une potentielle exploitation future consiste donc à éviter tout contact de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air dans les unités de séparation et de distribution.

Par ailleurs, l'hydrogène est un gaz léger, qui s'échappe par le moindre orifice ou simplement en diffusant au travers des matériaux. C'est ce qui explique les difficultés pour le stocker de façon pérenne. Mais la manipulation de l'hydrogène est courante, tant dans l'industrie que pour le transport et ces risques sont maîtrisés depuis longtemps.

En Lorraine, après nos premières découvertes à Folschviller, nous avons ressenti de l'enthousiasme auprès des élus des communes environnantes et un véritable soutien à poursuivre l'exploration (figure 5). Le passé minier de cette région qui continue d'être affectée par les crises industrielles récentes (du charbon, de l'acier) reste pour nous un atout considérable pour toute possible exploitation d'hydrogène dans le futur,



Figure 5 - À Folschviller, la dernière mine de charbon a fermé en 1979. La ville a depuis perdu un cinquième de sa population. Aujourd'hui, la perspective d'une exploitation du gisement d'hydrogène est bien accueillie par les pouvoirs locaux. (A. BourgeoisP/Wikimedia, CC BY-SA).

car la population connaît bien le sous-sol de la région et dispose de compétences techniques fortes. Cet enthousiasme est aussi partagé par une autre région de France : les Hauts-de-France au passé minier fort similaire. Il s'étend aussi à nos voisins transfrontaliers : le Grand-Duché du Luxembourg, la Sarre et la Wallonie.

(1) L'Université de Lorraine, université de rattachement des auteurs, a reçu des financements de la Région Grand-Est et du FEDER pour la réalisation du projet de recherche REGALOR.

Jacques PIRONON et **Philippe DE DONATO**, directeurs de recherche au CNRS, Laboratoire GeoRessources, Université de Lorraine.

* jacques.pironon@univ-lorraine.fr ;
philippe.de-donato@univ-lorraine.fr

Des photocatalyseurs immobilisés pour des réactions en flux continu

Résumé La photochimie sous lumière visible a radicalement transformé la chimie organique avec l'apparition de nouvelles réactivités, souvent inaccessibles par voie thermique. Ces procédés utilisent dans la très grande majorité des cas des photocatalyseurs homogènes, souvent à base de métaux précieux ou demandant plusieurs étapes de synthèse. De nouvelles méthodes d'hétérogénéisation sont donc apparues offrant à ces photocatalyseurs des propriétés de recyclage, et améliorant dans certains cas les paramètres de stabilité et/ou de réactivité. Cet article met en perspective l'utilisation de ces stratégies d'hétérogénéisation dans des réacteurs en flux continu afin de minimiser les problématiques de transfert de masse et d'optimiser l'irradiation de ces systèmes. Cette combinaison est un bon moyen d'intensifier les procédés photochimiques et de minimiser leur impact environnemental tout en offrant de perspectives intéressantes en termes de réactivité et de durabilité.

Mots-clés Photochimie, photocatalyseur hétérogénéisé, chimie en flux continu, durabilité, chimie verte.

Abstract Immobilized photocatalysts for continuous flow reactions

Visible-light photochemistry has radically transformed the field of organic chemistry with the emergence of new reactivity previously inaccessible *via* conventional thermal activation pathways. Photocatalyzed processes typically use homogeneous photocatalysts, which are usually based on expensive rare-earth heavy metals or are produced using tedious multi-steps synthesis. New heterogenization methods have recently emerged, offering these photocatalysts recycling properties, and in some cases, improving their stability and/or reactivity. Herein, we highlighted the use of these heterogenized photocatalysts in continuous flow reactors, which helps minimizing mass transfer drawbacks and solve challenges related to irradiation limitations. This combination offers an interesting way to intensify photochemical reactions and improve sustainability parameters with interesting perspectives in terms of reactivity and sustainability.

Keywords Photochemistry, heterogenized photocatalyst, flow chemistry, sustainability, green chemistry.

Le développement de la photochimie sous lumière visible a permis la découverte de réactivités inédites et ce dans des conditions douces. Le photon est un réactif vert qui ne laisse pas de trace et permet de réaliser des transformations à température ambiante [1]. Dans la grande majorité des cas, la photochimie sous lumière visible se base sur l'utilisation d'un photocatalyseur capable d'absorber un photon d'une longueur d'onde de basse énergie comprise entre 400 et 800 nm (lumière visible). Ce passage à un état de plus haute énergie modifie les propriétés du photocatalyseur comme ses potentiels d'oxydation et de réduction, favorisant ainsi les transferts mono-électroniques. À l'état excité, un photocatalyseur peut passer à un état excité triplet via une « conversion inter-système ». À l'état triplet, le transfert mono-électronique peut toujours avoir lieu, mais un mécanisme de transfert d'énergie vers un accepteur de niveau énergétique plus faible peut également se produire et induire des réactivités ou des sélectivités totalement différentes de celles obtenues par transfert d'électrons (voir *figure 1a*) [2-5]. On retrouve notamment cette réactivité dans les réactions de photo-oxydation impliquant la formation d'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) [6-9]. La photocatalyse présente ainsi un grand intérêt sur le plan industriel avec des applications dans le domaine de l'énergie [10-13], la synthèse de matériaux [14-17], le recyclage [18-22], et dans la synthèse de produits à haute valeur ajoutée [23-24]. Il existe deux grandes classes de photocatalyseurs homogènes : les composés organiques et les complexes organométalliques. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont modulables par des approches classiques de synthèse organique. Ainsi, la modification des groupements aromatiques permet de modifier les propriétés électroniques, alors

que l'introduction de groupements encombrants inhibe les phénomènes d'agrégation. À l'heure actuelle, les photocatalyseurs organométalliques utilisent des métaux lourds et précieux permettant entre autres de favoriser le mécanisme de conversion inter-système, ce qui justifie leur grande réactivité à l'état excité [25]. Malgré leur grand intérêt, ces caractéristiques (encombrement stérique et/ou métaux lourds) impliquent des voies de synthèse complexes et nécessitent l'utilisation de matières premières toxiques et parfois rares.

Un autre problème majeur est la stabilité lumière de ces composés qui tendent à se désactiver rapidement par des phénomènes de photo-blanchiment [26-28]. L'augmentation de la charge catalytique des photocatalyseurs ne permet pas de compenser ce phénomène de désactivation. En effet, les photocatalyseurs homogènes présentent des coefficients d'absorption très élevés et doivent donc être présents en solution à de très faibles concentrations afin de permettre une bonne pénétration des photons dans les milieux réactionnels (loi de Beer-Lambert). Il est donc indispensable d'assurer une bonne photostabilité ainsi qu'une excellente réactivité, afin de permettre leur utilisation à de faibles concentrations et ainsi garantir une meilleure efficacité des procédés photochimiques à plus grande échelle.

Au-delà des problématiques associées à l'utilisation des photocatalyseurs homogènes, la mise à l'échelle des procédés photochimiques reste encore une problématique qui limite son application industrielle. Cette difficulté est inhérente aux réacteurs en batch qui présentent de longs trajets optiques, ce qui, selon la loi de Beer-Lambert, ne permet pas une irradiation homogène du milieu réactionnel (*figure 1b*). Pour y pallier, l'intensification des réactions photochimiques dans

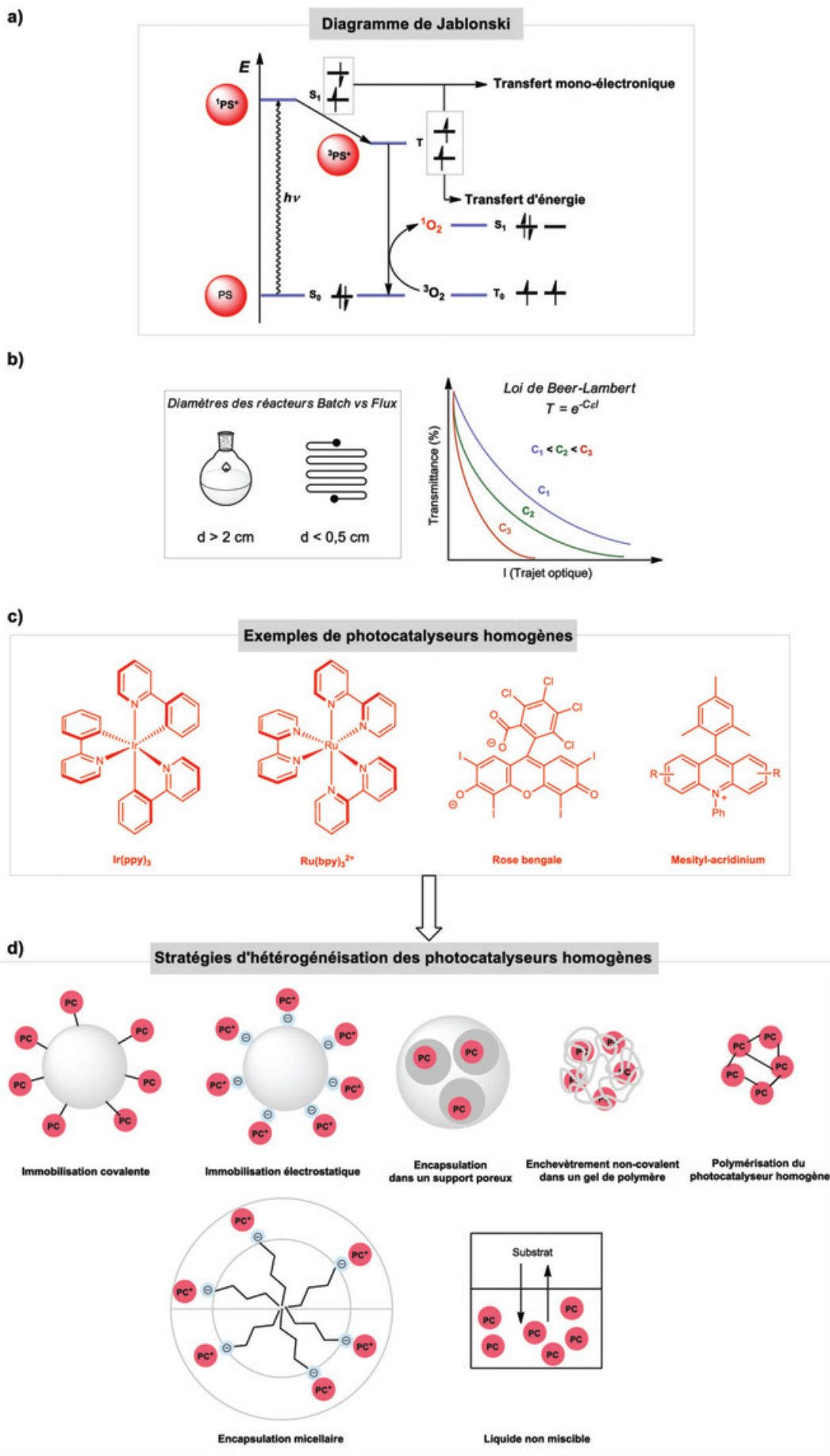


Figure 1 - a) Diagramme de Jablonski expliquant les fondamentaux des procédés photochimiques. b) Principe d'atténuation de la lumière en fonction du trajet optique. c) Exemples de photocatalyseurs homogènes très répandus en photocatalyse. d) Stratégies d'hétérogénéisation des photocatalyseurs homogènes.

des réacteurs en flux continu s'est avérée être d'une grande utilité. Dans ce cas, la solution s'écoule dans des tubulures transparentes au niveau desquelles la surface totale d'irradiation est plus importante. Ainsi, le nombre de photons reçus est bien plus important et est distribué de manière plus homogène qu'en batch [29]. De plus, caractérisés par un rapport surface/volume plus élevé, les réacteurs en flux offrent de bien meilleurs transferts de masse et thermiques conduisant à un meilleur contrôle des paramètres de la réaction [30]. Bien que capables de réduire considérablement le temps de résidence, et donc de diminuer également l'exposition à la lumière des photocatalyseurs et d'augmenter leur stabilité, les procédés en continu ne permettent pas à eux seuls de résoudre les problématiques de recyclages des photocatalyseurs homogènes. À ce titre, l'hétérogénéisation de photocatalyseurs homogènes sur supports solides ou bien en phase liquide s'est avérée être une stratégie pertinente pour exploiter de manière efficace leurs propriétés optiques et électroniques, tout en améliorant leur stabilité et en offrant des possibilités de recyclage simples et efficaces [31-32]. Cette méthode permet en outre de s'affranchir des problématiques de solubilité habituellement contournées par des modifications structurales via des approches d'encombrement stérique. On dénombre ainsi plusieurs méthodes d'hétérogénéisation de photocatalyseurs homogènes telles que l'immobilisation non covalente ou covalente sur support solide, le piégeage ou « l'encapsulation » physique dans des gels de polymères, ou bien des approches de compartimentation dans des phases micellaires ou bien dans des phases liquides non miscibles (figure 1d). Le déploiement de ces approches « supramoléculaires » dans des réacteurs photochimiques en flux continu est une perspective pertinente de développement industriel de la photochimie.

Les photocatalyseurs hétérogénéisés en flux continu

Photocatalyseurs hétérogénéisés en phase liquide en flux continu

Le flux continu potentialise l'intérêt de ces photocatalyseurs hétérogénéisés en remédiant aux problématiques de transferts de masse pour des systèmes biphasiques liquide-liquide. Ainsi, des méthodes d'hétérogénéisation de photocatalyseur par séparation dans une phase liquide ont été développées en flux continu. Le recyclage du photocatalyseur est une simple extraction en fin de procédé.

En 2015, Rueping *et al.* ont étudié l'isomérisation du (*E*)-stilbène en (*Z*)-stilbène en utilisant cette stratégie du système biphasique liquide/liquide [33]. Dans ce cas, le photocatalyseur $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ est solubilisé dans un liquide ionique alors que le substrat est solubilisé dans le toluène, non miscible. Les auteurs ont démontré que même avec ces deux phases séparées, l'isomérisation photocatalysée par $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ pouvait avoir lieu avec des rendements avoisinant les 90 % en batch sur une échelle de 30 mg. Ils ont montré que cette méthode permettait de recycler efficacement le catalyseur pour le réutiliser après sept cycles sans perte de réactivité. Au vu de ces résultats intéressants, l'isomérisation du stilbène en système biphasique a été appliquée en flux continu dans des microréacteurs en verre à l'échelle du gramme (figure 2a). Les auteurs ont ainsi été capables d'obtenir des rendements de 89 % avec 3 mol% de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ en fixant le débit entre 0,17 et 0,3 mL/min sous des LED bleues de haute puissance. Ils ont aussi montré

que le photocatalyseur pouvait être recyclé en flux continu par réinjection directe dans le réacteur. Cette méthode a permis de convertir quantitativement 1,8 g de (*E*)-stilbène en (*Z*)-stilbène.

Kuhn *et al.* ont développé des réactions photochimiques d'oxydation par l'oxygène dans un système triphasique liquide-liquide-gaz. En effet, le photocatalyseur et le substrat sont dispersés dans deux phases liquides non miscibles [34]. Cette approche n'a pu être réalisée que par la mise au point d'un système de flux continu afin de favoriser la surface de contact et de minimiser la distance de diffusion entre les phases pour s'affranchir des limitations de transfert de masse inhérentes à un système polyphasique complexe. Dans leur étude, les auteurs ont notamment réalisé la photo-oxydation du 1,3-diphénylisobenzofurane comme réaction modèle en présence de rose bengale (RB) comme photocatalyseur. Ainsi, le 1,3-diphénylisobenzofurane est solubilisé dans le toluène et le rose bengale dans l'eau pour former des phases liquide-liquide non miscibles. Après une optimisation des débits des différentes phases, les auteurs ont observé que la conversion optimale de 35 % était obtenue avec des débits pour la phase contenant le 1,3-diphénylisobenzofurane de 0,15 mL/min, pour la phase contenant le rose bengale de 0,35 mL/min et un débit de O_2 de 0,5 mL/min. Ils ont montré que dans ces conditions spécifiques, les phases contenant le rose bengale et l'oxygène étaient confinées de façon annulaire au centre de la tubulure dans la phase organique repoussée à l'extérieur, ce qui permettrait de favoriser les phénomènes de diffusion (voir figure 2b). Enfin, ils ont démontré les capacités de recyclage de leur système et mis en évidence une conversion complète du 1,3-diphénylisobenzofurane après douze cycles de recyclage représentant une réaction totale de trois heures.

Photocatalyseurs hétérogénéisés sur lit catalytique colloïdal mobile

Plusieurs exemples de la littérature décrivent l'utilisation de photocatalyseurs hétérogénéisés sur un lit catalytique colloïdal mobile. Ces photocatalyseurs hétérogénéisés sous forme de colloïdes dispersés dans un solvant sont injectés dans le réacteur en flux continu avec les substrats de la réaction ou bien de manière séparée.

Loubière *et al.* montrent ainsi l'intérêt de l'hétérogénéisation covalente du rose bengale par copolymérisation avec des monomères de vinyl acétate (VAc), *N*-vinylcaprolactam (VCL) et divinyl adipate (DVA) [35]. Les performances du rose bengale dans le microgel ont été étudiées dans la réaction de photo-oxydation de l' α -terpinène en ascaridole, un composé aux propriétés antimalariques. Ils ont notamment pu développer cette réaction dans un solvant vert tel que l'éthanol malgré un temps de demi-vie de l'oxygène $^1\text{O}_2$ (13,5 μs) faible dans ce solvant. Le réacteur a été conçu avec des tubulures de diamètre interne de 1 mm en spirale et irradiées par des LED blanches (figure 3). La phase liquide (contenant le substrat et le catalyseur) et l' O_2 sont pompés séparément au moyen d'un pousse-seringue haute pression et d'un régulateur de débit massique, respectivement. Dans un premier temps, les auteurs ont obtenu des conversions de 30 % en fixant un temps de résidence de 1,13 minute avec une absorbance de 0,05 en rose bengale avec une concentration initiale d' α -terpinène à 0,035 M. Une conversion de 99 % a pu être obtenue en augmentant l'absorbance du photocatalyseur à 0,5. Il est important de noter ici que les résultats obtenus entre le rose bengale hétérogénéisé et le rose bengale homogène ont été

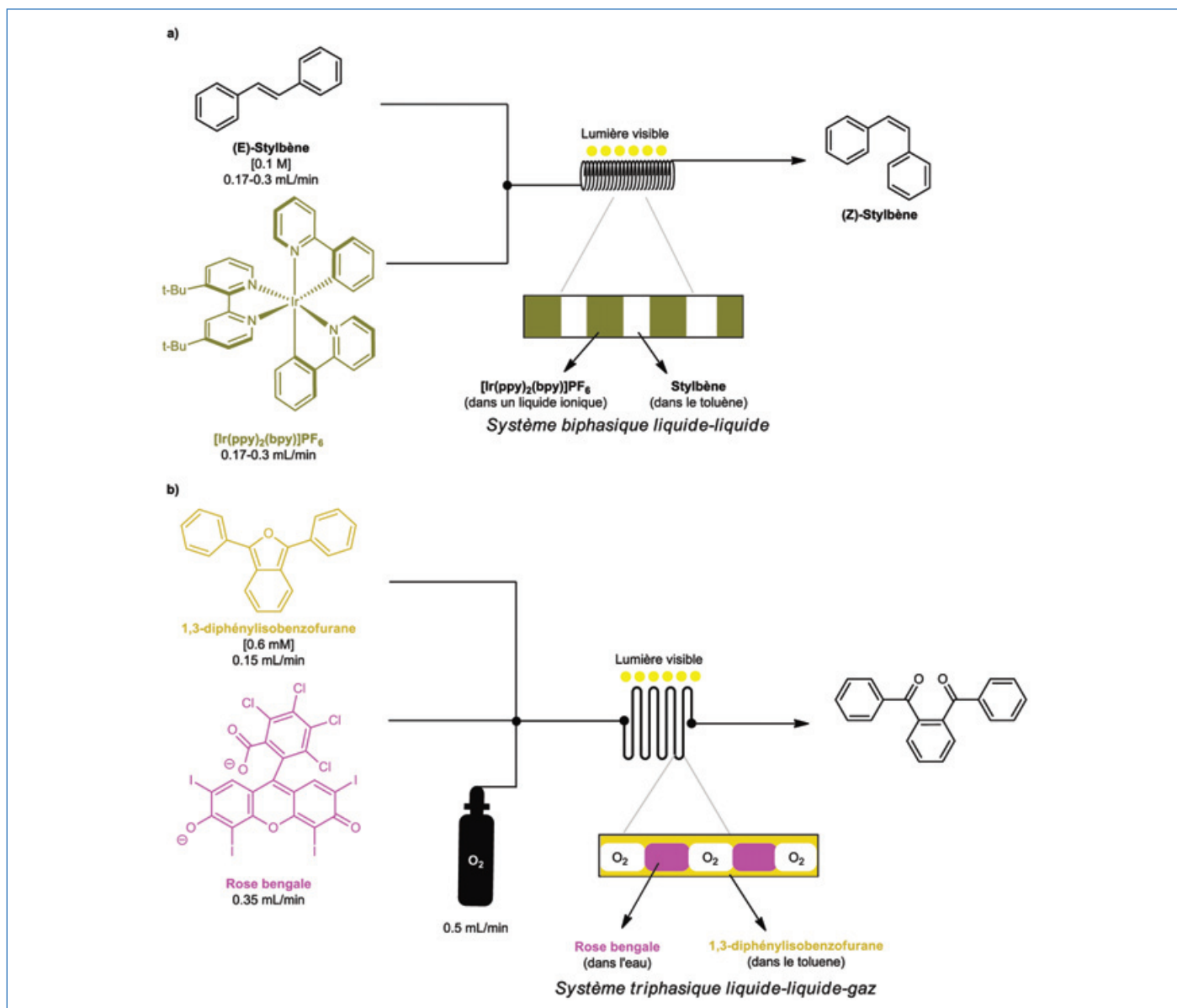


Figure 2 - a) Isomérisation du (E)-stylbène en (Z)-stylbène en flux continu en système biphasique liquide-liquide. b) Photo-oxydation du 1,3-diphénylisobenzofurane en flux continu en système triphasique liquide-liquide-gaz.

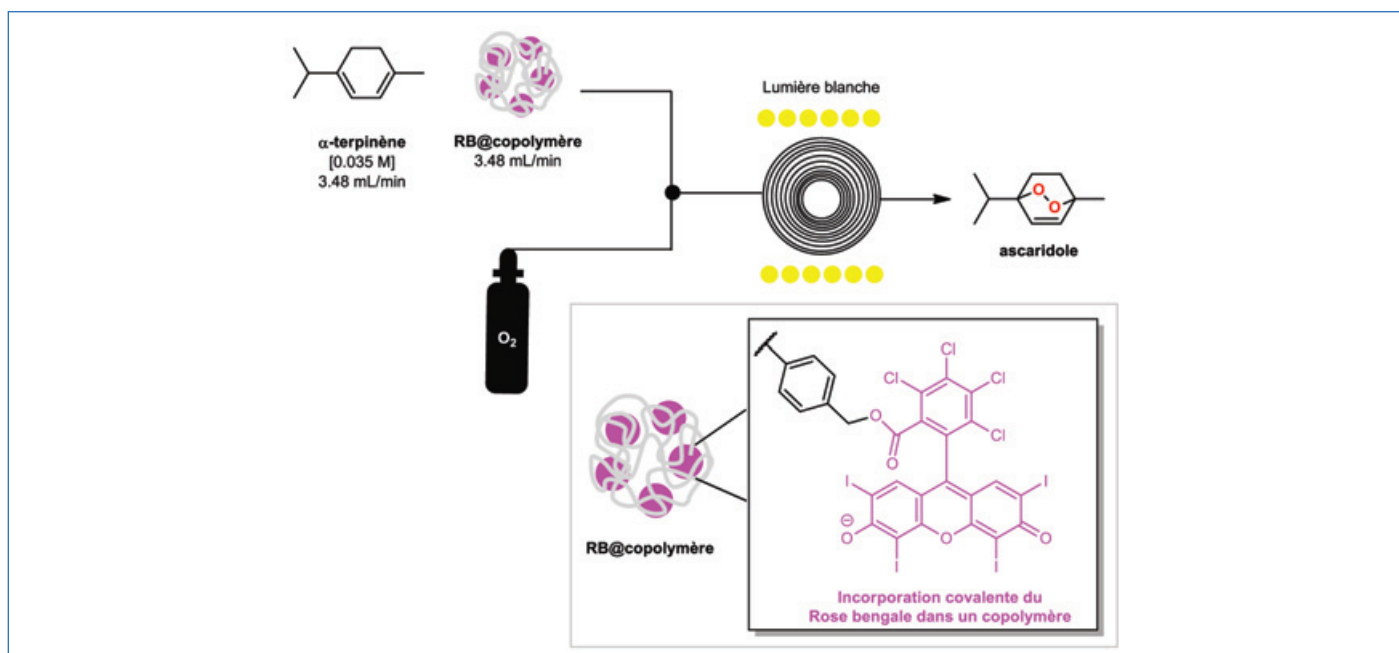


Figure 3 - Photo-oxydation de l' α -terpinène en présence de rose bengale incorporé dans un copolymère dans un réacteur en spirale.

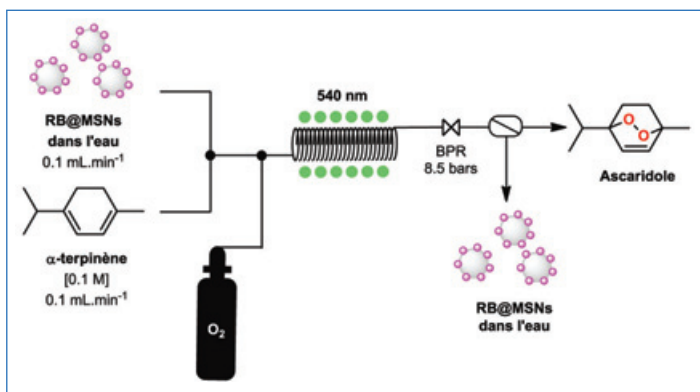


Figure 4 - Photo-oxydation de α -terpinène en ascaridole en présence de RB@MSNs sous irradiation à 540 nm en flux continu.

identiques, alors que le rendement quantique en $^1\text{O}_2$ du rose bengale homogène est deux fois plus important. Pour expliquer ces résultats de photo-oxydation, les auteurs ont proposé plusieurs hypothèses. D'abord, au sein du catalyseur hétérogène, des concentrations locales de substrat ou d'oxygène pourraient être plus importantes qu'en phase homogène et les temps de vie de $^1\text{O}_2$ pourraient être modifiés. Par ailleurs, les colloïdes présents en phase liquide pourraient s'adsorber à la surface des bulles d' O_2 et ainsi modifier la quantité d' O_2 transférée vers la phase liquide. Enfin, les auteurs ont démontré une stabilité du rose bengale supporté légèrement améliorée par rapport au rose bengale homogène. Ils ont également pu montrer que le recyclage du photocatalyseur hétérogène se faisait sans perte de conversion jusqu'à quatre cycles de photo-oxydation malgré l'excès d' O_2 .

Mendoza *et al.* ont présenté une autre stratégie d'immobilisation covalente du rose bengale et son application en flux continu [36]. Dans ce cas, l'immobilisation du rose bengale a été réalisée sur des nanoparticules de silice mésoporeuses (RB@MSNs). Le photocatalyseur RB@MSNs est ici aussi utilisé sous forme de lit catalytique colloïdal mobile dans la photo-oxydation de différents substrats sous irradiation par des LED vertes émettant à 540 nm (figure 4). Le substrat dissous en solution aqueuse et la suspension colloïdale contenant les nanoparticules et l'oxygène sont pompés séparément et mélangés grâce à un mélangeur statique en T placé en amont de la zone d'irradiation. Le réacteur est équipé d'une

membrane de séparation permettant de filtrer les nanoparticules directement en flux à la fin du procédé. Cette stratégie a notamment permis d'oxyder avec succès l' α -terpinène en ascaridole avec des conversions atteignant jusqu'à 90 % avec un temps de résidence de 72 secondes.

Notre groupe a développé une stratégie d'immobilisation des photocatalyseurs cationiques par interactions électrostatiques sur de la silice colloïdale préparée par la méthode de Stöber. Cette stratégie a été appliquée à l'immobilisation du bleu de méthylène (BM) sur silice nanoparticulaire (BM@SiNPs). Nous avons d'abord vérifié que le système BM@SiNPs était plus stable que le BM homogène dans des procédés en réacteur batch en utilisant la photo-oxydation du β -citronellol sous irradiation à 630 nm. Cette transformation représente l'étape clef de la synthèse de l'oxyde de rose, un parfum industriel produit à grande échelle par photochimie [24, 37]. Ce système catalytique a ensuite été transposé en flux continu sur le Lab Photoreactor™ Corning® sous forme de lit catalytique colloïdal mobile avec une irradiation sous LED rouges à 610 nm (figure 5) [38]. Le photoréacteur Corning est un système microfluidique incorporant des unités de mélangeurs statiques en forme de cœur optimisant le transfert de masse dans les systèmes multiphasiques. Nous avons découvert que la transposition de la photo-oxydation du β -citronellol du réacteur batch vers le réacteur de flux continu permettait d'améliorer significativement les propriétés de stabilité du photocatalyseur. Cela a permis de développer des réactions de photo-oxydation en condition de stress catalytique avec des TON allant jusqu'à 31 000 pour les systèmes hétérogénéisés de type BM@SiNPs, ce qui représente une augmentation de la stabilité du catalyseur par cinq par rapport au même procédé étudié en réacteur batch. Enfin, nous avons observé que la transposition de la réaction en flux continu avait permis d'augmenter la productivité de la réaction d'un facteur 20.

Photocatalyseurs hétérogénéisés sur lit catalytique fixe

La stratégie la plus répandue pour l'association de la photocatalyse hétérogène avec les procédés de flux continu est l'utilisation de réacteurs à lits catalytiques fixes. Dans ce cas, une cartouche est remplie avec le photocatalyseur hétérogénéisé. Le substrat injecté dans le réacteur passe ensuite à l'intérieur de cette cartouche irradiée par une source lumineuse, ce qui permet à la réaction photochimique d'avoir

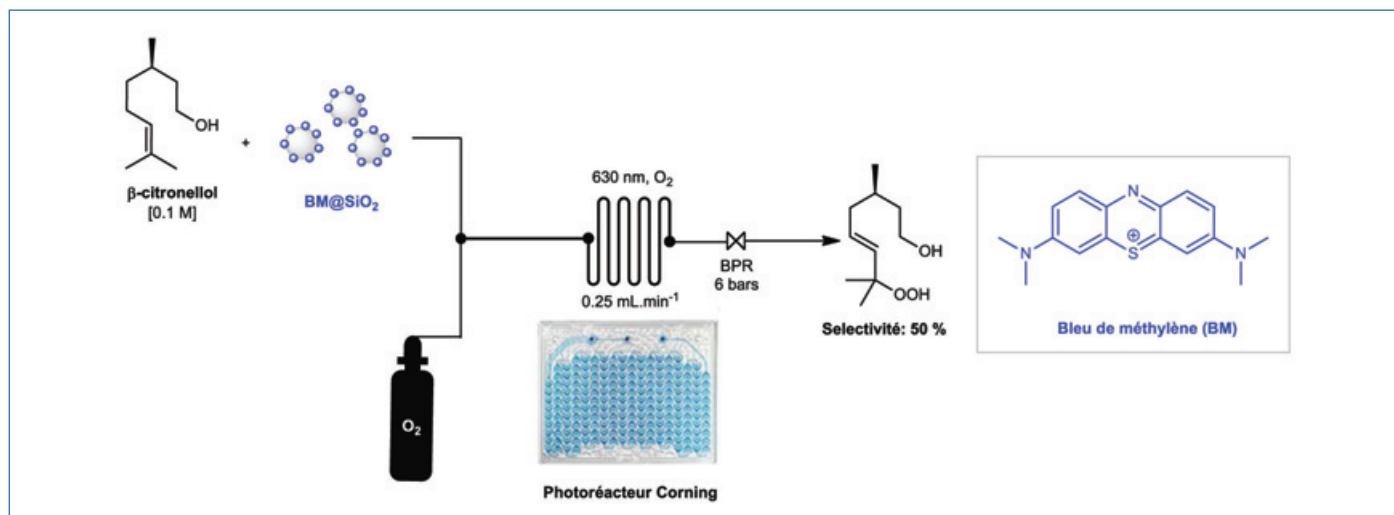


Figure 5 - Photo-oxydation du β -citronellol en présence de BM@SiO₂ sur le réacteur Corning.

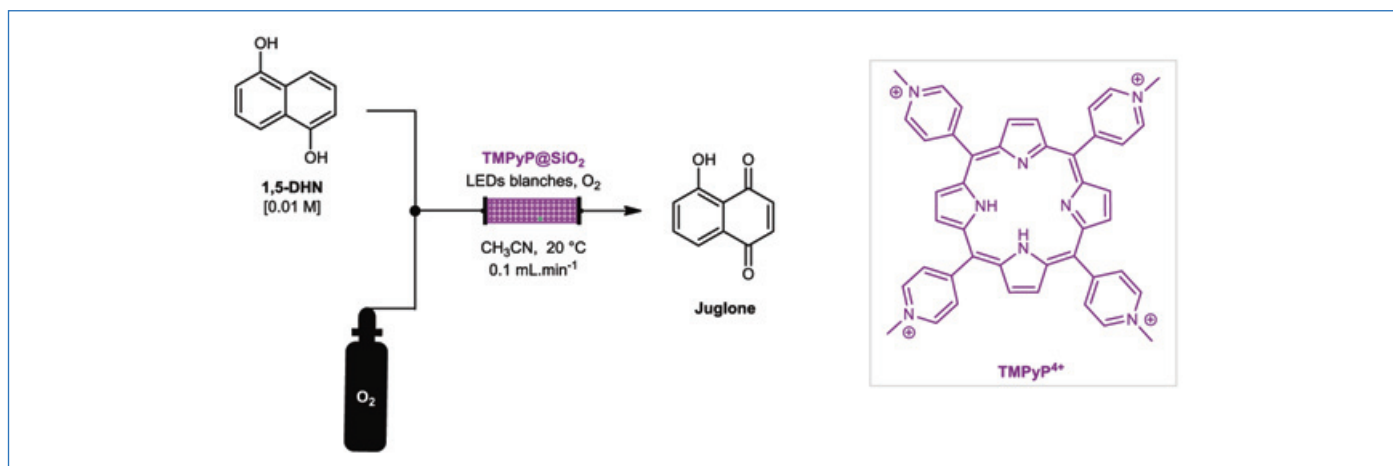


Figure 6 - Photo-oxydation du 1,5-DHN en juglone en présence de TMPyP@SiO₂ en flux continu.

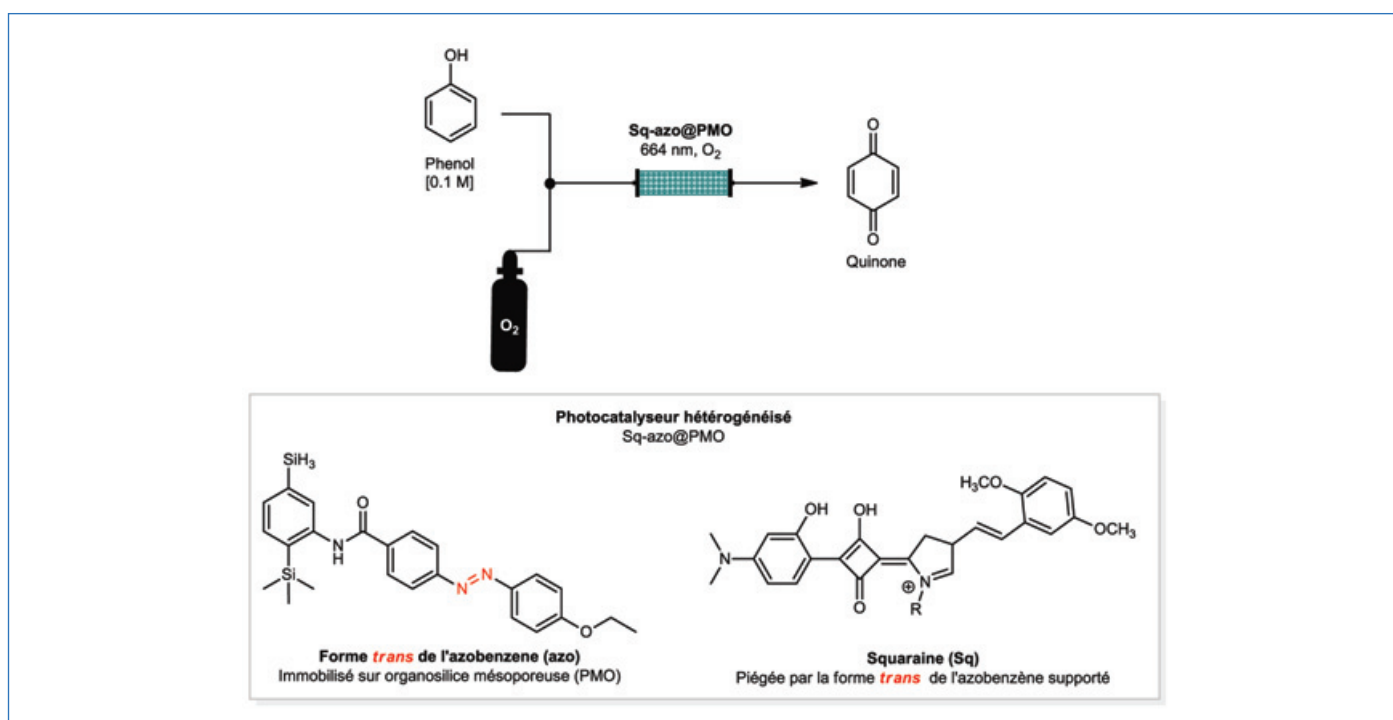


Figure 7 - Photo-oxydation du phénol en benzophénone grâce à un lit catalytique fixe constitué de squaraine piégée par la forme *trans* de l'azobenzène immobilisée sur silice mésoporeuse.

lieu, tout en assurant le recyclage simultané du photocatalyseur. Cette stratégie présente l'intérêt d'augmenter de manière conséquente la cinétique de la réaction car les concentrations en catalyseurs sont localement très élevées [39]. Cependant en photochimie, des questions se posent, notamment sur la pénétration des photons au sein du réacteur à lit catalytique fixe.

Comme nous l'avons vu dans un exemple ci-dessus, notre groupe a développé une approche d'immobilisation de photocatalyseurs cationiques sur silice et leur utilisation sous forme de lit colloïdal mobile. Cette même stratégie d'immobilisation a été mise en application dans un réacteur sur un lit catalytique fixe [40]. L'immobilisation d'une porphyrine poly-cationique, la tetrakis-(*N*-méthyl-4-pyridyl)porphyrine (TMPyP⁴⁺), a été développée avec succès et appliquée à la synthèse de la juglone, un précurseur de colorants (figure 6). Une amélioration de la productivité par un facteur 24 a été observée en utilisant TMPyP@SiO₂ sur un photoréacteur en flux continu par rapport aux mêmes conditions utilisées dans un réacteur en batch [41].

Dans le cadre du développement de stratégies en flux continu utilisant un lit photocatalytique fixe, Borah *et al.* ont mis au point une approche très originale reposant sur une méthode d'immobilisation de squaraines (photocatalyseurs actifs dans le proche infrarouge) sur de la silice périodique mésoporeuse organo-fonctionnalisée avec de l'azobenzène (azo@PMO) [42]. L'intérêt de l'utilisation de l'azobenzène est de piéger les squaraines dans la silice lorsque sous forme *trans* et de les relâcher sous forme *cis*. Sachant que l'azobenzène s'isomérisse sous forme *cis* sous irradiation UV, ceci permet, après un lavage au dichlorométhane, d'extraire la squaraine. L'immobilisation de la squaraine présente l'avantage de prévenir des phénomènes d'agrégation. Ainsi, les squaraines immobilisées sur azo@PMO (Sq-azo@PMO) ont pu être utilisées dans la photo-oxydation du phénol (0,1 M) en quinone à 664 nm avec une illumination de 2,5 mW.m⁻² en milieu aqueux en flux continu (figure 7). Les auteurs ont montré qu'un temps de résidence de 30 minutes permettait d'obtenir des rendements de quinone de 20 %. Plusieurs cycles ont pu être effectués et aucune perte de réactivité n'a été constatée après sept cycles de 30 minutes.

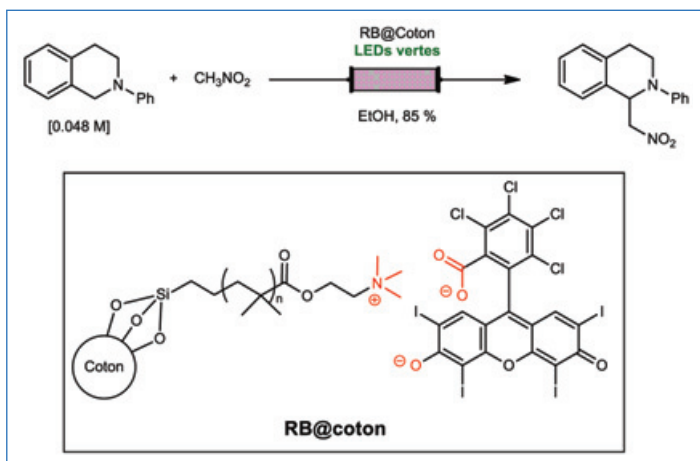


Figure 8 - Réaction d'Aza-Henry photocatalysée par le rose bengale immobilisé sur coton en tant que lit catalytique fixe.

Zhang *et al.* ont montré qu'il était possible d'immobiliser le rose bengale sur du coton [43]. Le coton représente un support très intéressant car c'est une ressource renouvelable, peu onéreuse, et qui comporte une importante densité de liaison O-H à sa surface. La stratégie employée ici a été de modifier les liaisons O-H du coton avec des groupements éthylènes par silylation.

Ces groupements ont ensuite été fonctionnalisés avec du METAC (chlorure de 2-(métacryloyloxy)éthyltriméthylammonium), un polymère contenant des groupements ammoniums. Cela a permis d'immobiliser le rose bengale sur la fibre de coton (RB@cotton) par interactions électrostatiques. Le système RB@cotton a alors été utilisé comme photocatalyseur dans la réaction d'Aza-Henry sous lumière verte (12 W) (figure 8). Dans cette réaction, un intermédiaire iminium est

généralisé *in situ* par oxydation de l'aniline. Les meilleurs résultats, obtenus dans l'éthanol, ont atteint des rendements de 98 % après 24 heures de réaction. Les auteurs ont également montré qu'il était possible de recycler efficacement le RB@cotton en notant une légère perte de rendement de 98 % à 84 % après six cycles. L'utilisation de ce photocatalyseur a ensuite été étendue au flux continu avec un réacteur en lit catalytique fixe. Dans ces conditions, la réaction d'Aza-Henry a été menée à l'échelle du gramme dans l'éthanol pour obtenir un rendement de 85 % stable pendant 24 heures d'utilisation de l'appareil.

Une autre approche d'immobilisation a été développée par Gupton *et al.* en 2017. Ici, le rose bengale est fixé de façon covalente à de la résine Merryfield (résine de polystyrène) [44]. Ce photocatalyseur immobilisé a été utilisé en tant que lit catalytique fixe irradié avec des LED vertes. Les auteurs ont d'abord utilisé cette stratégie pour photo-oxider efficacement l' α -terpinène [15 mM] en ascaridole (figure 9a). Avec un débit de 0,1 mL/min, ils ont obtenu un très bon rendement de 94 %. Ces conditions ont ensuite été transposées à la photo-oxxydation de l'acide dihydroartémisinique [15 mM] dans le toluène pour produire de l'artémisinine, un puissant antimalarique (figure 9b). Le débit a été fixé à 0,1 mL/min et la température à 10-15 °C pour permettre d'améliorer la sélectivité vers la production de l'hydroperoxyde précurseur de l'artémisinine, obtenu avec un rendement de 78 %. Enfin, l'hydroperoxyde de l'acide dihydroartémisinique et une solution d'acide trifluoroacétique ont été mélangés par un mélangeur en T pour obtenir l'artémisinine avec des rendements avoisinant les 50 %.

D'autres groupes, comme Poliakoff et George, ont développé la synthèse de l'artémisinine par photo-oxxydation de l'acide dihydroartémisinique en utilisant la photocatalyse en flux

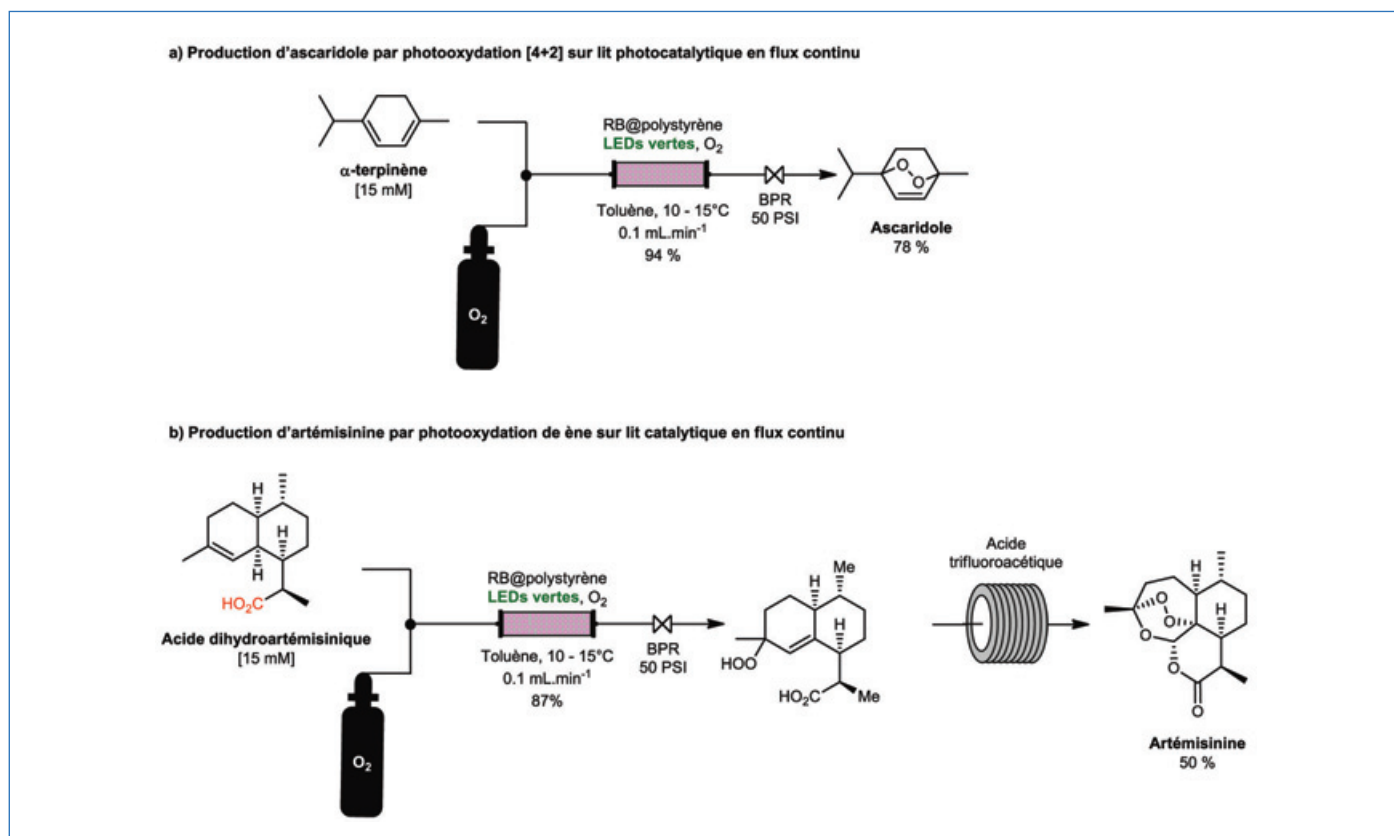


Figure 9 - Synthèse verte d'antimalariques : a) photo-oxxydation de α -terpinène en ascaridole en présence de rose bengale immobilisé sur polystyrène en tant que lit catalytique fixe ; b) photo-oxxydation de l'acide dihydroartémisinique en artémisinine en présence de rose bengale immobilisé sur polystyrène en tant que lit catalytique fixe.

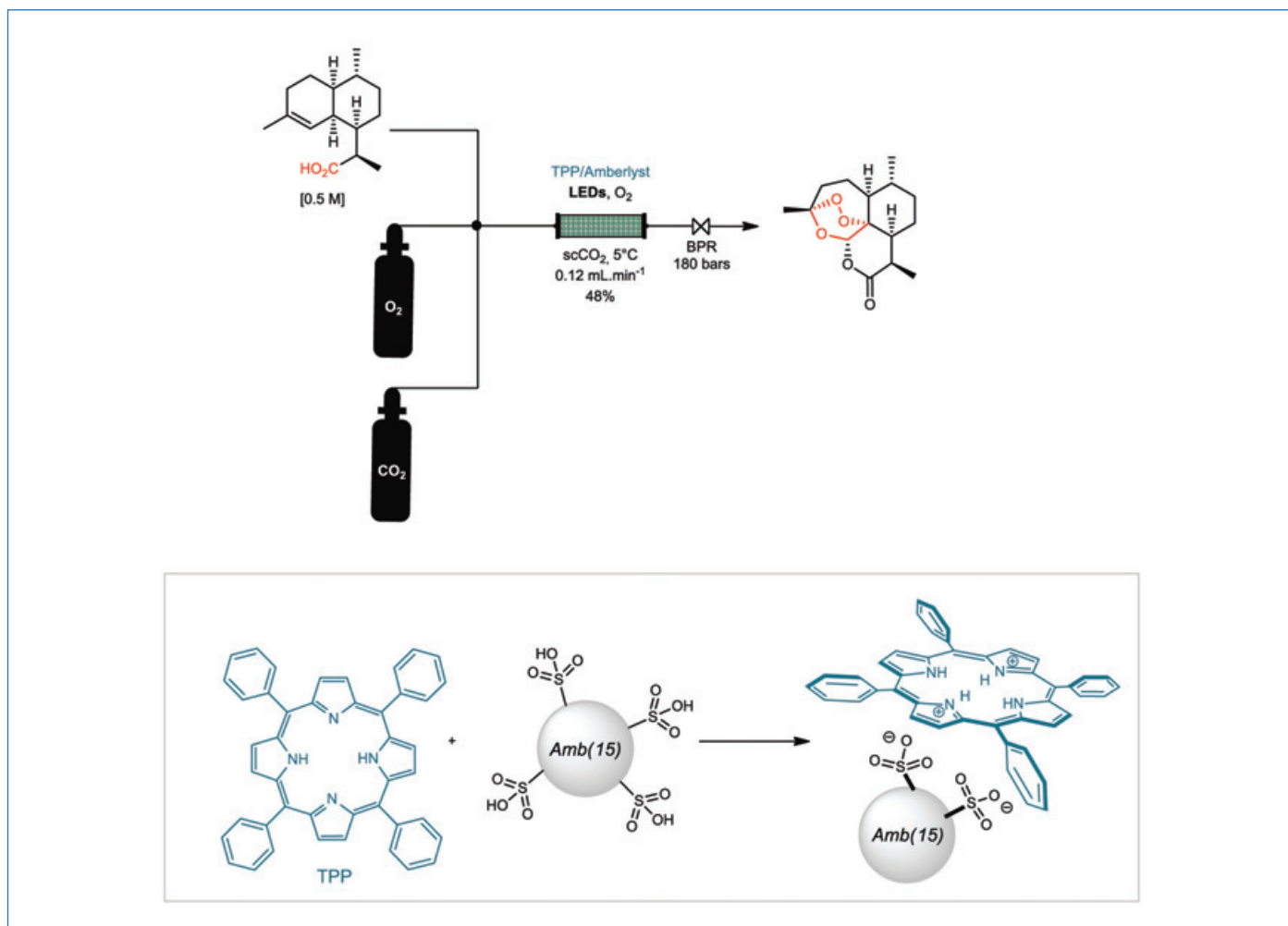


Figure 10 - Photo-oxydation de l'acide dihydroartémisinique catalysée par la TPP immobilisée sur amberlyst et utilisée sur lit catalytique fixe en flux continu pour la production d'artémisinine monotope.

continu [45]. Cette étude, publiée en 2015, a proposé deux approches. La première s'est intéressée à l'immobilisation de deux photocatalyseurs : la tétraphénylporphyrine (TPP) et la méso-tetrakis(pentafluorophényl)porphyrine (TPFPF) (voir structure figure 10) sur une résine acide de type amberlyst®. Dans ce cas, le photocatalyseur immobilisé est ajouté dans un tube en verre saphir (céramique d' Al_2O_3) en tant que lit catalytique fixe permettant d'effectuer des réactions sous hautes pressions avec une irradiation sous LED blanches. Ce type de réacteur a permis l'utilisation du CO_2 liquide ou supercritique comme solvant. Après optimisation, les auteurs ont développé un procédé à 35 °C sous une pression de 73 bars. L'utilisation du CO_2 comme solvant est très pertinente dans un contexte de chimie verte puisqu'il est recyclable, non toxique et permet de s'affranchir de tous résidus de solvant. C'est aussi le solvant idéal pour les réactions de photo-oxydation avec l' $^1\text{O}_2$. En effet, l' O_2 est totalement miscible avec le CO_2 , et le temps de demi-vie de $^1\text{O}_2$ est particulièrement élevé (atteignant jusqu'à 5,1 ms), ce qui permet d'augmenter la productivité des réactions de photo-oxydation tout en s'affranchissant de l'utilisation de solvants chlorés toxiques tels que le dichlorométhane (temps de demi-vie de $^1\text{O}_2$ de 0,1 ms) utilisé dans le procédé industriel développé par Sanofi [23]. Cette méthode a permis d'obtenir des rendements en artémisinine intéressants allant jusqu'à 48 % en flux continu.

Dans un tout autre registre applicatif, Cambié *et al.* ont développé une approche très élégante d'hétérogénéisation de complexes de nickel en induisant la polymérisation de

ligands de type bipyridine carbazole [46]. Ils ont utilisé le photocatalyseur polymérisé dans des réactions de couplage C-S et C-O. Cette méthode a notamment été étudiée dans le cadre du couplage entre un iodure d'aryle et le *p*-toluènesulfinate de sodium dans un réacteur à lit catalytique fixe avec le diméthylacétamide (DMAc) comme solvant (figure 11a). Cette stratégie est remarquable car ces ligands carbazoles ont permis de rendre le complexe de nickel photoactif, ce qui n'est normalement pas le cas dans les couplages de type « métallophotoredox » qui nécessitent l'ajout d'un photocatalyseur « externe » souvent à base d'iridium [47]. Les auteurs ont observé que sous irradiation avec des LED à 440 nm à une température de 55 °C, un rendement de 36 % était obtenu avec un temps de résidence de 3 heures. Le rendement a finalement pu être amélioré à 92 % en augmentant le temps de résidence à 15 heures. Cette stratégie a pu être étendue à une réaction de couplage entre l'iodure d'aryle et la *N*-(Boc)-proline en présence de *N*-tert-butylisopropylamine (figure 11b). Pour un temps de résidence de 3 heures, un rendement de 61 % a été obtenu. Une accélération significative de la réaction en flux continu a été observée puisqu'un temps de 24 heures était nécessaire pour obtenir de tels résultats en batch.

Pertinence et perspectives d'intérêt

L'hétérogénéisation de photocatalyseurs homogènes est une approche relativement récente en synthèse organique qui tend à se développer avec de nouvelles applications en flux

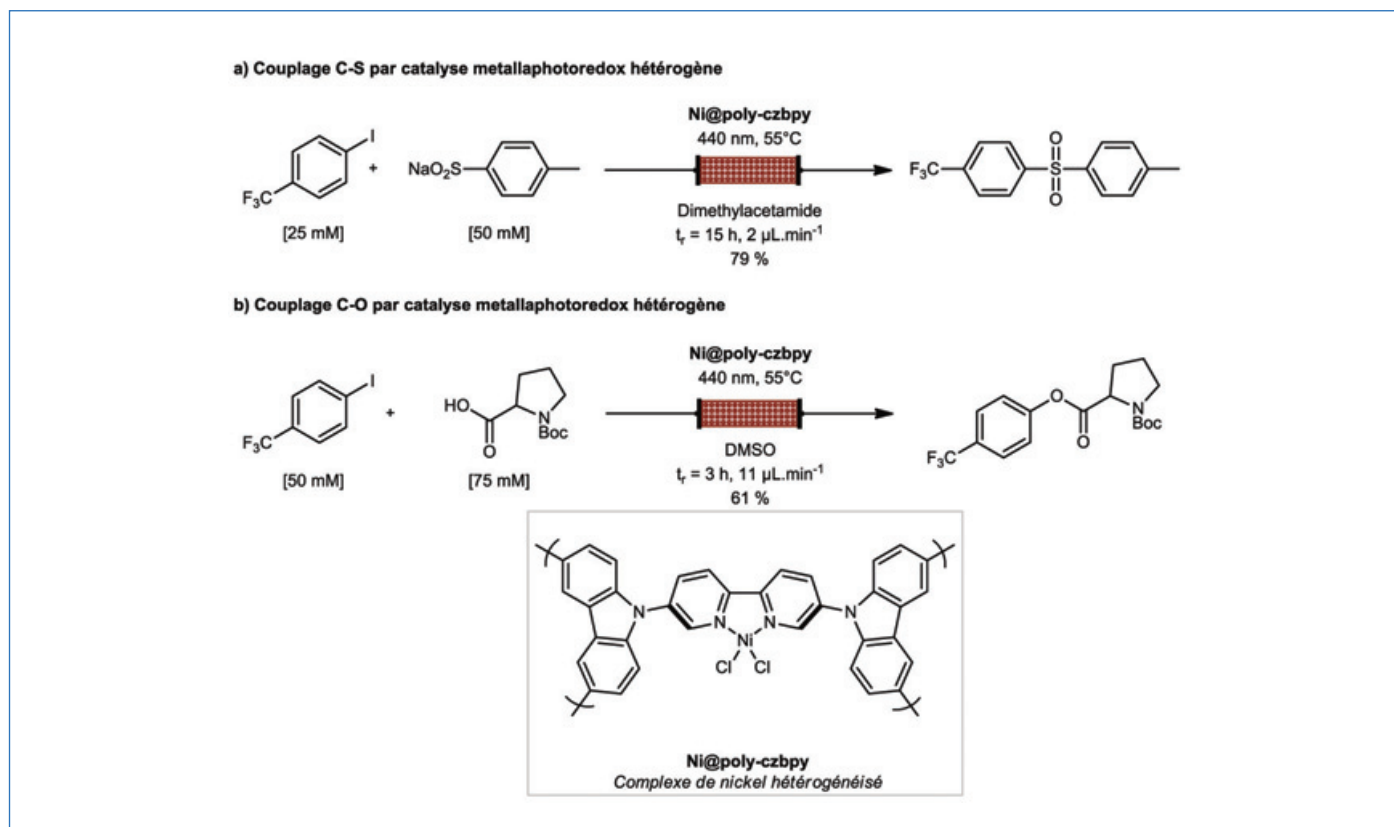


Figure 11 - a) Couplage de la liaison C-S catalysé par Ni@poly-czbpv ; b) Couplage de la liaison C-O catalysé par Ni@poly-czbpv.

continu. Cette combinaison possède de nombreuses synergies car la chimie en flux permet de mieux optimiser les procédés polyphasiques, et donc tire profit de la catalyse hétérogène par rapport aux procédés batchs. Par ailleurs, outre les transferts de masse améliorés sur des systèmes réactionnels parfois relativement complexes, la capacité à faciliter la séparation et le recyclage du catalyseur en ligne pourrait s'avérer d'une grande utilité industrielle. De nombreuses méthodes pour immobiliser les photocatalyseurs en phase solide ou liquide ont été décrites dans cette revue. Ces exemples ont montré que l'hétérogénéisation était un moyen attractif d'améliorer la réactivité et la stabilité des catalyseurs. Cependant, à ce jour, il n'existe pas d'étude sur les phénomènes optiques entrant réellement en jeu dans ces procédés hétérogènes. Une optimisation de ces paramètres par des approches de modélisation est encore tout à fait envisageable et devrait permettre d'augmenter la productivité et d'optimiser la consommation énergétique de ces procédés. Enfin, nous avons également vu que la plupart des exemples traités dans cette revue décrivaient des réactions de photo-oxydation impliquant 1O_2 . Il semblerait que des applications à des procédés de photoréduction, tels que la photoréduction du CO_2 [11], puissent s'avérer extrêmement pertinentes. Par ailleurs, le développement en catalyse photoredox ou dans des processus à transfert d'énergie plus étendus comme les réactions d'isomérisation ou de cycloaddition pourrait représenter une perspective intéressante, notamment sur des procédés photocatalytiques asymétriques utilisant des photocatalyseurs chiraux plus coûteux [48].

[1] N. Hoffmann, Photochemical reactions of aromatic compounds and the concept of the photon as a traceless reagent., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2012**, *11*, p. 1613-41.

[2] F. Strieth-Kalthoff, M.J. James, M. Teders, L. Pitzer, F. Glorius, Energy transfer catalysis mediated by visible light: principles, applications, directions, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, p. 7190-202.

[3] F. Strieth-Kalthoff, F. Glorius, Triplet energy transfer photocatalysis: unlocking the next level, *Chem*, **2020**, *6*, p. 1888-1903.

[4] M. Jiao, Y. Ju, B.-Z. Chen, Energy transfer or electron transfer? - DFT study on the mechanism of [2+2] cycloadditions induced by visible light photocatalysts, *Tetrahedron Lett.*, **2018**, *59*, p. 1651-60.

[5] Z. Yuan, S. Zheng, Y. Zeng, J. Chen, Y. Han, Y. Li, Y. Li, Photosensitized oxidation of alkenes with dendrimers as microreactors: controllable selectivity between energy and electron transfer pathway, *New J. Chem.*, **2010**, *34*, p. 718.

[6] M. DeRosa, R.J. Crutchley, Photosensitized singlet oxygen and its applications, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *233-234*, p. 351-371.

[7] P.R. Ogilby, Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, p. 3181.

[8] A.A. Ghogare, A. Greer, Using singlet oxygen to synthesize natural products and drugs, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 9994-10034.

[9] T. Montagnon, M. Tofi, G. Vassilikogiannakis, Using singlet oxygen to synthesize polyoxygenated natural products from furans, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, p. 1001-11.

[10] X. Chang, T. Wang, J. Gong, CO_2 photo-reduction: insights into CO_2 activation and reaction on surfaces of photocatalysts, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, *9*, p. 2177-96.

[11] B. Ma *et al.*, Efficient visible-light-driven CO_2 reduction by a cobalt molecular catalyst covalently linked to mesoporous carbon nitride, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, p. 6188-95.

[12] H. Rao, L.C. Schmidt, J. Bonin, M. Robert, Visible-light-driven methane formation from CO_2 with a molecular iron catalyst, *Nature*, **2017**, *548*, p. 74-77.

[13] C. Bachmann, B. Probst, M. Oberholzer, T. Fox, R. Alberto, Photocatalytic proton reduction with ruthenium and cobalt complexes immobilized on fumed reversed-phase silica, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, p. 436-445.

[14] A.A. Mousawi *et al.*, Copper photoredox catalysts for polymerization upon near UV or visible light: structure/reactivity/efficiency relationships and use in LED projector 3D printing resins, *Polym. Chem.*, **2017**, *8*, p. 568-580.

[15] N. Zivic *et al.*, Novel naphthalimide-amine based photoinitiators operating under violet and blue LEDs and usable for various polymerization reactions and synthesis of hydrogels, *Polym. Chem.*, **2015**, *7*, p. 418-429.

[16] M.A. Tehfe, F. Louradour, J. Lalevée, J.-P. Fouassier, Photopolymerization reactions: on the way to a green and sustainable chemistry, *Appl. Sci.*, **2013**, *3*, p. 490-514.

[17] C. Dietlin *et al.*, Photopolymerization upon LEDs: new photoinitiating systems and strategies, *Polym. Chem.*, **2015**, *6*, p. 3895-3912.

[18] Z. Huang *et al.*, Chemical recycling of polystyrene to valuable chemicals via selective acid-catalyzed aerobic oxidation under visible light, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, p. 6532-42.

- [19] T. Li, A. Vijeta, C. Casadevall, A. S. Gentleman, T. Euser, E. Reisner, Bridging plastic recycling and organic catalysis: photocatalytic deconstruction of polystyrene via a C–H oxidation pathway, *ACS Catal.*, **2022**, *12*, p. 8155–63.
- [20] R. Cao, M.-Q. Zhang, C. Hu, D. Xiao, M. Wang, D. Ma, Catalytic oxidation of polystyrene to aromatic oxygenates over a graphitic carbon nitride catalyst, *Nat Commun.*, **2022**, *13*, p. 4809.
- [21] S. Oh, E. E. Stache, Chemical upcycling of commercial polystyrene via catalyst-controlled photooxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, p. 5745–49.
- [22] Y. Zhang, M.-Y. Qi, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Photoredox-catalyzed plastic waste conversion: nonselective degradation versus selective synthesis, *ACS Catal.*, **2023**, *13*, p. 3575–90.
- [23] J.J. Turconi *et al.*, Semisynthetic artemisinin, the chemical path to industrial production, *Org. Process Res. Dev.*, **2014**, *18*, p. 417–422.
- [24] D. Ravelli, S. Protti, P. Neri, M. Fagnoni, A. Albini, Photochemical technologies assessed: the case of rose oxide, *Green Chem.*, **2011**, *13*, p. 1876–84.
- [25] D. Ashen-Garry, M. Selke, Singlet oxygen generation by cyclometalated complexes and applications, *Photochem Photobiol.*, **2014**, *90*, p. 257–274.
- [26] A.P. Demchenko, Photobleaching of organic fluorophores: quantitative characterization, mechanisms, protection, *Methods Appl. Fluoresc.*, **2020**, *8*, p. 022001.
- [27] J.C.S. Terra, A. Desgranges, Z. Amara, A. Moores, Photocatalysis on magnetic supports for singlet oxygen generation: role of immobilization and photobleaching, *Catalysis Today*, **2023**, *407*, p. 52–58.
- [28] R. Bonnett, G. Martínez, Photobleaching of sensitizers used in photodynamic therapy, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, p. 9513–47.
- [29] L. Buglioni, F. Raymenants, A. Slattery, S.D.A. Zondag, T. Noël, Technological innovations in photochemistry for organic synthesis: flow chemistry, high-throughput experimentation, scale-up, and photoelectrochemistry, *Chem. Rev.*, **2022**, *122*, p. 2752–2906.
- [30] L. Falk, J.-M. Commenge, J.-F. Portha, Principes théoriques de la chimie en flux, *Techniques de l'Ingénieur*, **2019**, p. 1–25.
- [31] B. Tambosco *et al.*, Outer-sphere effects in visible-light photochemical oxidations with immobilized and recyclable ruthenium bipyridyl salts, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, p. 4383–89.
- [32] J.C. Terra *et al.*, Photocatalysis meets magnetism: designing magnetically recoverable supports for visible-light photocatalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, p. 24895–904.
- [33] D.C. Fabry, M.A. Ronge, M. Rueping, Immobilization and continuous recycling of photoredox catalysts in ionic liquids for applications in batch reactions and flow systems: catalytic alkene isomerization by using visible light, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, p. 5350–54.
- [34] K. Kaya-Özkipci, K. Mc Carogher, A. Roibu, S. Kuhn, Photo-oxidation in three-phase flow with continuous photosensitizer recycling, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, *11*, p. 9761–72.
- [35] R. Radjabalou *et al.*, Efficient photooxygenation process of biosourced α -terpinene by combining controlled LED-driven flow photochemistry and rose bengal-anchored polymer colloids, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, *8*, p. 18568–576.
- [36] C. Mendoza *et al.*, Improving continuous flow singlet oxygen photooxygenation reactions with functionalized mesoporous silica nanoparticles, *ChemPhotoChem*, **2018**, *2*, p. 890–897.
- [37] W. Pickenhagen, D. Schatkowski, Process for producing a rose oxide, **1999**, US5892059A.
- [38] M. Lancel, C. Gomez, M. Port, Z. Amara, Performances of homogeneous and heterogenized methylene blue on silica under red light in batch and continuous flow photochemical reactors, *Front. Chem. Eng.*, **2021**, *3*, p. 752364.
- [39] Z. Amara *et al.*, Enabling the scale-up of a key asymmetric hydrogenation step in the synthesis of an API using continuous flow solid-supported catalysis, *Org. Process Res. Dev.*, **2016**, *20*, p. 1321–27.
- [40] V. Blanchard, Z. Asbai, K. Cottet, G. Boissonnat, M. Port, Z. Amara, Continuous flow photo-oxidations using supported photocatalysts on silica, *Org. Process Res. Dev.*, **2020**, *24*, p. 822–826.
- [41] À noter que cette réaction peut être faite sans photocatalyseur: M. Lancel *et al.*, Self-sensitized photooxidation of naphthols to naphthoquinones and the use of naphthoquinones as visible light photocatalysts in batch and continuous flow reactors, *J. Org. Chem.*, **2023**, *88*, p. 6498–6508.
- [42] P. Borah *et al.*, Near-IR squaraine dye-loaded gated periodic mesoporous organosilica for photo-oxidation of phenol in a continuous-flow device, *Sci. Adv.*, **2015**, *1*, e1500390.
- [43] L. Xiao *et al.*, Organic cotton photocatalysis, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, *6*, p. 14759–766.
- [44] C.J. Kong *et al.*, High throughput photo-oxidations in a packed bed reactor system, *Bioorg. Med. Chem.*, **2017**, *25*, p. 6203–08.
- [45] Z. Amara *et al.*, Applying green chemistry to the photochemical route to artemisinin, *Nature Chem.*, **2015**, *7*, p. 489–495.
- [46] W.-H. Hsu, S. Reischauer, P.H. Seeberger, B. Pieber, D. Cambié, Heterogeneous metallaphotoredox catalysis in a continuous-flow packed-bed reactor, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2022**, *18*, p. 1123–30.
- [47] A.Y. Chan *et al.*, Metallaphotoredox: the merger of photoredox and transition metal catalysis, *Chem. Rev.*, **2022**, *122*, p. 1485–1542.
- [48] H. Huo *et al.*, Asymmetric photoredox transition-metal catalysis activated by visible light, *Nature*, **2014**, *515*, p. 100–103.

Maxime LANCEL, doctorant, **Catherine GOMEZ**, maître de conférences, **Marc PORT**, professeur (Chaire « Industries chimiques et pharmaceutiques »), et **Zacharias AMARA***, maître de conférences, Équipe « Chimie moléculaire », Laboratoire de Génomique, Bioinformatique et Chimie Moléculaire, (GBCM), EA 7528, Conservatoire national des arts et métiers, HESAM Université, Paris.



Z. Amara

Zacharias AMARA a reçu le Prix Jean Normant 2023 de la division SCF Chimie organique (DCO).

*zacharias.amara@lecnam.net



**Culture
sciencesChimie**







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



Les dérivés du benzothioxanthène imide : de l'industrie textile à la thérapie photodynamique

Résumé Le recyclage par le haut, « upcycling » ou encore surcyclage, consiste à modifier/transformer des produits ou matériaux, en particulier issus de la production industrielle de masse, afin d'en augmenter la valeur ajoutée. Dans un contexte de transition écologique et énergétique, cette pratique a été utilisée en surcyclant un colorant « jaune » historiquement synthétisé pour l'industrie textile et plastique, disponible à large échelle et faible coût. Grâce à de simples modifications chimiques, le benzothioxanthène imide a en effet été récemment utilisé pour la fabrication de cellules solaires, de dispositifs émissifs de type OLED, et même comme principe actif pour lutter contre le cancer.

Mots-clés Colorants, surcyclage chimique, chimie verte, optoélectronique, luminescence, photothérapie dynamique.

Abstract Benzothioxanthene imide derivatives: from textile industry to photodynamic therapy

"Upcycling", a new concept in green economy, consists in modifying/transforming products or materials, in particular from industrial mass production, to increase their added value. In a context of ecological and energetic transition, this practice has been transposed and used by upcycling a "yellow" dye, historically synthesized for the textile and plastic industry, available on a large scale and at low cost. Thanks to simple/accessible chemical modifications, benzothioxanthene imide has indeed recently been used for the preparation of solar cells, light emitting devices (OLEDs) and even as a promising therapeutic agent for cancer phototherapy.

Keywords Dyes, upcycling, green chemistry, optoelectronics, luminescence, photodynamic therapy.

Le benzothioxanthène : un rapide tour d'horizon

Ces dernières décennies ont vu les colorants organiques émerger comme une classe importante de molécules pour de nombreuses applications dont l'électronique organique [1]. Parmi eux, les pérylènes et naphthalènes mono/diimides (*figure 1*) ont connu un essor considérable, notamment grâce à leur synthèse et fonctionnalisation aisées, leurs affinités électroniques, ainsi qu'à leur stabilité chimique, thermique et photochimique, conduisant à la publication de plusieurs dizaines de milliers d'articles [2].

En comparaison, le benzothioxanthène imide (BTI), proche cousin de par sa structure, fait figure de grand oublié. Avec seulement quelques dizaines d'articles trouvés dans la littérature, ce rylène synthétisé dans les années 1970, a principalement été employé comme colorant pour la teinture des fibres textiles [3-4]. De plus, et contrairement aux dérivés de pérylène et naphthalène précédemment cités pour lesquels un arsenal de modifications chimiques de leurs systèmes π -conjugués a été proposé, seule la fonctionnalisation de l'atome d'azote du BTI avait, jusqu'alors, été exploitée.

Modifications de son système π -conjugué et premières utilisations en optoélectronique

C'est en partant de ce constat qu'un travail fondamental visant à fonctionnaliser le cœur conjugué de ce dérivé afin d'en explorer le potentiel et pouvoir ainsi proposer des nouveaux blocs, molécules et matériaux fonctionnels a été amorcé, en 2017, à MOLTECH Anjou. Pour ce faire, le BTI a, dans un premier temps, été resynthétisé selon la procédure séminale décrite en 1974 afin de pouvoir pallier le manque cruel de caractérisations rapportées dans la littérature. Ainsi, outre des propriétés optiques remarquables, notamment avec un rendement quantique approchant l'unité en solution, des vagues d'oxydation et de réduction parfaitement réversibles, avec une différence de potentiel significative d'environ 3 V, ont été mises en exergue par voltamétrie cyclique, faisant de ce rylène une molécule dite « dual redox » de tout premier plan ! [5-6] (*figure 2*).

Indubitablement intéressantes, notamment pour l'électronique organique, les stratégies de fonctionnalisation du cœur π -conjugué des pérylènes diimides ont directement été



Figure 1 - Illustration des structures des pérylènes et naphthalènes mono/diimides (PMI/PDI et NMI/NDI) ainsi que celle du benzothioxanthène imide (BTI).

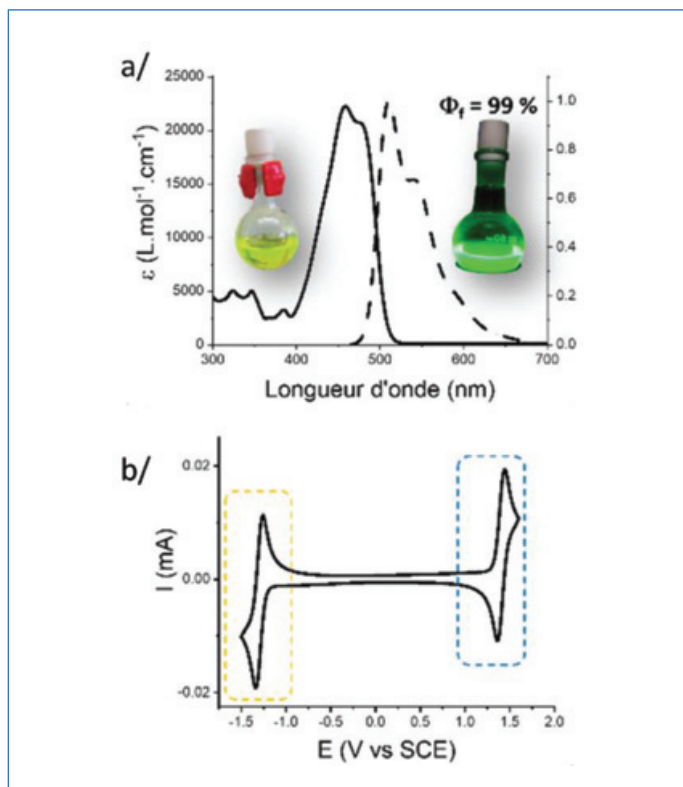


Figure 2 - a) Spectres d'absorption, d'émission (ainsi que les photos de solutions de BTI sous lumière naturelle et UVA) et b) voltamogramme du BTI enregistré dans le dichlorométhane, montrant la réversibilité totale des vagues de réduction (cadre en pointillés orange) et d'oxydation (cadre en pointillés bleu); les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode au calomel saturée.

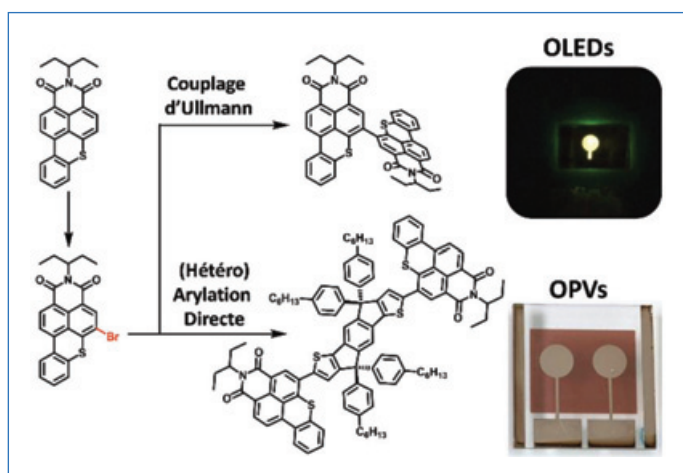


Figure 3 - Structure du BTI-Br et exemples de systèmes π -conjugués synthétisés et utilisés comme matériaux actifs pour la fabrication de dispositifs émissifs (OLED) [9] et de cellules solaires organiques (donneur moléculaire) [6].

transposées au BTI, en commençant par de simples tentatives d'halogénéation. Étonnamment, il s'est avéré que l'addition d'un seul équivalent de brome, mis en réaction à température ambiante et pendant seulement quelques minutes, conduisait à la formation sélective et quantitative d'un unique composé monobromé [6]. Une fois caractérisé, notamment par diffraction des rayons X, ce dernier a été engagé avec succès dans de nombreuses réactions métallo-catalysées aboutissant, *in fine*, à de nouveaux systèmes moléculaires π -étendus dont certains ont été intégrés comme matériaux actifs dans des cellules solaires organiques [6-8] et dispositifs émissifs de type OLED [9] (figure 3).

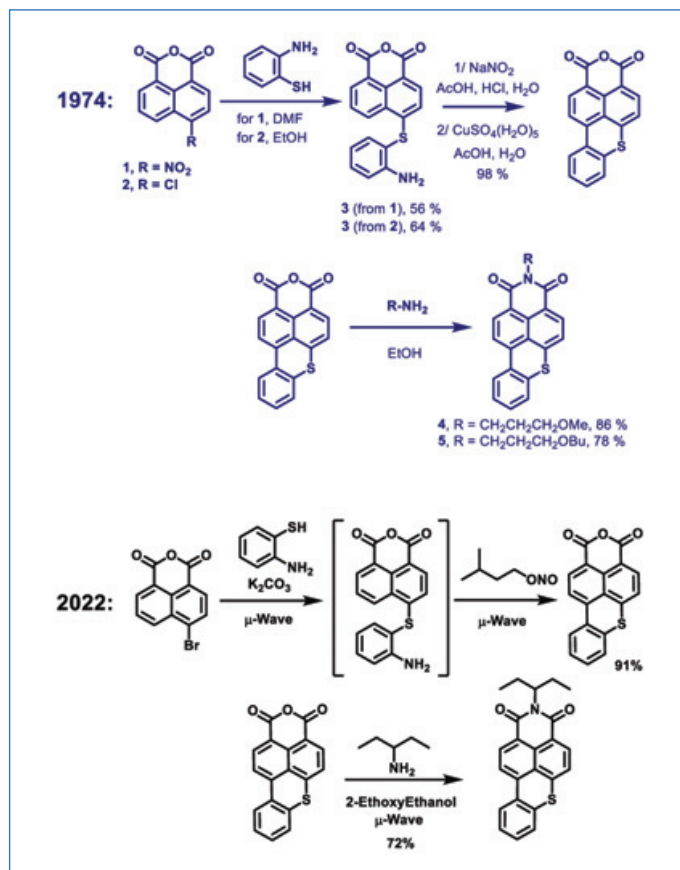


Figure 4 - Comparaison de la synthèse initiale (1974) et modernisée du BTI. Les deux étapes nécessaires à la préparation de l'anhydride ont ainsi été « condensées » en une seule par ajouts successifs des réactifs dans le réacteur micro-onde. De plus, l'utilisation du nitrite d'isoamyle a permis de s'affranchir des conditions acides et métallo-catalysées lors de la réaction de Pschorr.

Ces premiers résultats, démontrant de façon probante l'intérêt de ce colorant oublié pour des applications liées à l'électronique organique, ont servi de pierre angulaire à un projet de recherche à part entière visant à poursuivre et intensifier l'exploration de la réactivité chimique de ces dérivés. Toutefois, avant de poursuivre les efforts de fonctionnalisation, la voie de synthèse du BTI a tout d'abord été optimisée et modernisée afin de pouvoir générer des quantités suffisantes, nécessaires à ces travaux. Dorénavant accessible à l'échelle de plusieurs centaines de grammes (au laboratoire), le BTI se prépare en seulement deux étapes, à partir de blocs peu onéreux, dans des solvants dits écoresponsables et en quelques heures grâce aux activations micro-ondes, le tout sans purification par chromatographie sur gel de silice [10] (figure 4).

Par analogie avec la riche chimie développée ces trente dernières années sur les pérylènes diimides, nous avons ensuite eu pour objectif d'arriver à modifier chimiquement un des carbones dit en position « baie ». La fonctionnalisation de ces derniers ouvre en effet la porte à de nombreuses possibilités de modulation des propriétés opto-électroniques du colorant [11]. Ainsi, outre la démonstration de préparation de nouveaux dérivés hétéro/di-halogénés [12], une nitration régiosélective du cœur BTI a pu être réalisée avec succès [13]. Tout comme pour l'halogénéation, cette fonctionnalisation est thermodynamiquement favorisée en alpha du soufre. La nitration de la position « baie » opposée ne peut être obtenue que dans un second temps, en augmentant la concentration d'acide nitrique. Néanmoins, en réalisant dans un premier

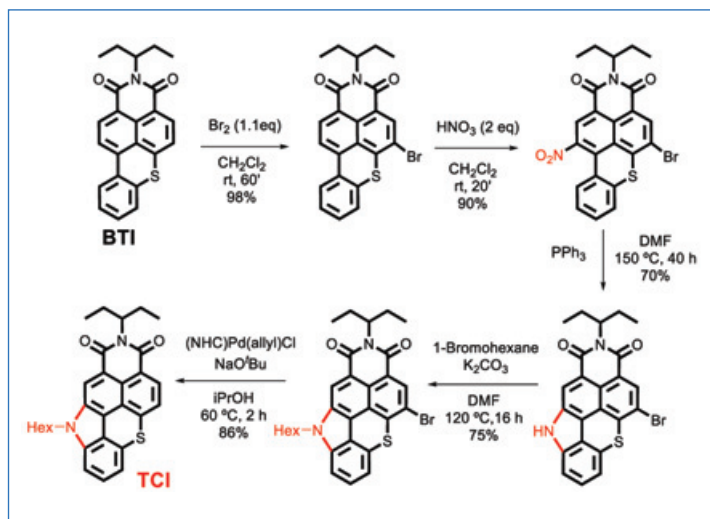


Figure 5 - Synthèse du thiochroménocarbazole imide (TCI). La monohalogénéation sélective de la position du BTI agit ici comme une protection, permettant d'effectuer une mononitration sur la position opposée. La réduction en présence de triphénylphosphine s'accompagne d'une réaction de cyclisation intramoléculaire de type Cadogan-Sundberg, pour aboutir au dérivé carbazole, dont l'alkylation conduit à un composé présentant une forte solubilité en solvant organique. La position x est finalement « déprotégée » par réduction palladocatalysée du bromure d'aryle.

temps une étape clé de « protection » du carbone par introduction d'un atome de brome en position alpha du soufre, le dérivé mononitré sur cette position « baie » est devenu accessible (figure 5).

Vers une nouvelle classe de colorants : les thiochroménocarbazoles imides

Ce dernier, déjà intéressant par ses seules propriétés optiques, s'est avéré être un intermédiaire de choix dans l'élaboration de structures plus complexes. Il a en effet par la suite été engagé dans une réaction tandem de réduction et cyclisation intramoléculaire de type Cadogan-Sundberg [14] aboutissant, *in fine*, à une nouvelle structure *N*-annulée, de type TCI (thiochroménocarbazole imide) [15-16]. Dans sa version halogénée, ce dernier a permis la préparation d'un « dimère », grandement soluble dans le xylène, notamment grâce à sa structure non planaire (et donc peu propice aux phénomènes d'agrégation- π) mais également aux chaînes hydrocarbonées latérales. Cette caractéristique s'est avérée cruciale puisque ce solvant (le xylène) est notamment utilisé pour l'impression de couches actives dans le milieu industriel. Le dimère de TCI a ainsi pu être exploité par le groupe de Gregory Welch (Université de Calgary, Canada) en fabricant des OLED de grand format (160 mm²) par impression « slot die » sur substrats plastiques et flexibles, ouvrant ainsi la voie à la conception, par exemple, de dispositifs de signalisation ultra « low cost » [16] (figure 6).

La photothérapie dynamique : une application clé des dérivés du BTI

C'est dans ce même cadre que les caractérisations photophysiques menées à l'ENS de Lyon ont révélé, dans le cas de certains dérivés, une propension non négligeable à sensibiliser l'oxygène singulet (à l'inverse du BTI « de base » qui, comme précédemment mentionné, est un fluorophore exclusif) [17-18]. La mise en exergue de cette propriété a ainsi ouvert la voie à l'utilisation de dérivés du BTI pour des applications

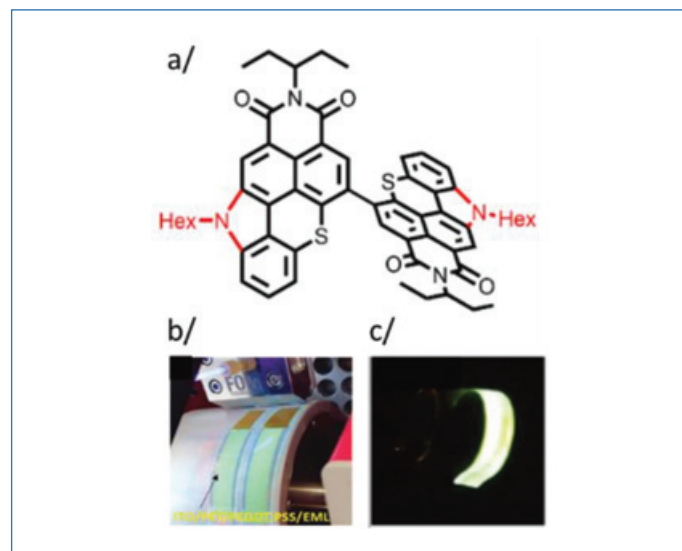


Figure 6 - a) Dimère de TCI et photographies b) de la préparation des OLED flexibles et de grand format par impression « slot dye » d'un substrat contenant ce même dimère et c) de l'OLED résultant en fonctionnement.

très éloignées des cibles initiales, notamment la thérapie photodynamique (PDT). Cliniquement utilisée pour le traitement de certains types de cancer ainsi que pour la dégénérescence maculaire liée à l'âge (DMLA), ce protocole thérapeutique repose sur la soumission à une irradiation lumineuse, après injection au patient et accumulation sélective au sein du tissu à traiter. Sous l'effet de cette irradiation, le photosensibilisateur à son état excité va transférer son énergie à l'oxygène moléculaire présent dans le milieu biologique, entraînant soit la formation d'oxygène singulet, hautement cytotoxique (¹O₂, ROS dit de type II), ou d'autres espèces oxygénées réactives (ROS) comme les peroxydes d'hydrogène (H₂O₂), des radicaux hydroxyles (OH.) ou même des superoxydes (O₂⁻), induisant, dans la majorité des cas, la mort cellulaire (ROS de type I).

Compte tenu des enjeux sanitaires, économiques et sociétaux liés à l'utilisation de la PDT, de nombreuses molécules ont été à ce jour publiées dans la littérature. En raison d'effets secondaires parfois majeurs, peu ont passé l'étape d'évaluation préclinique, et la quasi-exclusivité des composés actuellement utilisés cliniquement sont des dérivés de macrocycles porphyriniques [19-20]. Par ailleurs, la grande majorité des principes actifs alternatifs s'appuie sur la fonctionnalisation de colorants existants par des atomes lourds (brome, iode, ruthénium, iridium, etc.), maximisant certes le croisement inter-système et donc la population d'états triplets réactifs, mais impactant, en contrepartie, leurs photostabilité et cytotoxicité, leur élimination des métabolites générés par l'organisme et leur accessibilité synthétique (multi-étapes), et donc leur prix (utilisation de métaux nobles). C'est dans ce contexte que le surcyclage du BTI s'avère particulièrement intéressant. Avec sa production à faible coût et à grande échelle, l'objectif était d'en modifier chimiquement la structure, en un minimum d'effort synthétique, afin de convertir ce fluorophore en photosensibilisateur. Ainsi, en se basant sur des résultats de la littérature, le BTI a, dans un premier temps, été mis en réaction avec le réactif de Lawesson. Les trois composés isolés, correspondant aux deux mono- et au bsthioné (figure 7), se sont révélés d'excellents photosensibilisateurs, caractérisés par des rendements quantiques de génération d'oxygène singulet impressionnants, atteignant presque l'unité (100 %). De fait, d'excellentes

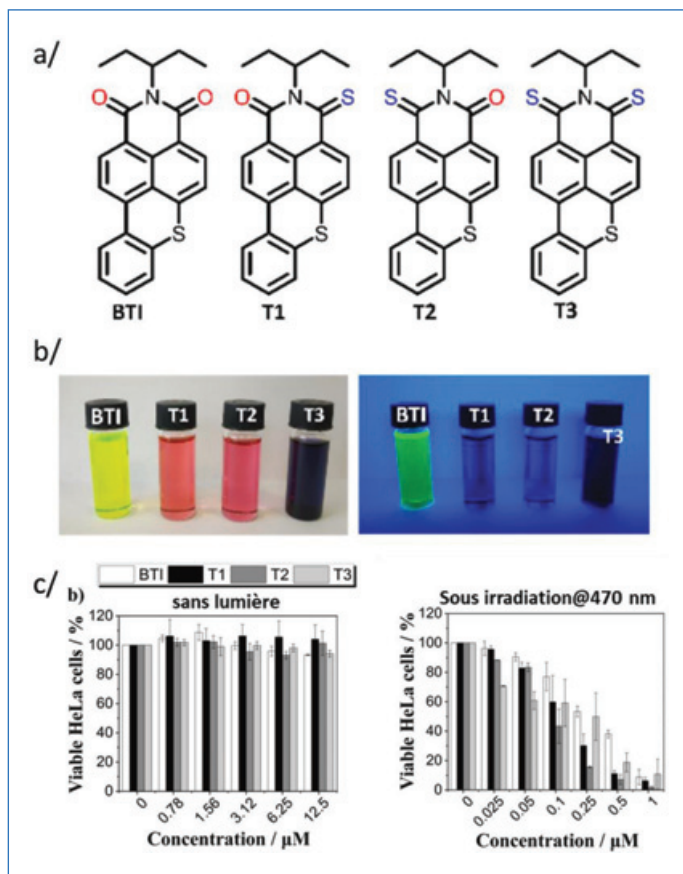


Figure 7 - a) Structures des composés de l'étude, BTI et ses dérivés thionés. b) Photos de solutions de ces composés dans le dichlorométhane à la lumière naturelle et sous lumière UVA, montrant l'absence de luminescence des composés thionés. c) Détermination de la concentration inhibitrice médiane (IC₅₀) envers des cellules HeLa incubées en présence des différents photosensibilisateurs (PS). En l'absence de lumière, aucune toxicité cellulaire n'est mesurable ; la cytotoxicité est induite sous irradiation dans la bande d'absorption des PS.

cytotoxicités sous illumination ont également été démontrées sur des cellules HeLa (cancer de l'utérus) par l'équipe de Nasim Sabouri à l'Université d'Umeå (Suède) [21].

Toutefois, même si cette approche de post-fonctionnalisation est prometteuse et accessible, elle n'est malheureusement pas idéale car les composés obtenus sont non émissifs, limitant ainsi leur suivi *in situ* par fluorescence, et avant tout relativement peu photostables puisque la rétro-conversion des thiones en carbonyles a été observée dans les trois cas, sous illumination et en présence d'oxygène.

Par conséquent, une autre approche a été rapidement considérée, consistant à déformer le squelette π -conjugué (par torsion) afin d'induire un fort couplage spin-orbite pour, *in fine*, favoriser le croisement intersystème. Il est à noter que cette stratégie, majoritairement cantonnée aux hélicènes, dont la synthèse et les fonctionnalisations peuvent rapidement devenir complexes et chronophages, a très peu été explorée/exploitée dans la littérature [22]. Ainsi, compte tenu des nombreuses possibilités de fonctionnalisation du BTI récemment démontrées, un analogue π -étendu et fortement distordu a été conçu, préparé et caractérisé. Présentant un angle de torsion dièdre d'environ 28°, ce nouveau composé fluorescent (8 %), baptisé DBI, obtenu en seulement trois étapes à l'échelle du gramme – au laboratoire, via la saponification d'un composé commercial à bas coût, suivie des mêmes étapes que celles déjà optimisées pour le BTI, à savoir une substitution nucléophile aromatique, une cyclisation de Pschorr et la formation de l'imide –, s'est révélé extrêmement prometteur (figure 8).

Grâce à son excellent rendement de sensibilisation de l'oxygène singulet (90 %), le DBI s'est illustré par des photocytotoxicités parmi les plus élevées rapportées à ce jour contre des cellules cancéreuses et des organoïdes tumoraux (EC₅₀ inférieure à 20 nM). Cette efficacité a pu être corrélée à une localisation exclusive (et inusitée) du DBI dans des vésicules intraluminales, précurseurs des exosomes par reconnaissance spécifique de structures ADN secondaires non canoniques de type G-quadruplexes (G-4). Sous irradiation, des dégâts irréversibles par oxydation de ces séquences d'ADN conduisent à une mort cellulaire extrêmement efficace [23] (figure 9).

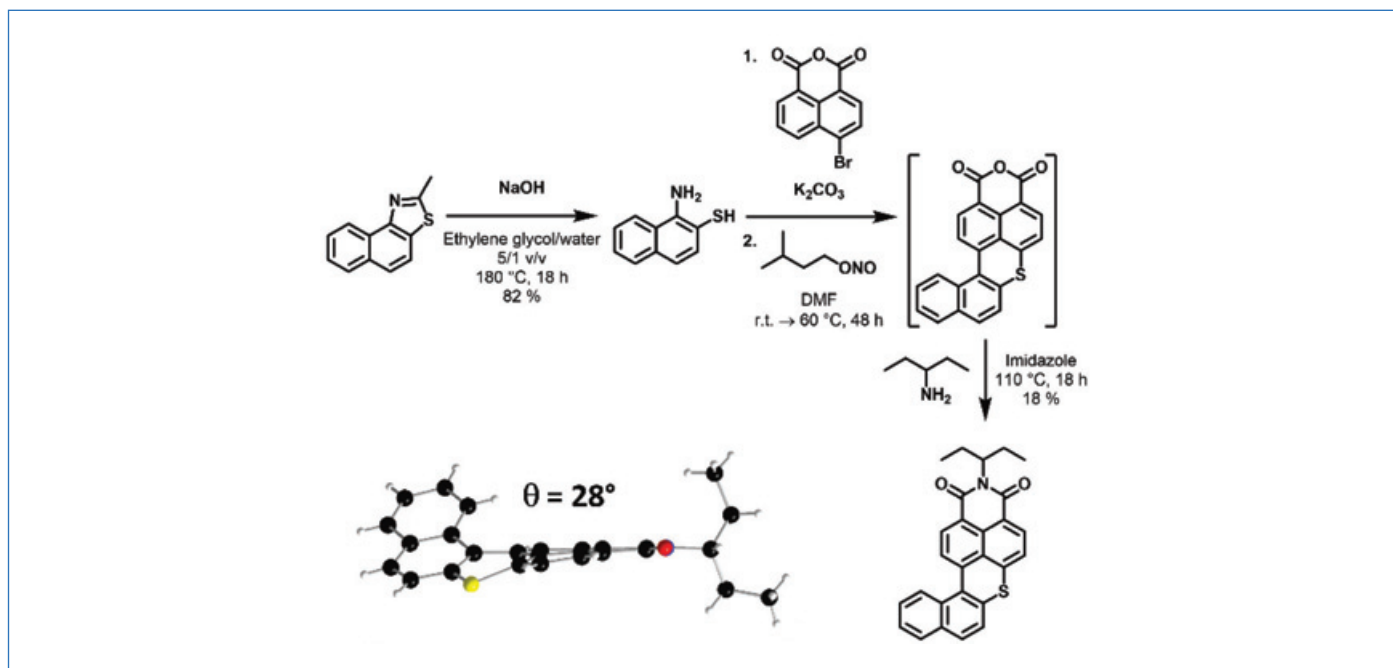


Figure 8 - Synthèse et structure du DBI obtenue par diffraction des rayons X. À noter que la source du dérivé aminothiophénol nécessaire à la préparation de ce dernier (dans des conditions opératoires analogues à celles du BTI) a été obtenue par simple « saponification » en milieu basique d'un précurseur benzothiazole, disponible commercialement.

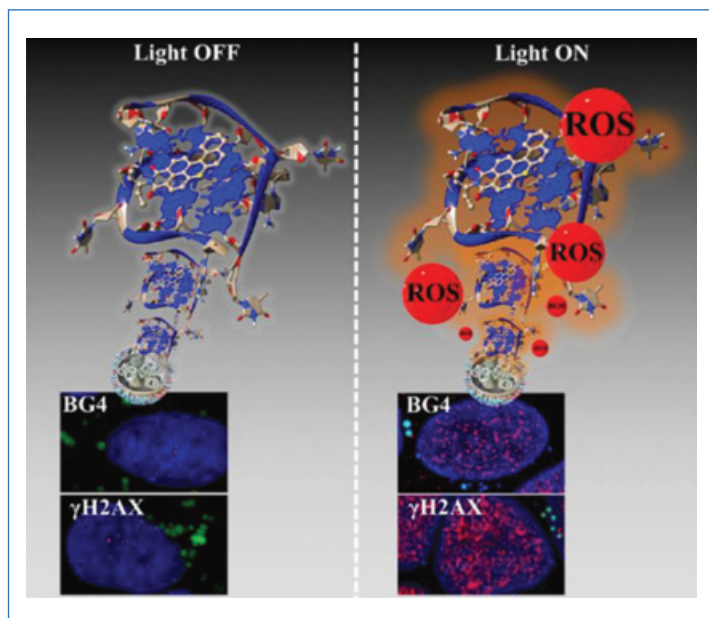


Figure 9 - Modélisation des complexes DBI/G-4 formés dans les exosomes et microscopie confocale de fluorescence de cellules cancéreuses HELA mises en présence du DBI (fluorescence verte) avant (gauche) et après irradiation (droite). Le noyau est marqué par un colorant bleu. L'introduction de marqueurs fluorescents spécifiques de la rupture de l'ADN double brin (γ H2AX) et de la formation de G-quadruplexe (BG4) – deux indicateurs des processus d'apoptose cellulaire – permet de visualiser une mort cellulaire (apparition de points rouges) uniquement pour les cellules irradiées, à droite. Ce processus fait suite à la formation d'espèces réactives oxygénées (ROS) caractéristiques du mécanisme de photothérapie dynamique.

Surexprimées dans les cellules cancéreuses, ces organelles, impliquées dans la communication intercellulaire, sont actuellement particulièrement étudiées car potentiellement liées aux processus de diffusion des cancers par métastase [23]. Bien que le chemin soit encore long, ces résultats préliminaires, qui ont donné lieu à une demande de brevet et font actuellement l'objet d'études complémentaires, notamment sur les processus biologiques impliqués, ouvrent indubitablement la voie à des avancées majeures dans le domaine du traitement et de la compréhension du cancer.

Perspectives de développement : vers la photochimie

Partie d'une simple curiosité littéraire, l'étude du BTI et de ses dérivés n'a donc pas fini de surprendre. À l'image d'un iceberg dont seule la partie émergée est visible, ces premières découvertes sur la diversité des propriétés spectroscopiques (longueur d'onde et rendement quantique de luminescence) et de réactivité photoinduite (génération d'oxygène singulet) accessibles par des modifications chimiques contrôlées augurent de futures utilisations encore plus prometteuses. Initialement synthétisés exclusivement pour l'industrie des colorants et désormais utilisables comme photosensibilisateur pour le traitement de cellules cancéreuses, de nouveaux dérivés, actuellement en phase d'étude dans nos laboratoires, montrent en effet déjà des résultats prometteurs dans le domaine de l'organo-photocatalyse et du traitement photochimique des effluents industriels. Mais ceci est une autre histoire !

[1] J.-F. Morin, Recent advances in the chemistry of vat dyes for organic electronics, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, p. 12298-307.

[2] J. Feng, W. Jiang, Z. Wang, Synthesis and application of rylene imide dyes as organic semiconducting materials, *Chem. Asian. J.*, **2018**, *13*, p. 20-30.

[3] P.H. Grayshan, A.M. Kadhim, A.T. Peters, Heterocyclic derivatives of naphthalene-1,8-dicarboxylic anhydride. Part II. Benzo[*K,L*]thioxanthene-3,4-dicarboximides, *J. Heterocycl. Chem.*, **1974**, *11*, p. 33-38.

[4] A.M. Kadhim, K.H. Mak, A.T. Peters, New dyes and intermediates for synthetic-polymer fibres. 7,7-dioxo-benzo[*K,L*]thioxanthene-3,4-dicarboxylic acid imides, *J. Soc. Dye. Colour.*, **1982**, *98*, p. 56-58.

[5] A.L. Dauphin *et al.*, Benzothioxanthene dicarboximide as a tuneable electrogenerated chemiluminescence dye, *ChemElectroChem*, **2022**, *9*, e202200967.

[6] P. Josse *et al.*, Bromination of the benzothioxanthene bloc: toward new π -conjugated systems for organic electronic applications, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, p. 761-766.

[7] A.-J. Payne *et al.*, Donor or acceptor? How selection of the rylene imide end cap impacts the polarity of π -conjugated molecules for organic electronics, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, *1*, p. 4906-16.

[8] S.V. Dayneko, A.D. Hendsbee, J.R. Cann, C. Cabanetos, G.C. Welch, Ternary organic solar cells: using molecular donor or acceptor third components to increase open circuit voltage, *New J. Chem.*, **2019**, *43*, p. 10442-448.

[9] J.M. Andrés Castán *et al.*, Synthesis, characterization and use of benzothioxanthene imide based dimers, *Chem.Com.*, **2020**, *56*, p. 10131-134.

[10] P. Josse *et al.*, Revisiting the synthesis of the benzothioxanthene imide five decades later, *New J. Chem.*, **2022**, *46*, p. 8393-97.

[11] S.M. McAfee *et al.*, Toward a universally compatible non-fullerene acceptor: multi-gram synthesis, solvent vapor annealing optimization, and Bdt-based polymer screening, *Sol. RRL*, **2018**, *2*, 1800143.

[12] C. Dalinot *et al.*, Regioselective monohalogenation and homo/hetero dihalogenation of benzothioxanthene monoimide, *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, *2020*, p. 2140-45.

[13] J.M. Andrés Castán *et al.*, Nitration of benzothioxanthene: towards a new class of dyes with versatile photophysical properties, *New J. Chem.*, **2020**, *44*, p. 900-905.

[14] R.J. Sundberg, T. Yamazaki, Rearrangements and ring expansions during the deoxygenation of .beta.,.beta.-disubstituted O-nitrostyrenes, *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, p. 290-294.

[15] J.M. Andrés Castán *et al.*, N-annulation of the BTI rylene imide organic building block: impact on the optoelectronic properties of π -extended molecular structures, **2023**, *2*, p. 22-30.

[16] J.M. Andrés Castán *et al.*, Thiochromenocarbazole imide: a new organic dye with first utility in large area flexible electroluminescent devices, *Mater. Chem. Front.*, **2022**, *6*, p. 1912-19.

[17] L.A. Galán *et al.*, Theoretical and experimental investigation on the intersystem crossing kinetics in benzothioxanthene imide luminophores, and their dependence on substituent effects, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, *22*, p. 12373-381.

[18] L.A. Galán *et al.*, Exploring the concept of dimerization-induced intersystem crossing: at the origins of spin-orbit coupling selection rules, *J. Phys. Chem. B*, **2021**, *125*, p. 8572-80.

[19] I.S. Mfouo-Tynga, L.D. Dias, N.M. Inada, C. Kurachi, Features of third generation photosensitizers used in anticancer photodynamic therapy: review, *Photodiagnosis Photodyn. Ther.*, **2021**, *34*, 102091.

[20] X. Zhao, J. Liu, J. Fan, H. Chao, X. Peng, Recent progress in photosensitizers for overcoming the challenges of photodynamic therapy: from molecular design to application, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*, 4185-219.

[21] M. Deiana *et al.*, Site-selected thionated benzothioxanthene chromophores as heavy-atom-free small-molecule photosensitizers for photodynamic therapy, *Commun. Chem.*, **2022**, *5*, 142.

[22] V.-N. Nguyen, Y. Yan, J. Zhao, J. Yoon, Heavy-atom-free photosensitizers: from molecular design to applications in the photodynamic therapy of cancer, *Acc. Chem. Res.*, **2021**, *54*, p. 207-220.

[23] M. Deiana *et al.*, A new G-quadruplex-specific photosensitizer inducing genome instability in cancer cells by triggering oxidative DNA damage and impeding replication fork progression, *Nucleic Acids Res.*, **2023**, *51*, p. 6264-85.

Clément CABANETOS^{1,2}, directeur de recherche au CNRS, et **Cyrille MONNEREAU**³, maître de conférences.

¹Laboratoire MOLTECH-ANJOU, SFR MATRIX, CNRS, Université d'Angers.

²BFUEL, IRL CNRS 2002, Yonsei University, Séoul (Corée du Sud).

³Laboratoire de Chimie (UMR 5182), ENS de Lyon, CNRS, Université de Lyon.

* clement.cabanetos@cncs.fr ; cyrille.monnerEAU@ens-lyon.fr

Impact de la physico-chimie du support sur les catalyseurs d'hydrodésulfuration

Résumé La réaction d'hydrodésulfuration (HDS) est une étape clé en raffinerie. Elle permet d'éliminer le soufre des carburants et de limiter la pollution atmosphérique par les oxydes de soufre émis lors de leur combustion. Les catalyseurs utilisés pour cette réaction sont composés d'une phase active de sulfure de molybdène promue par du cobalt et supportée sur un oxyde d'aluminium (alumine gamma). Or, les processus physico-chimiques mis en jeu lors de la préparation des catalyseurs (étape d'imprégnation) sont orientés par la chimie de surface du support alumine et semblent déterminants pour l'activité catalytique. Les travaux de cette thèse ont étudié l'impact de la modification de la chimie de surface du support sur l'activité catalytique. Trois additifs aux propriétés différentes (acide phosphorique, acide malonique et triéthylène glycol) ont été utilisés pour modifier le support. Les impacts de cette modification sont évalués sur la préparation des catalyseurs avec différents sels précurseurs de molybdène et de cobalt et sur la performance catalytique.

Mots-clés Catalyse hétérogène, imprégnation, hydrotraitement, interface solide-liquide, chimie de surface.

Abstract **Impact of the physico-chemistry of the support on hydrodesulfurization catalysts** Hydrodesulfurization (HDS) reaction is a key step in refineries. It aims at removing sulfur from fuels and at reducing atmospheric pollution caused by sulfur oxides emitted during their combustion. The catalysts used for this reaction consist of an active phase of molybdenum sulfide promoted by cobalt and supported on aluminum oxide (gamma-alumina). The physicochemical processes involved in the catalyst preparation (impregnation step) are influenced by the surface chemistry of the alumina support and appear to be crucial for the catalytic activity. This thesis investigated the impact of modifying the surface chemistry of the support on catalytic activity. Three additives with different properties (phosphoric acid, malonic acid, and triethylene glycol) were used to modify the support. The effects of this modification were evaluated upon catalyst preparation with different precursor salts of molybdenum and cobalt and upon catalytic performance.

Keywords Heterogeneous catalysis, impregnation, hydrotreating, solid-liquid interface, surface chemistry.

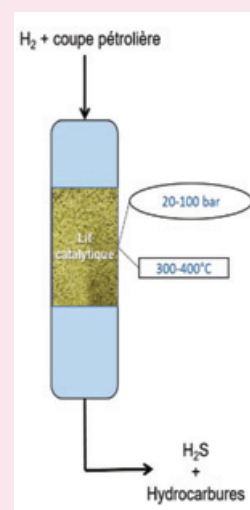
L'élimination du soufre des carburants : un défi toujours d'actualité

L'industrie du raffinage pétrolier est actuellement confrontée à un double défi : la ressource se raréfie et les charges à traiter se complexifient. Dans le même temps, les directives environnementales deviennent de plus en plus strictes (EURO VI), en limitant la quantité de soufre et d'autres impuretés dans les carburants à des niveaux de plus en plus bas (ex : 10 ppm de soufre pour le carburant diesel), ce qui contraint les raffineurs à plus d'efficacité dans leurs procédés. L'objectif de ces directives est de limiter les impacts néfastes du soufre et de ses oxydes gazeux (SOx) sur l'environnement et la santé humaine. Le soufre représente également un poison pour les catalyseurs de raffinage et pour les pots catalytiques de nos voitures. Afin de répondre au défi de l'élimination du soufre, une étape importante du raffinage pétrolier est l'étape d'hydrodésulfuration des coupes pétrolières (HDS, voir encadré 1). Plusieurs leviers permettent d'améliorer l'efficacité du procédé HDS pour respecter les normes environnementales : l'augmentation de la sévérité des conditions opératoires (température, pression d'hydrogène), le type de réacteur utilisé, ou l'amélioration des performances du catalyseur. Ce dernier comporte plusieurs composantes : un oxyde d'aluminium poreux, l'alumine gamma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui joue le rôle de support de la phase active ; la phase active, des feuillettes de sulfure de molybdène (ou de tungstène) ; et des espèces dites « promoteurs », généralement des ions cobalt, présents au bord des feuillettes de la phase sulfure et qui améliorent son activité.

Encadré 1

Le procédé d'hydrodésulfuration (HDS)

Le procédé d'hydrodésulfuration est largement utilisé dans les raffineries et joue un rôle crucial dans la production de carburants propres à faible teneur en soufre. Le procédé, qui s'effectue à une température de 300-400 °C, consiste à exposer la coupe pétrolière à une pression élevée d'hydrogène (20-100 bar) au contact d'un lit fixe de catalyseur, généralement à base de sulfure de molybdène. Cette réaction d'hydrotraitement rompt les liaisons carbone-soufre et convertit les composés soufrés présents dans le pétrole en hydrocarbures et en sulfure d'hydrogène (H_2S). Le sulfure d'hydrogène est ensuite transformé en soufre (S) ou en acide sulfurique (H_2SO_4) par d'autres procédés catalytiques.



Tout commence à l'imprégnation

La façon dont la phase sulfure interagit chimiquement avec la surface du support alumine est souvent évoquée dans la littérature comme une clé pour expliquer les performances des catalyseurs. Elle trouve ses origines dans l'interaction créée entre l'alumine et les sels métalliques précurseurs utilisés lors de la première étape de la préparation du catalyseur,

l'imprégnation, qui est une mise en contact de l'alumine poreuse avec, généralement, une solution aqueuse de molybdates et de sels de cobalt(II). On en déduit qu'il existe deux voies principales pour agir sur les interactions établies pendant l'étape d'imprégnation : en jouant sur la composition de la solution aqueuse (utilisation d'hétéropolyanions (HPA), comme précurseurs de Mo et Co, ajout d'additifs, etc.), ou en modifiant la chimie de surface du support par des additifs (ajout de dopants, greffage de molécules, etc.).

Les mécanismes de sorption des précurseurs métalliques – par précipitation, adsorption électrostatique, adsorption covalente et liaison hydrogène – définissent quelles espèces de molybdène et de cobalt se sont déposées en surface (on parle de « spéciation »), ainsi que les interactions physiques ou chimiques entre ces espèces et le support. Mais étonnamment, les outils de physico-chimie des surfaces [1] sont rarement utilisés pour rationaliser l'impact individuel de ces phénomènes sur l'activité catalytique finale. En fait, aucune méthodologie n'existe pour caractériser ces interactions à l'échelle moléculaire au stade de l'imprégnation : les conclusions sont souvent obtenues a posteriori, en les inférant de la caractérisation de la phase sulfure finale et de sa performance catalytique. Par ailleurs, bien que très riche, la littérature se réfère essentiellement à des systèmes « idéaux » éloignés de la réalité industrielle (solutions très diluées [2], HPA « exotiques » [3] ...). Lorsque des solutions de type « industriel » contenant des phosphomolybdates de cobalt (CoMoP) ont été étudiées en combinaison avec des supports traités avec des additifs [4-5], aucun de ces travaux n'a permis de rationaliser l'effet du support et son influence sur la spéciation des métaux à l'interface solide-liquide.

L'objectif principal de cette thèse a donc été d'améliorer la compréhension de cette interface complexe, qui implique des additifs qui modifient la réactivité de la surface de l'alumine, et des précurseurs métalliques dont la spéciation peut varier par rapport à la solution d'imprégnation d'origine. Au bout de la chaîne, il s'agit de faire un lien avec la performance catalytique du catalyseur sulfuré pour si possible prédire, au moins qualitativement, quelle sera la structure moléculaire et la distribution des espèces sur le support après imprégnation, et comment un changement de formulation conduirait à des matériaux catalytiques plus efficaces au niveau industriel.

La stratégie de recherche mise en place pour atteindre cet objectif se décline en trois étapes successives.

- La première étape consiste à modifier le support avec une monocouche d'additifs connus dans la littérature pour leur interaction avec la surface de l'alumine (acide phosphorique et acide malonique), ou dans la pratique industrielle pour influencer l'activité du catalyseur sulfuré (acide phosphorique et triéthylène glycol), puis à décrire à l'échelle moléculaire la structure à l'interface solide/liquide de la surface modifiée de l'alumine, en combinant des mesures expérimentales et une modélisation physico-chimique.

- La seconde étape étudie l'impact de ces surfaces modifiées sur l'interaction sel précurseur/support et sur la spéciation des métaux déposés en surface. Une méthodologie originale de désorption a été appliquée à des formulations de catalyseurs préparés à l'aide de solutions d'imprégnation de complexité croissante : heptamolybdate d'ammonium (Mo), heptamolybdate d'ammonium + nitrate de cobalt (CoMo), et enfin un système de type industriel, des HPA, phosphomolybdates de cobalt (CoMoP).

- La troisième et dernière étape consiste à évaluer les performances des catalyseurs sulfurés dans un réacteur pilote de l'IFPEN à l'échelle semi-industrielle, par l'hydrodésulfuration d'une molécule modèle (4-méthyl dibenzothiophène, 4-mDBT). L'objectif est de comprendre le lien éventuel entre chimie de surface de l'alumine modifiée, spéciation de surface du molybdène et du cobalt, et activité catalytique après sulfuration du molybdène.

La chimie de surface du support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modifié

Lorsque l'additif en surface de l'alumine est l'acide phosphorique ($\text{P-Al}_2\text{O}_3$), une espèce acide, la modification de la surface de l'alumine implique la modification de la charge de surface illustrée par une diminution du point isoélectrique (PIE, c'est à dire le pH auquel l'alumine ne porte pas de charge électrique nette à sa surface). Le PIE se déduit de courbes de zétamétrie telles que tracées dans la *figure 1* (haut), en regardant pour quelle valeur de pH en solution le potentiel électrique de la surface est nul (le pH pour lequel la courbe croise l'axe des abscisses).

Une approche multi-technique basée sur ces résultats de zétamétrie et sur la spectroscopie infrarouge à l'interface solide-liquide (ATR-FTIR *in situ* et FTIR) a permis de déterminer la valeur de la monocouche d'additif et de construire un

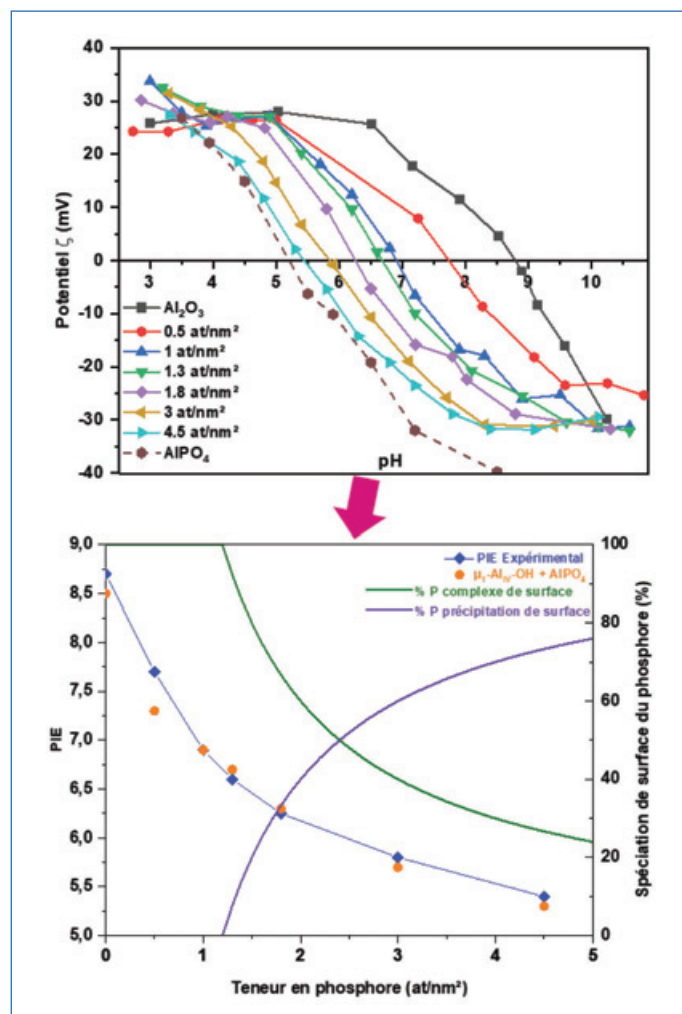


Figure 1 - (Haut) Évolution du potentiel ζ en fonction du pH pour Al_2O_3 , différentes teneurs en hydrogénophosphates sur Al_2O_3 (0 – 4,5 at/nm²) et la référence AlPO_4 (lignes utilisées comme guides). (Bas) Évolution du PIE expérimental et comparaison avec le PIE calculé via le logiciel PHREEQC en fonction de la teneur en P (at/nm²). Calcul d'une spéciation mixte de surface des phosphates répartis entre complexes isolés et précipité d' AlPO_4 .

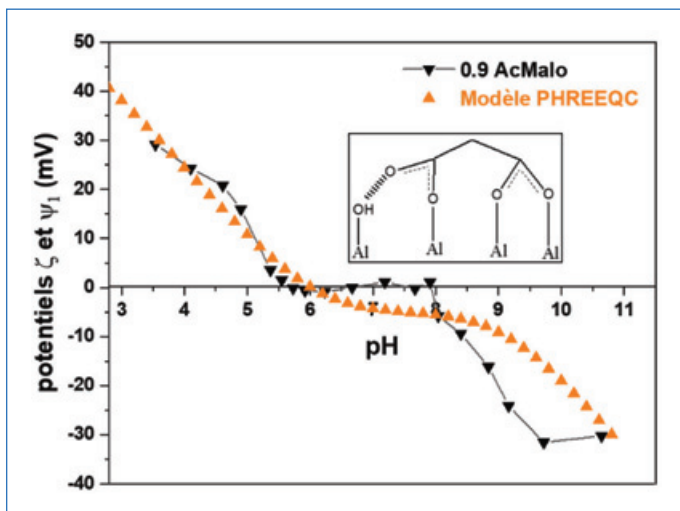


Figure 2 - Évolution du potentiel ζ en fonction du pH pour $\text{AcMalo-Al}_2\text{O}_3$ comparée aux données calculées via le modèle PHREEQC et schéma du complexe de surface identifié.

modèle de spéciation de surface à deux composantes [6] : jusqu'à une densité de 1,2 atome P/nm², le greffage d'hydrogénophosphates en surface de l'alumine (nommée plus bas « complexe de surface »), suivi, à densité surfacique plus élevée, du recouvrement de la surface par une phase amorphe d' AlPO_4 . La figure 1 (bas) montre l'adéquation entre les mesures expérimentales de PIE (diamants bleus) et les calculs de PIE supposant un mélange d'espèces phosphates isolées et de phase AlPO_4 (cercles orange). Les proportions calculées des complexes de surface et d' AlPO_4 sont présentées sous forme de courbes vertes et violettes. Ces résultats sont en adéquation avec les travaux d'une thèse de modélisation portant sur l'étude du système acide phosphorique/alumine [7].

Dans le cas des additifs organiques, acide malonique ($\text{AcMalo-Al}_2\text{O}_3$) et triéthylène glycol ($\text{TEG-Al}_2\text{O}_3$), deux approches différentes ont dû être développées en fonction de la nature de l'interaction additif-support.

L'adsorption de l'acide malonique $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ dépend fortement du pH de la solution d'imprégnation, ajusté par ajout de petites quantités d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. Une analyse ATR-FTIR réalisée *in situ* à l'interface solide/liquide a montré la forte interaction de la forme monoprotonée du diacide (hydrogénomalonnate) avec la surface, ainsi qu'un optimum d'adsorption à pH 4. La valeur correspondante pour la monocouche, 0,9 molécule/nm², a été déterminée par une isotherme d'adsorption réalisée à ce pH optimal. L'approche multi-technique décrite dans le cas de l'acide phosphorique, et ici encore couplée à une modélisation thermodynamique au moyen du logiciel PHREEQC, a aussi été utilisée pour décrire la modification de la chimie de surface au niveau moléculaire à l'interface solide/liquide (figure 2) : une adsorption des deux groupes carboxyliques de manière « side-on » avec liaison ester, et/ou en mode chélateur bidentate, différente selon les faces cristallines de l'alumine [8]. De façon singulière, ce mode d'interaction neutralise par ailleurs la charge de surface du support sur une large gamme de pH allant de 5,5 à 8.

Pour le TEG, la méthodologie d'analyse a dû être adaptée en raison de la faible interaction qui existe entre le glycol et la surface d'alumine. L'application d'une étape de séchage et de lavages successifs a montré une interaction spécifique du TEG avec la surface de l'alumine correspondant à une teneur résiduelle de 0,9 molécule/nm² qui a été considérée

comme la valeur de la monocouche. Pour se rapprocher de la quantité d'additif glycolé utilisée dans la formulation industrielle, un support modifié par deux molécules de TEG/nm² ($2\text{TEG-Al}_2\text{O}_3$) a également été utilisé pour l'imprégnation de phosphomolybdates de cobalt (solution CoMoP).

Par conséquent, chaque additif ajouté à la surface de l'alumine modifie à sa façon l'interface solide/liquide : l'acide phosphorique diminue le point isoélectrique de l'alumine en changeant la distribution des sites de surface chargés, l'acide malonique neutralise la charge de surface de l'alumine sur une gamme de pH, tandis que le TEG interagit de façon peu spécifique et ne modifie pas la charge de surface.

Quel rôle joue la chimie de surface sur l'interaction sel précurseur/support ?

La caractérisation de l'interaction du sel molybdique avec le support modifié n'est pas triviale. Beaucoup d'efforts ont été consacrés dans les travaux de cette thèse au développement d'un nouveau dispositif combinant une caractérisation qualitative de la spéciation du molybdène, par spectroscopie Raman, et une analyse élémentaire quantitative contrôlée par ICP-OES, par désorption sous flux d'eau milliQ des espèces de Mo, Co, Al et P les plus faiblement adsorbées (figure 3). Cette méthodologie apporte une base quantitative à des notions auxquelles il est souvent fait allusion de manière qualitative dans la littérature, sans critères pour définir si une adsorption de complexe métallique est faible ou forte.

Avant d'atteindre la complexité de la formulation d'un catalyseur industriel, la méthodologie a d'abord été appliquée à un modèle monométallique simple (heptamolybdate d'ammonium, « Mo »). Ensuite, l'impact de l'ajout du promoteur Co^{2+} (nitrate de cobalt associé à l'heptamolybdate d'ammonium, « CoMo ») sur la spéciation métallique en surface et sur les interactions précurseurs/support a été étudié. Enfin, la complexité d'une formulation de type industriel a été utilisée, en imprégnant l'alumine par des phosphomolybdates de cobalt (« CoMoP »). Par souci de synthèse et de clarté, seuls les catalyseurs bimétalliques CoMo et de type industriel CoMoP sont présentés ici.

CoMo/support

Dans le cas de la co-adsorption de l'heptamolybdate d'ammonium et du nitrate de cobalt (CoMo/support), la méthodologie révèle un rôle important des additifs pré-imprégnés sur la spéciation du molybdène introduit par imprégnation (figure 4). En surface de l'alumine pure, on trouve un mélange de molybdates fortement adsorbés (qui ne partent pas sous flux d'eau), de molybdates faiblement adsorbés (qui partent sous flux d'eau) et d'un précipité du sel d'Anderson $(\text{NH}_4)_3(\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24})$, qui résulte de la réaction entre des molybdates et une fraction dissoute de l'alumine. La présence d'acide phosphorique déstabilise l'alumine, favorise sa dissolution, la formation du sel d'Anderson et la précipitation de celui-ci. Au contraire, les additifs organiques ne semblent pas jouer de rôle prépondérant sur la spéciation de surface du molybdène. En ce qui concerne le cobalt, pour l'ensemble des catalyseurs, plus de 90 % de la quantité initialement adsorbée désorbe sous flux : Co^{2+} est présent sous la forme d'un contre-ion. Par rapport à une solution de molybdates, l'ajout de Co^{2+} favorise le dépôt de molybdates faiblement adsorbés et limite la formation du sel d'Anderson. Cependant, la formation d'un complexe entre l'acide

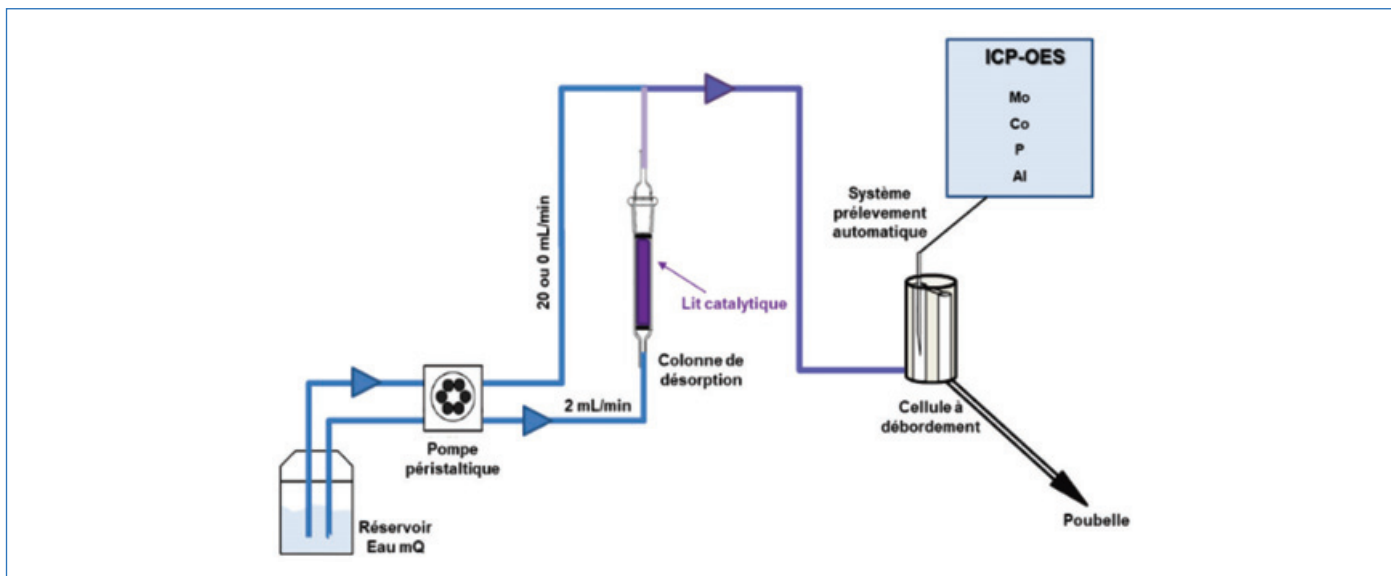


Figure 3 - Dispositif expérimental pour l'étude de l'interaction entre les précurseurs du catalyseur et le support par désorption.

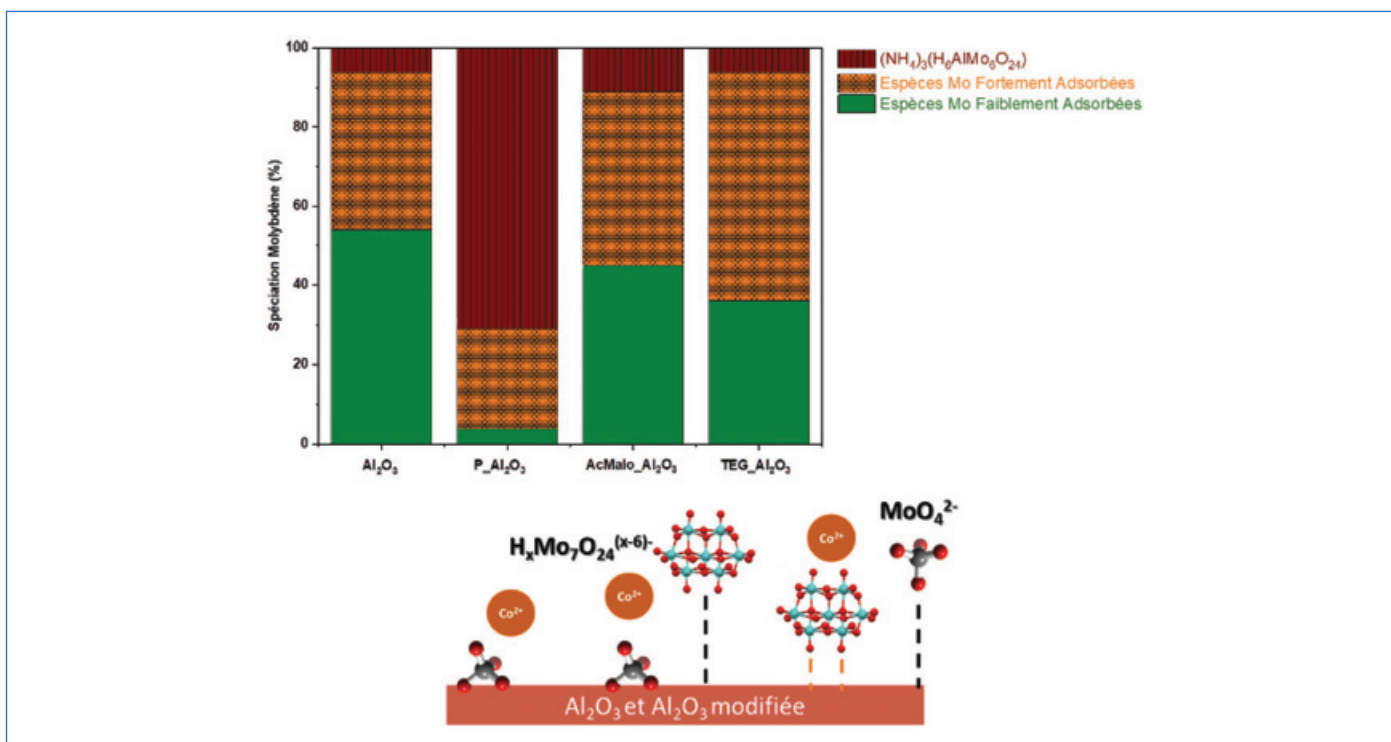


Figure 4 - Spéciation du molybdène sur Al_2O_3 pure et modifiée après imprégnation d'une solution de « CoMo ».

malonique et Co^{2+} est suggérée, et la coordination de l'acide malonique à Co^{2+} limite fortement les interactions entre le cobalt et les molybdates.

CoMoP/support

Dans le cas du système le plus proche de la préparation industrielle, CoMoP/support, la spectroscopie Raman indique l'absence totale de $(\text{NH}_4)_3(\text{H}_6\text{AlMo}_9\text{O}_{24})$ à la surface des supports (figure 5). Ceci souligne le rôle prédominant joué par la formulation de la solution d'imprégnation et l'impossibilité d'extrapoler le comportement d'un système de type industriel « CoMoP » à partir d'un système modèle comme « Mo » ou « CoMo ». Pour tous les supports, la spéciation est principalement composée d'un mélange de polymolybdates, de monomolybdates et de phosphates fortement adsorbés (entre 70 et 100 % du phosphore imprégné reste présent à la

surface après désorption). La présence de phosphomolybdates est encore importante pour $\text{P_Al}_2\text{O}_3$ et $2\text{TEG_Al}_2\text{O}_3$, l'alumine la plus chargée en TEG.

À ce stade, la première conclusion est que chaque cas semble particulier, car la composition de la solution influence autant la spéciation de surface que l'additif introduit sur l'alumine. En particulier, on voit qu'il est impossible d'extrapoler la situation plus proche de la pratique industrielle à partir de modèles trop simplifiés.

Quelles conséquences sur la performance catalytique en HDS ?

Le lien avec l'activité catalytique a ensuite été évalué en comparant les activités des catalyseurs sulfurés pour la réaction d'hydrodésulfuration du 4-méthyl dibenzothiophène

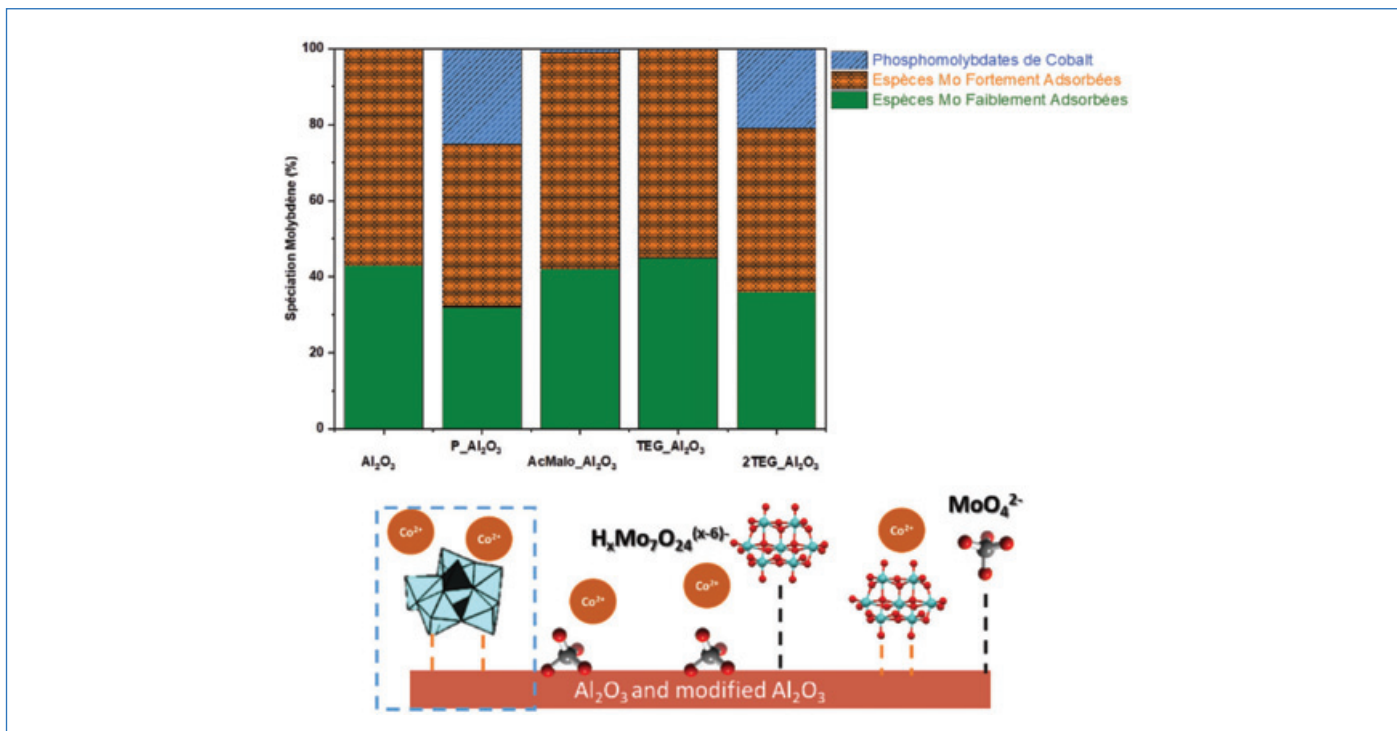


Figure 5 - Spéciation du molybdène sur Al_2O_3 pure et modifiée après imprégnation d'une solution de « CoMoP ».

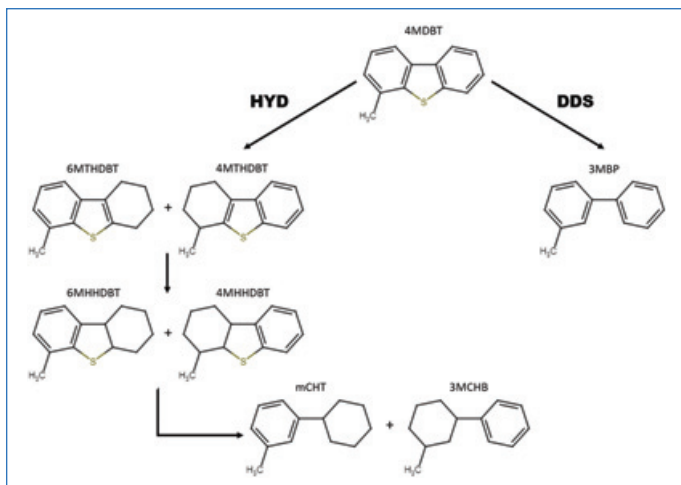


Figure 6 - Schéma de transformation de la molécule de 4-mDBT.

(4-mDBT). La molécule de 4-mDBT peut être désulfurée selon deux voies différentes : la voie de désulfuration directe (DDS) et la voie impliquant une hydrogénation préalable (HYD), comme le montre la figure 6.

Système modèle avec promoteur : CoMo/support

L'évaluation de la performance catalytique met en évidence le rôle singulier de chacun des additifs présents à la surface du support (figure 7). L'activité catalytique moindre observée pour CoMo/ $\text{P_Al}_2\text{O}_3$ illustre le rôle néfaste joué par $(\text{NH}_4)_3(\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24})$, engageant 70 % du molybdène imprégné sur le catalyseur CoMo/ $\text{P_Al}_2\text{O}_3$ (figures 4 et 7). Le sel d'Anderson $(\text{NH}_4)_3(\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24})$ est précurseur de phases difficiles à sulfurer. Une activité plus faible est également observée pour le catalyseur CoMo/ $\text{AcMalo_Al}_2\text{O}_3$. La performance catalytique semble impactée par l'interaction spécifique cobalt-acide malonique et l'impossibilité d'établir des interactions directes entre le promoteur Co^{2+} et les molybdates. Enfin, l'étude de la sélectivité des voies réactionnelles en

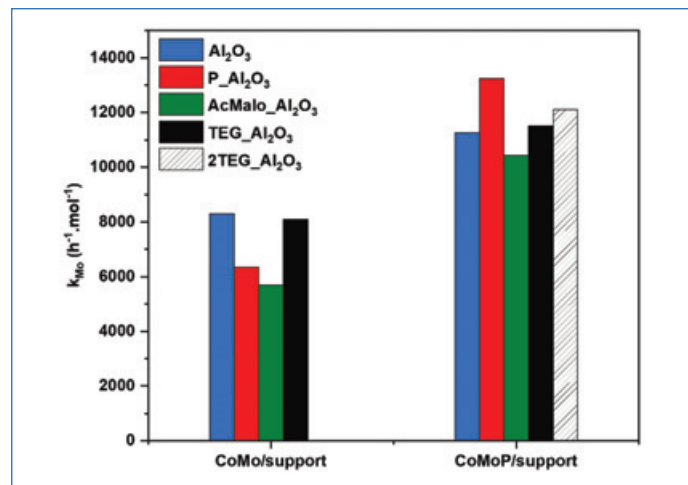


Figure 7 - Activité catalytique du Mo, du CoMo et du CoMoP sur Al_2O_3 pure et modifiée sur l'HDS du 4-mDBT.

présence de TEG (non montrée ici) soutient l'hypothèse d'une modification de la morphologie de la phase active due à la présence de l'additif (la voie DDS est favorisée, contrairement aux catalyseurs préparés sans TEG). Malgré un rôle néfaste pour deux agents modificateurs sur trois, cette étude permet d'illustrer le lien important qu'il y a entre chimie de surface, spéciation de surface et performance catalytique.

Système de formulation type industrielle CoMoP/support

Enfin, l'évaluation de la performance catalytique du catalyseur de type industriel montre l'importance du maintien des phosphomolybdates à la surface (figure 7). La forte affinité des phosphates pour la surface de Al_2O_3 , $\text{AcMalo_Al}_2\text{O}_3$ et $\text{TEG_Al}_2\text{O}_3$ conduit à la décomposition des phosphomolybdates et à l'adsorption séparée des phosphates. En revanche, sur les supports $\text{P_Al}_2\text{O}_3$ et $2\text{TEG_Al}_2\text{O}_3$, les phosphomolybdates présents dans la solution ont été partiellement maintenus, représentant environ 25 % du molybdène imprégné en

présence de phosphore, et 21 % en présence de TEG « libre » à la surface. L'évaluation des performances catalytiques précise le rôle de ces espèces sur l'activité catalytique et la sélectivité de la réaction. La proximité entre les molybdates, le Co^{2+} et le phosphore est la clé pour le développement des catalyseurs les plus actifs. La conservation de ces espèces peut être optimisée par la modification de la surface du support.

Une panoplie d'interactions très complexe

Par conséquent, les recherches effectuées dans cette thèse ont apporté un nouvel éclairage sur la préparation des catalyseurs HDS et ont permis de mettre en évidence les facteurs prédominants qui influencent la spéciation des phases molybdates ultérieurement transformées en phases sulfures. Une partie de ces facteurs provient du rôle important joué par la chimie de la surface modifiée du support, et des processus physico-chimiques se produisant à l'interface solide/liquide pendant l'étape d'imprégnation, mais ils dépendent également de la formulation de la solution.

Grâce au développement d'une approche multi-technique à l'interface solide/liquide (spectroscopie, cinétique de désorption, modélisation physico-chimique), les résultats de cette thèse montrent une forte interaction entre les différents composants des systèmes lors de l'étape d'imprégnation (support, solution, modificateur...), avec des conséquences sur la performance catalytique. L'influence du modificateur de support est très différente selon la formulation de la solution. Lorsque la solution d'imprégnation contient des molybdates, la caractérisation fine du support modifié apporte un éclairage direct sur ce qui se passe lors de l'imprégnation. Ce lien est moins direct lorsque la formulation de la solution se rapproche de celle employée pour la préparation d'un catalyseur industriel (phosphomolybdates de cobalt). L'addition d'acide phosphorique sur l'alumine a des aspects néfastes dans le cas de la co-imprégnation de molybdène et de cobalt, mais un effet positif de stabilisation dans le cas des phosphomolybdates de cobalt. Pour l'acide malonique, ses propriétés complexantes, mises en évidence par son mode d'adsorption sur l'alumine, se sont révélées préjudiciables en ce qui concerne l'interaction entre le promoteur de cobalt et les espèces de molybdates. Enfin, la modification de la surface de l'alumine par le TEG semble, sans impact sur l'activité catalytique, modifier la morphologie de la phase active dans le cas des catalyseurs bimétalliques, mais seule une grande quantité de TEG semble bénéfique pour le maintien des phosphomolybdates de cobalt.

En conclusion, ce travail montre qu'il n'est pas possible de décorrélérer la chimie de surface des alumines modifiées de la composition de la solution d'imprégnation si l'on veut interpréter les variations d'activité HDS des catalyseurs préparés avec différentes formulations. En particulier, les systèmes modèles basés uniquement sur les molybdates, ou sur une combinaison de molybdates et de nitrate de cobalt, ne se comportent pas de la même manière que les systèmes de type industriel préparés avec des phosphomolybdates de cobalt, et l'extrapolation conduirait à des interprétations erronées. L'aspect prédictif à souhaiter pour l'amélioration de futures formulations de catalyseur doit prendre en compte l'ensemble des facteurs pouvant influencer la genèse de la phase active, de la chimie de surface à la composition de la solution d'imprégnation.

Bonus : c'est pas soufré !



Le contexte et la première partie de ce travail ont été portés à la connaissance d'un public plus large grâce à la production d'une vidéo basée sur le concept de l'émission *C'est pas Sorcier*[®]. La vidéo « C'est pas soufré ! Le procédé d'hydrotraitement en raffinerie » est disponible sur Youtube.

• www.youtube.com/watch?v=tpw6_eOyP0I.



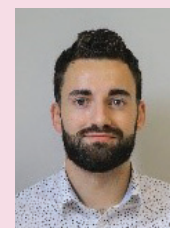
Ces travaux de thèse IFP Energies nouvelles ont été effectués sur deux sites, au sein de l'équipe MIM2 de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) et à IFPEN Solaize. Ils ont été dirigés par Grégory Lefèvre (IRCP) et encadrés par Thibaut Corre, Olivier Delpoux et Gerhard Pirngruber (IFPEN) que l'auteur remercie vivement.

- [1] K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, The role of the liquid-solid interface in the preparation of supported catalysts, *Catal. Rev.*, **2006**, 48(4), p. 363-444.
- [2] J.A.R. Van Veen, P.A.J.M. Hendriks, R.R. Andrea, E.J.G.M. Romers, A.E. Wilson, Chemistry of phosphomolybdate adsorption on alumina surfaces. 2. The molybdate/phosphated alumina and phosphomolybdate/alumina systems, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94(13), p. 5282-85.
- [3] J. Moreau, Rationalisation de l'étape d'imprégnation de catalyseurs à base d'hétéropolyanions de molybdène supportés sur alumine, Thèse, Université Claude Bernard – Lyon 1, **2012**.
- [4] V. Costa, Compréhension du rôle des additifs du type glycol sur l'amélioration des performances des catalyseurs d'hydrotraitement, Thèse, Université Claude Bernard – Lyon 1, **2008**.
- [5] J.A. Bergwerff, « Spatially resolved spectroscopy on the preparation of $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrosulphurization catalysts », Thèse, Utrecht University, **2007**.
- [6] T. Roy *et al.*, Phosphate adsorption on γ -alumina: a surface complex model based on surface characterization and zeta potential measurements, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125(20), p. 10909-918.
- [7] A. Hühn *et al.*, Structural characterization of phosphate species adsorbed on γ -alumina by combining DNP surface enhanced NMR spectroscopy and DFT calculations, *ACS Catal.*, **2021**, 11(17), p. 11278-292.
- [8] T. Roy, M. Corral-Valero, T. Corre, O. Delpoux, G. Pirngruber, G. Lefèvre, Malonate complexes at γ -alumina surface determined by a multi-technique characterization approach and a surface complex model, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, **2022**, 634, p. 127923.

Teddy ROY,
Pilote Recherche et Développement, SEGULA
Technologies France.

**Teddy ROY a reçu le Prix de thèse 2023
de la division SCF Catalyse (DivCat).**

*teddy.roy@segula.fr



Des nanofils de silicium pour les batteries de demain

Résumé Les propriétés physico-chimiques des nanofils de silicium sont intéressantes pour les anodes des batteries lithium-ion. Avec le développement d'une nouvelle méthode de croissance de ces matériaux en poudre, le coût de la synthèse est diminué, mais il reste à adapter les matériaux aux batteries. Taille, forme, nature du catalyseur ou encore association avec du graphite sont autant de pistes étudiées. Dans ces travaux, les méthodes de fabrication sont détaillées et mises en corrélation avec le comportement électrochimique des matériaux, afin de choisir la meilleure combinaison pour la prochaine génération de batteries lithium-ion.

Mots-clés Nanofils de silicium, batteries lithium-ion, stockage de l'énergie, nanomatériaux, matériaux hybrides, anodes en silicium.

Abstract Silicon nanowires for tomorrow's batteries

Silicon nanowires have interesting physico-chemical properties, making them great candidates as anode material for lithium-ion batteries. A new growth method was developed, allowing to produce a powder of silicon nanowires, less costly than the usual growth on a substrate. However, they need to be adapted for the desired application. Size, shape, catalyst chemistry or compositing with graphite are various strategies explored in this work. Fabrication methods and electrochemical behavior are investigated in order to choose the best combination for the next generation of lithium-ion batteries.

Keywords Silicon nanowires, lithium-ion batteries, energy storage, nanomaterials, hybrid materials, silicon anodes.

La batterie lithium-ion à l'heure de la transition énergétique

Développée dans les années 1970 et commercialisée pour la première fois en 1991, la batterie lithium-ion est aujourd'hui partout. Elle doit son succès au lithium, le métal le plus léger du tableau périodique, et dont le potentiel standard d'oxydation en Li^+ est particulièrement bas. Résultat, les batteries au lithium sont capables de stocker une grande quantité d'énergie par rapport à leur masse : au moins cinq fois plus que dans une batterie au plomb.

Avec l'accélération du dérèglement climatique, les batteries au lithium sont au cœur de l'actualité. En 2019 en Europe, la voiture individuelle représente à elle seule près d'un huitième des émissions de CO_2 [1], d'où la nécessité de remplacer les moteurs thermiques par des moteurs électriques alimentés par une batterie. La technologie lithium-ion reste un bon choix pour ces véhicules, car elle offre le meilleur compromis entre densité d'énergie, puissance et rendement énergétique. Cette solution est vraiment efficace à condition de les recharger avec de l'électricité décarbonée, de limiter le dimensionnement de ces voitures et de recycler les matériaux critiques présents dans les batteries.

Augmenter la densité d'énergie des batteries avec du silicium

Les batteries lithium-ion telles qu'elles ont été conçues sont dimensionnées pour l'électronique portable, or un véhicule demande plus d'énergie et de puissance. Les chercheurs se sont donc lancés dans une course aux matériaux d'électrode pour permettre aux batteries de gagner en autonomie et en vitesse de charge. À l'anode, le silicium pourrait faire augmenter la densité d'énergie de 50 % par rapport au graphite actuellement utilisé [2].

Le silicium a en effet une capacité spécifique (voir encadré) dix fois supérieure à celle du graphite, matériau d'anode actuel des batteries lithium-ion. Cet impressionnant gain est

Encadré

Densité d'énergie, capacité spécifique et potentiel

La densité d'énergie est la quantité d'énergie qui peut être stockée dans l'accumulateur lithium-ion, en Wh/kg. Elle est calculée en fonction de la capacité spécifique Q des matériaux, en Ah/kg et de la différence de potentiel électrochimique entre les électrodes, ΔU , en V, selon :

$$E (\text{Wh.kg}^{-1}) = Q (\text{Ah.kg}^{-1}) \cdot \Delta U (\text{V})$$

dû à la formation d'un alliage entre le silicium et le lithium : en profonde décharge, chaque atome de silicium est capable d'accueillir quatre atomes de lithium. En conséquence, le silicium gonfle de trois fois son volume, entraînant des changements morphologiques trop importants pour ce matériau ductile qui finit par casser. Certaines parties du silicium se retrouvent alors déconnectées de l'électrode et deviennent inactives [3]. Pour faire face à ces problèmes, le silicium peut être façonné :

- sa nanostructuration permet de le rendre plus résistant aux contraintes mécaniques ;
- sous forme de nanofil, il est moins susceptible d'être déconnecté de l'électrode ;
- son association avec du graphite permet de stabiliser l'ensemble du matériau sans perdre en densité d'énergie (la cathode est limitante).

Une méthode de fabrication adaptée

Il existe de nombreuses façons de nanostructurer le silicium, et les nanofils sont une réponse intéressante aux problèmes rencontrés. Ceux-ci sont habituellement fabriqués par croissance sur un substrat [4], ce qui ne permet pas de les intégrer facilement dans une encre d'électrode et augmente les coûts de production. En 2015, l'équipe de Pascale Chenevier au SyMMES brevète sa nouvelle méthode de croissance de nanofils de silicium en poudre [5] (figure 1 et figure 3a). Sous

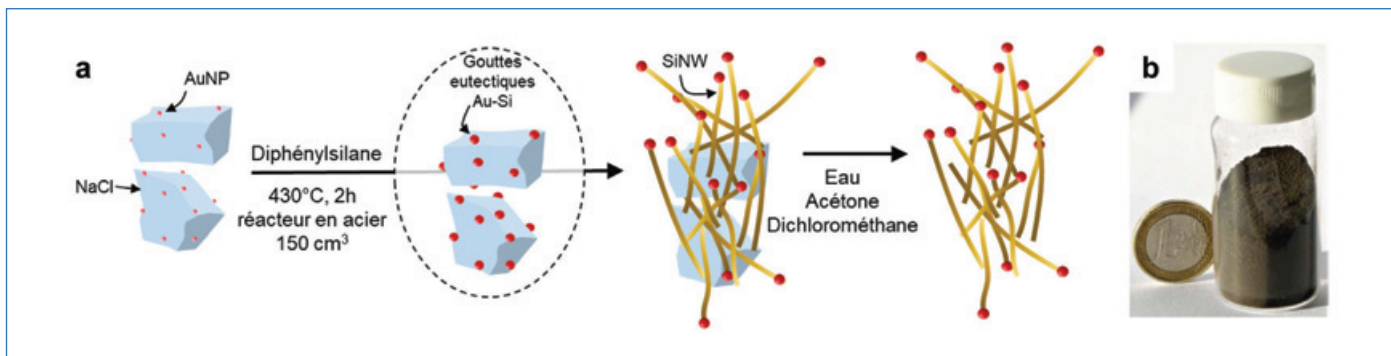


Figure 1 - a) Schéma du procédé de fabrication des nanofils de silicium ; b) photo de 2 g de poudre de nanofils de silicium.

cette forme, ils peuvent être intégrés dans les procédés de formulation d'encre, communément employés dans l'industrie des batteries. Elle s'associe ensuite avec l'équipe de Cédric Haon au DEHT, expert en silicium pour les batteries lithium-ion. Ensemble, ils ont encadré mes travaux de doctorat, afin que j'adapte les nanofils de silicium fabriqués au SyMMES aux systèmes électrochimiques étudiés au DEHT.

L'importance de la taille et de la forme

Le diamètre des nanofils a une importance déterminante sur leur comportement en électrochimie : plus le diamètre des fils est grand, plus l'interface silicium/électrolyte est petite. Or l'électrolyte se décompose naturellement à la surface du silicium, formant une couche de passivation qui piège du lithium au premier cycle. Des fils trop petits entraîneraient donc une perte de lithium importante, mais des fils trop gros ne seraient pas assez résistants face aux contraintes mécaniques du gonflement ; il faut donc trouver un compromis.

Pour faire varier le diamètre des fils, jouer sur la taille du catalyseur et la granulométrie du support de croissance sacrificiel nous a permis de synthétiser des fils de 9 à 90 nm de diamètre. Grâce à une collaboration avec Antoine Desrues, qui étudiait les nanoparticules de silicium de différentes tailles, nous avons ensuite comparé les différences de comportement électrochimique du silicium en fonction de sa taille et de sa forme. Pour la première fois, des nanofils et des nanoparticules ont pu être testés exactement dans les mêmes conditions, ce qui a été rendu possible par la croissance de nanofils en poudre, pouvant ainsi être formulés de manière identique aux nanoparticules.

Dans cette étude, nous avons montré la corrélation expérimentale entre le diamètre des nano-objets de silicium et la première perte de rendement faradique : plus les objets sont gros, meilleur est le rendement (*figure 2*). Nous montrons également que les nanofils ont un avantage de stabilité, probablement car leur surface développée est plus faible que les nanoparticules, mais aussi car l'entremêlement des fils contribuerait à améliorer l'intégrité de l'électrode [6].

Remplacer l'or par l'étain

Un catalyseur est nécessaire à la croissance des nanofils, et le plus utilisé est l'or. Le mécanisme de croissance (« vapeur liquide solide » [4]) a pour conséquence qu'une nanoparticule de catalyseur reste au bout de chaque fil à la fin de la croissance, laissant ainsi ce métal présent dans le matériau final. L'or est bien trop coûteux pour envisager une application industrielle. L'étain est beaucoup plus abordable et présente

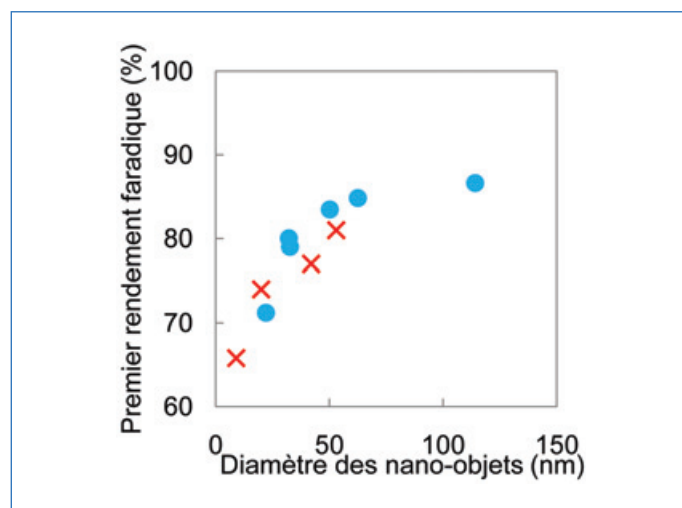


Figure 2 - Évolution du premier rendement faradique en fonction du diamètre des nano-objets. • nanoparticules, x nanofils [6].

l'avantage de pouvoir accueillir du lithium en formant un alliage, comme le silicium. Avec l'étain comme catalyseur, les nanofils sont plus tortueux (*figure 3b*). Leurs performances électrochimiques restent aussi bonnes qu'avec l'or, ce qui en fait un matériau de choix pour les prochaines anodes de batteries lithium-ion [7-8].

Des sandwichs nanofils de silicium/graphite

Seuls, les nanofils de silicium ne sont pas satisfaisants : ils forment des pelotes au sein desquelles l'accès des additifs conducteurs et de l'électrolyte est compliqué. Avec Saravanan Karupiah, postdoctorant au laboratoire, nous avons fait croître les nanofils sur une poudre de graphite. Ainsi, le composite atteint toujours sa capacité théorique, indiquant une bonne accessibilité du silicium. De plus, il est stabilisé par rapport au silicium seul, le rendement faradique du matériau est amélioré, et il montre de bonnes performances jusqu'à des vitesses de charge/décharge de 2C (soit 30 minutes pour une charge complète). Ajouter du graphite dans l'électrode diminue certes la capacité totale du matériau, mais cela ne pose pas problème car la cathode est limitante. À l'anode, il n'est pas utile d'ajouter plus de 50 % de silicium au graphite [2].

Dans ces composites, les nanofils sont intégrés entre les feuillets du graphite, comme pris en sandwich (*figure 3c*), ce qui leur confère une autre propriété particulièrement recherchée : le composite gonfle très peu pendant la lithiation. Nous avons mesuré un gonflement de 20 %, soit le plus faible

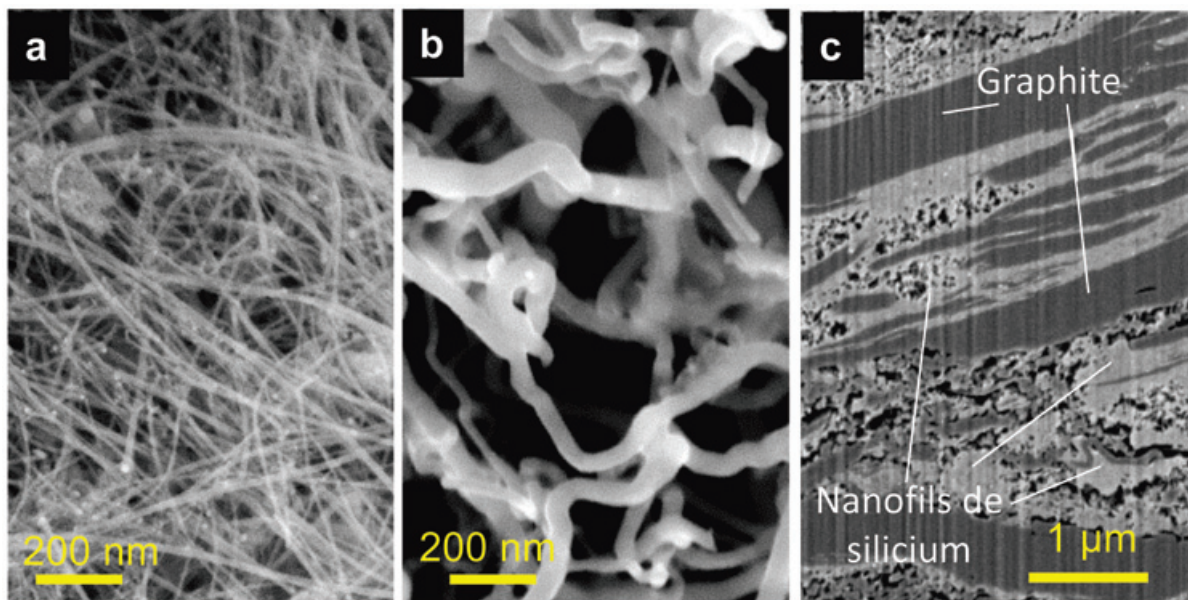


Figure 3 - Images de microscopie électronique des nanofils de silicium a) catalysés à l'or, b) catalysés à l'étain et c) vue en coupe des composites nanofils de silicium/graphite.

pour une anode contenant autant de silicium, à notre connaissance [9].

Les batteries à l'épreuve des grands instruments

Les interfaces sont déterminantes en électrochimie, mais leur caractérisation n'est pas triviale. Les grands instruments sont des outils puissants qui permettent d'étudier les systèmes électrochimiques *operando* [10]. Avec Sandrine Lyonard, nous avons souhaité comprendre comment l'architecture du composite influence les mécanismes de (dé)lithiation entre le silicium et le graphite, et nous avons monté une expérience de diffusion des rayons X. Il semblerait que l'architecture influence principalement les mécanismes électrochimiques lors des premiers cycles : nous préparons actuellement la publication de ces résultats avec Guilhem Paradol, doctorant avec Sandrine Lyonard.

Quel avenir pour les batteries ?

Le silicium est déjà présent dans certaines batteries commerciales sous forme d'oxyde, et les nanofils de silicium ont la cote : au moins deux entreprises les commercialisent pour le stockage d'énergie⁽¹⁾.

Le domaine des batteries est en pleine évolution : d'un côté, les premières gigafactories ouvrent leurs portes sur le territoire français ; de l'autre, les chercheurs continuent à développer les matériaux de demain. Après le lithium-ion, on parle aussi de tout-solide, de lithium-soufre ou de sodium-ion. Le silicium pourrait également trouver sa place dans ces technologies, comme en attestent de récents travaux sur le sujet [11-13].

⁽¹⁾ EnWires, start-up issue du SyMMES, et OneD Battery Sciences aux États-Unis.

[1] Decarbonising road transport - the role of vehicles, fuels and transport demand, *Transport and environment report 2021*, European Environment Agency, No 02/2022.

[2] C.-H. Yim, S. Niketic, N. Salem, O. Naboka, Y. Abu-Lebdeh, Towards improving the practical energy density of Li-ion batteries: optimization and evaluation of silicon:graphite composites in full cells, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *164*, p. A6294-A6302.

[3] J.W. Choi, D. Aurbach, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, *1*, p. 1-16.

[4] V. Schmidt, J.V. Wittermann, U. Goesele, Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, p. 361-388.

[5] P. Chenevier, P. Reiss, O. Burchak, Method for producing silicon nanowires, Brevet FR3022234, **2015**.

[6] C. Keller *et al.*, Effect of size and shape on electrochemical performance of nano-silicon-based lithium battery, *Nanomaterials*, **2021**, *11*, p. 307.

[7] C. Keller *et al.*, Easy diameter tuning of silicon nanowires with low-cost SnO₂-catalyzed growth for lithium-ion batteries, *Nanomaterials*, **2022**, *12*, p. 2601.

[8] C. Keller, S. Karrupiah *et al.*, Low-cost tin compounds as seeds for the growth of silicon nanowire-graphite composites used in high-performance lithium-ion battery anodes, *ACS Appl. Energy Mat.*, **2023**, *6*, p. 5249-58.

[9] S. Karupiah *et al.*, A scalable silicon nanowires-grown-on-graphite composite for high-energy lithium batteries, *ACS Nano*, **2020**, *14*, p. 12006-015.

[10] C.L. Berhaut *et al.*, Multiscale multiphase lithiation and delithiation mechanisms in a composite electrode unraveled by simultaneous *operando* small-angle and wide-angle X-ray scattering, *ACS Nano*, **2019**, *13*, p. 11538-551.

[11] X. Liang *et al.*, A new high-capacity and safe energy storage system: lithium-ion sulfur batteries, *Nanoscale*, **2019**, *11* p. 19140-157.

[12] Y. Xu *et al.*, Reversible Na-ion uptake in Si nanoparticles, *Adv. Energy Mater.*, **2016**, *6*, 1501436.

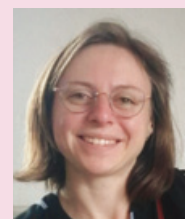
[13] M. Grandjean, M. Pichardo, Y. Biecher, C. Haon, P. Chenevier, Matching silicon-based anodes with sulfide-based solid-state electrolytes for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **2023**, *580*, 233386.

Caroline KELLER,

Chercheuse postdoctorante, LISE UMR 8235, CNRS, Sorbonne Université.

Caroline KELLER a reçu le Prix de thèse 2022 de l'interdivision SCF Énergie.

* caroline.keller@sorbonne-universite.fr



Compréhension des processus de vieillissement des batteries par analyses *operando*

Résumé Les batteries Li-ion font maintenant partie de notre quotidien et il convient de continuer de les améliorer pour les applications plus gourmandes en énergie telles que le développement de la mobilité électrique et le stockage de l'énergie. À ce titre, la description fine des processus réactionnels mis en jeu pendant le cyclage d'une batterie est cruciale, car elle permet de comprendre leur vieillissement afin de mettre en place des stratégies adéquates pour remédier à ce problème. Cependant, les analyses réalisées pendant le cyclage de la batterie, dites *operando*, à développer pour étudier les mécanismes réactionnels sont loin d'être simples. Elles reposent sur une méthodologie et une ingénierie bien spécifiques. Cet article montre les compromis à trouver pour permettre aux analyses de type *operando* d'extraire des informations clés en vue d'un développement optimal des batteries de demain.

Mots-clés Batteries, techniques de caractérisation, *operando*, grands instruments (synchrotron et neutron), électrochimie.

Abstract Understanding the batteries aging processes by *operando* studies

Li-ion batteries are now part of our day-to-day life, and we need to continue improving them for more demanding applications called by the developments of electric mobility and energy storage. Under this respect, a detailed description of the reaction processes occurring during cycling is crucial, as it should enable us to understand how batteries age and help to develop appropriate strategies to buffer this issue. However, the so-called *operando* analyses (carried out during battery cycling) required to investigate the reaction processes are far from trivial and rely on a very specific methodology. This article shows the compromises to be found to enable extracting from *operando* analyses key information allowing an optimal development of future batteries.

Keywords Batteries, advanced characterization techniques, *operando*, large-scale facilities (neutron and synchrotron sources), electrochemistry.

Les batteries de type Li-ion ont littéralement envahi notre quotidien puisqu'elles dominent le marché des systèmes de stockage de l'énergie électrochimique, et que l'on compte facilement *a minima* trois batteries par personne adulte (ordinateur portable, téléphone portable, objet (montre) connecté, etc.) [1]. L'avenir semble d'autant plus prometteur pour les batteries Li-ion si elles contribuent à l'effort mondial contre le réchauffement climatique en jouant un rôle clé pour le stockage des énergies dites renouvelables et l'avènement du véhicule électrique à grande échelle, surtout depuis la mise en place par l'Union européenne d'une interdiction des véhicules thermiques neufs à partir de 2035 [2].

Cependant, ces nouvelles applications demanderont des batteries toujours plus performantes et plus sûres, poussant les chercheurs vers diverses voies d'amélioration. Les recherches s'orientent soit vers des chimies innovantes alternatives [3], soit vers l'élucidation approfondie des processus réactionnels, en particulier des processus de vieillissement, dans l'espoir de trouver des solutions pour prolonger la vie des batteries déjà commercialisées [4]. En effet, depuis quelques années, on voit ces deux lignes de recherche être menées de front afin de répondre au mieux aux enjeux sociétaux. D'un côté, on voit apparaître des chimies différentes de la chimie Li-ion, dite conventionnelle, qui reposent soit sur des éléments plus abondants, par exemple le remplacement du lithium par du sodium, soit sur le remplacement de l'électrolyte liquide organique. Ce dernier est la cause principale des incendies et explosions de batteries car étant organique, il est instable à température élevée en milieu oxydant, ce qui pose de gros problèmes de sécurité par emballage thermique. Le remplacer, pour accroître la sécurité des batteries, reste une priorité

absolue et les recherches s'orientent de plus en plus vers des électrolytes dits solides ininflammables, susceptibles d'améliorer de manière drastique la sécurité des batteries futures [5]. Si les recherches du côté nouvelles chimies vont bon train, une alternative consiste donc à améliorer les batteries déjà commercialisées, en « décortiquant » par une mesure « *operando* » l'intégralité des processus réactionnels se déroulant pendant le cyclage responsable du vieillissement et de la perte de performances [6-8]. L'émergence de techniques de caractérisation de pointe, notamment grâce aux grands instruments que sont les sources synchrotron ou de neutrons, permet d'élucider précisément les processus de vieillissement par une approche multi-échelles (du nanomètre au centimètre) pendant le cyclage même de la batterie. Si ces nouvelles techniques de caractérisation sont prometteuses, le fait de les réaliser en mode *operando* est un avantage incontestable mais est loin d'être trivial [9]. En effet, deux contraintes majeures se posent : la première est imposée par l'outil de caractérisation en tant que tel, qui nécessite l'adaptation de la cellule électrochimique ; la deuxième découle de cette adaptation elle-même. Cette problématique va être explicitée au travers de divers exemples impliquant différents prototypes de batteries.

Augmenter la densité énergétique d'une batterie

Avant de se focaliser sur l'analyse fine des processus réactionnels, il convient de définir les verrous scientifiques, notamment lors de l'utilisation de nouveaux systèmes de stockage. L'un des objectifs, comme nous l'avons vu dans l'introduction, est d'améliorer la densité énergétique des batteries, dont un

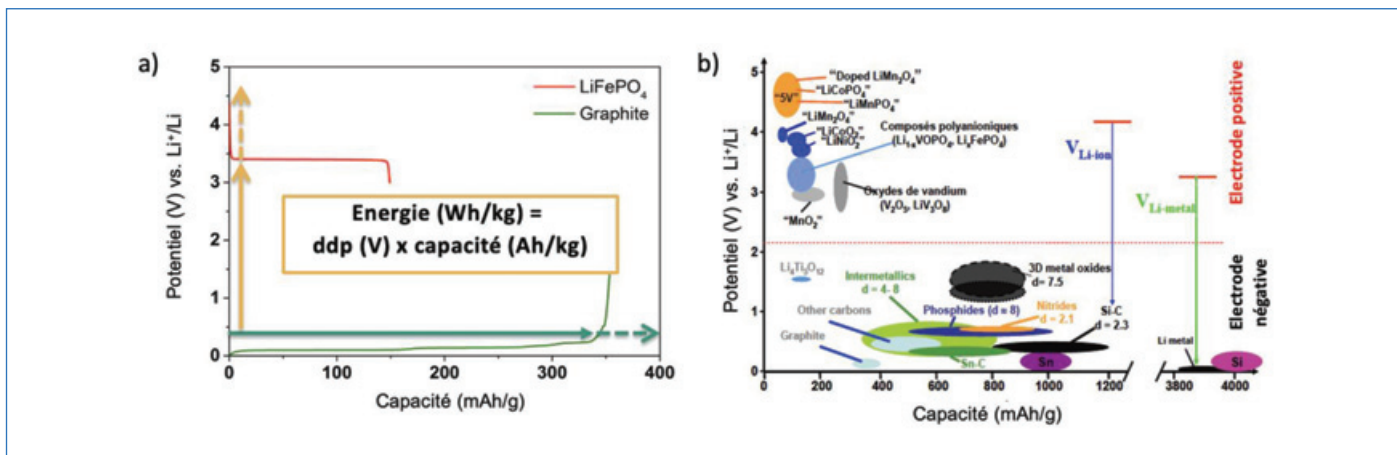


Figure 1 - a) Diagramme de fonctionnement d'une batterie Li-ion classique, utilisant une électrode négative en graphite, une électrode positive en oxyde de cobalt lithié et un électrolyte liquide de type organique. b) Diagramme potentiel électrochimique (vs. Li^+/Li) vs. capacité spécifique (mAh/g) de candidats potentiels comme matériau d'électrode positif ou négatif.

diagramme de fonctionnement de principe est présenté en *figure 1a*. Pour ce faire, il faut changer les matériaux actifs qui sont déjà commercialisés. En effet, la densité d'énergie est le produit de la capacité spécifique de l'électrode limitante par la différence de potentiel des deux électrodes. Il s'agirait donc de remplacer le graphite à l'électrode négative, et un oxyde de métaux de transition lithié (type LiCoO_2 ou $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) à l'électrode positive.

Comme on peut le voir sur la *figure 1b*, il y a de nombreux candidats pour remplacer les matériaux existants, mais une fois encore, le remplacement d'un matériau actif par un autre n'est pas simple. Prenons l'exemple du graphite : il peut être remplacé par des matériaux qui forment des alliages avec le lithium, notamment le silicium, l'étain, l'antimoine, etc. [10]. Certains éléments d'alliage peuvent réagir avec plusieurs ions Li, ce qui permettrait par exemple de passer d'une capacité spécifique de l'ordre de 372 mAh/g pour le graphite à plus de 3 850 mAh/g pour l'alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Si un tel gain en capacité permettrait en principe de répondre à l'objectif, il s'accompagne dans cet exemple d'un changement volumique de la maille initiale de l'ordre de 300 %, source de fortes contraintes mécaniques détritantes pour les cyclages sur le long terme, et donc pour la durée de vie de la batterie.

L'objectif est donc d'utiliser des techniques de caractérisation qui vont permettre de lever les verrous scientifiques. Dans le cas présent, comprendre le processus de gonflement de l'alliage pendant le cyclage peut permettre d'améliorer l'ingénierie de ces matériaux d'alliages si prometteurs.

La tomographie de rayons X pour suivre le gonflement des alliages pendant le cyclage

Cette technique d'imagerie des rayons X permet de sonder en 3D l'intégralité d'une batterie, et grâce au contraste d'absorption de pouvoir différencier la chimie qui est mise en jeu localement en se basant sur un changement de densité. L'analyse est multi-échelles, du nanomètre jusqu'à quelques centimètres, selon la résolution adoptée pour la sonde.

Dans notre exemple, nous avons suivi le mécanisme de lithiation et de délithiation de l'antimoine Sb, qui permet de former avec Li l'alliage Li_3Sb . Les analyses *operando* par tomographie des rayons X nous permettent de comprendre si le gonflement est homogène en 3D, et si des faiblesses peuvent apparaître, comme par exemple des fracturations des particules pendant le cyclage. La contrainte première sur ce genre

d'analyse est de maximiser le signal de l'élément à analyser au sein de la batterie et donc de supprimer tout autre élément, non fonctionnel électrochimiquement, qui pourrait absorber les rayons X et donc amoindrir le signal. En effet, l'absorption est fonction du nombre atomique Z des éléments : plus celui-ci est élevé, plus l'absorption sera importante. Comme dans notre exemple, la batterie n'est pas commerciale, car il s'agit de l'analyse de nouveaux matériaux, son enveloppe (« casing ») n'est pas en métal mais en plastique (densité beaucoup plus faible) afin de maximiser le signal de l'électrode (*figure 2a*). De la même manière, normalement, une batterie de type pile bouton de laboratoire possède un diamètre de l'ordre de 12 à 16 mm ; ce diamètre est trop important et diminue le signal d'analyse et de ce fait, le diamètre de la batterie a été réduit à 3 mm. Finalement, comme le matériau choisi pour l'électrode négative est à base d'antimoine, donc avec un numéro atomique et une densité élevés, ce matériau d'électrode a été dilué dans du noir de carbone et un polymère pour garantir que chaque particule d'antimoine soit suffisamment éloignée de ses voisins.

Cet exemple montre clairement la problématique des analyses *operando* et le compromis à faire entre la conception de la batterie, les contraintes de la ligne de lumière et l'électrochimie de la cellule.

Lors du cyclage de la batterie et grâce au contraste d'absorption offert par la tomographie X, on peut non seulement suivre l'évolution du changement de la taille de la particule pendant le processus d'alliage (de Sb à Li_3Sb), mais aussi le changement de densité lié à la réaction de Sb avec Li (*figure 2b*), la couleur rouge correspondant à des densités élevées ($\rho > 6$), la couleur jaune à des densités intermédiaires (ρ compris entre 3 et 6), et la couleur bleue à des densités très faibles ($\rho < 2$). Pendant les premières heures de la lithiation, les changements volumiques sont à peine perceptibles (image 1, *figure 2b*), les particules sont rouges (très denses) et leur surface tend vers la couleur jaune, signature d'un oxyde natif. Vers la fin de la lithiation (image 2, *figure 2b*), on peut clairement voir que la densité de la particule a diminué, signe que les particules d'antimoine forment un alliage avec le lithium, et les premières fractures, causées par le changement volumique, apparaissent. Sur la dernière image en fin de lithiation (image 3, *figure 2b*), toutes les particules ont une densité plus faible que celle du départ, indiquant la conversion entière de Sb en Li_3Sb . De nombreuses fractures apparaissent sur les particules indiquant que le changement volumique de l'ordre

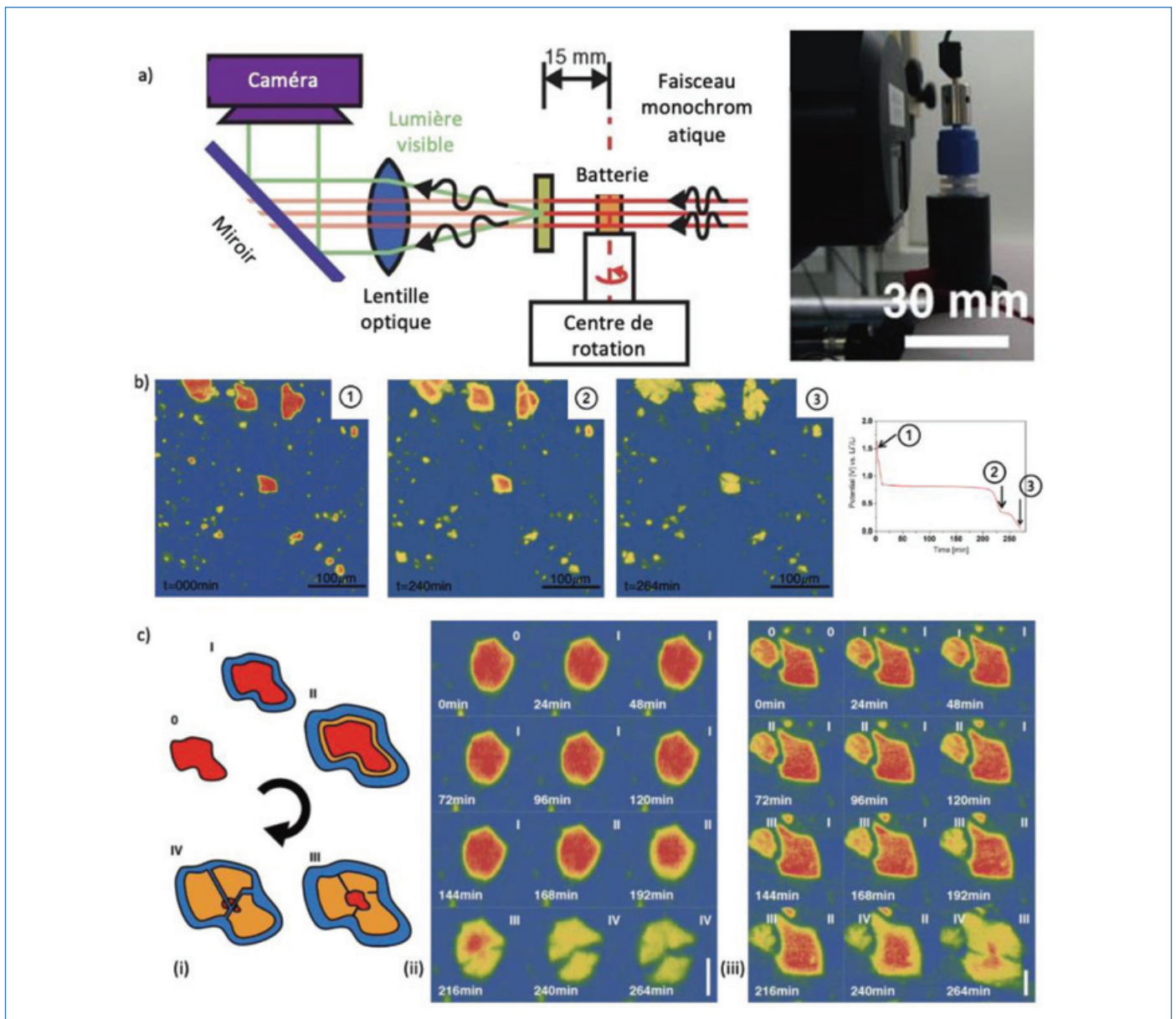


Figure 2 - a) Image montrant la conception de la cellule sur la ligne de lumière de tomographie des rayons X (résolution de l'ordre de $1 \mu\text{m}$). b) Premier cycle de charge de la batterie sous le faisceau montrant les changements de volume et de densité des particules d'antimoine au fur et à mesure de la lithiation. c) Analyse fine de plusieurs particules en fonction de leur taille, montrant le phénomène de lithiation type « cœur-coquille » : (i) comportement des particules ayant un diamètre inférieur à $20 \mu\text{m}$; (ii) comportement des particules ayant un diamètre supérieur à $30 \mu\text{m}$. (Figure adaptée de [11]).

de 300 % n'est pas anodin et crée de nombreuses contraintes mécaniques qui conduisent au vieillissement prématuré de la batterie. De manière logique, la lithiation procède par un mécanisme de type « cœur-coquille », à savoir le Li commence à réagir avec la surface de la particule (donc commence par la lithiation de l'oxyde), puis le Li se propage de plus en plus vers le cœur de la particule, comme on peut le voir sur le schéma (i) de la figure 2c.

Si la tomographie des rayons X permet de suivre, en mode *operando*, le mécanisme de formation de l'alliage et aussi l'impact du changement volumique créant des contraintes mécaniques, cette approche permet aussi de communiquer des informations cruciales sur la taille de particules à utiliser pour améliorer les propriétés en cyclage. En effet, comme on peut le voir sur la figure 2b (ii et iii), les particules de diamètre inférieur à $20 \mu\text{m}$ réagissent avec un mécanisme « cœur-coquille » et fracturent au maximum de la lithiation avec le cœur de la particule ayant réagi en intégralité ; ce qui n'est pas le cas des particules avec un diamètre supérieur à $30 \mu\text{m}$, dont

le cœur reste intact. Ce comportement peut poser problème, car à cause des fractures mécaniques de la particule active, celle-ci risque de se retrouver déconnectée du réseau de percolation électronique, ceci engendrant des pertes de capacité spécifique.

L'analyse *operando* du cyclage des matériaux alliages sous faisceau de tomographie X a donc permis de déterminer l'impact du changement d'une électrode conventionnelle par une électrode type alliage et de guider les recherches vers l'importance de l'ingénierie d'électrode, et en particulier la taille des particules à développer, un sujet encore plus important pour les batteries tout-solide [12].

Diffraction des neutrons sur des cellules pseudo commerciales

Chaque analyse *operando* repose sur un principe scientifique différent, et donc la méthodologie qui en découle doit s'adapter également à de nouvelles contraintes. Les neutrons

[7], à la différence des rayons X, développent une interaction faible avec la matière, ce qui signifie que pour avoir un rapport signal sur bruit correct, il faut une grande quantité de matériaux à sonder, ce qui est généralement incompatible avec une belle signature électrochimique. En effet, si une électrode se retrouve être très fortement concentrée (grammée), les chemins de percolation ioniques et électroniques ne sont plus optimisés, rendant le cyclage beaucoup plus difficile et peu réaliste par rapport à une batterie commerciale [13]. Il faut donc que la conception de la cellule électrochimique tienne compte de cette restriction. Une question qui peut se poser légitimement est : pourquoi avons-nous besoin des mesures de diffraction aux neutrons ? Tout simplement parce que le neutron interagit avec le noyau des atomes, contrairement aux rayons X qui sont sensibles au nuage électronique de l'atome. En d'autres termes, on se réfère à la section efficace de diffusion des éléments donnant lieu à la longueur de diffusion. La section efficace neutronique d'un noyau caractérise la probabilité qu'un neutron d'interagir avec ce noyau. Ainsi, le lithium est plus « visible » en diffraction des neutrons qu'en diffraction des rayons X, de même pour l'hydrogène qui est plus facilement différencié de son isotope le deutérium, en raison de leur différente longueur de diffusion [14].

Dans la recherche sur les batteries Li-ion, les neutrons peuvent donc fournir des informations précieuses. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux futures générations de batteries qui pourraient utiliser des matériaux d'électrodes positives dits à haut potentiel, la génération des matériaux 5 V et parmi eux, le matériau spinelle de type $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Ce matériau (appelé LMNO dans ce qui suit), bien que prometteur, a une fenêtre de potentiel électrochimique comprise entre 3,5 V vs. Li^+/Li et 4,9 V vs. Li^+/Li , ce qui est malheureusement en dehors de la fenêtre de stabilité de la plupart des électrolytes liquides/organiques qui commencent à se décomposer entre 4,2 V et 4,3 V vs. Li^+/Li [15].

Ces réactions de décomposition d'électrolytes engendrent de nombreux problèmes qui endommagent les matériaux actifs (à l'électrode positive mais aussi à l'électrode négative), réduisent la durée de vie de la batterie et conduisent à des relargages de gaz, au sein de la batterie, lesquels peuvent conduire à des problèmes de sécurité. Il convient donc d'étudier l'étendue des dommages subis par les matériaux d'électrodes en étant le plus proche possible d'un système commercial pour répliquer au mieux les mécanismes de dégradation. Pour ce faire, nous avons étudié une cellule dite complète (spinelle vs. graphite) grâce à une analyse *operando* par diffraction neutronique, nous permettant ainsi de suivre le taux de Li au sein de la batterie et de voir si les matériaux actifs subissent des dégradations structurales au cours du premier cycle, mais aussi sur le centième [16]. Le problème ici, c'est que dans une cellule complète, il y a beaucoup d'éléments et que chacun d'entre eux va diffracter, ce qui représente beaucoup de phases à analyser et rend beaucoup plus complexe l'analyse fine, et aussi qu'il y a beaucoup d'hydrogène venant de l'électrolyte, du liant et du séparateur, ce qui va bruyamment le diffractogramme, car l'hydrogène est un élément très visible aux neutrons ; *a contrario* son isotope, le deutérium, est indétectable.

Pour pallier ces nombreux problèmes, nous avons complètement repensé le design de la cellule de façon à alléger le nombre de phases en présence (figure 3a). Ainsi, l'enveloppe externe de la batterie (« casing ») et les collecteurs de courant

sont du même métal, l'électrolyte a été deutéré pour enlever un maximum d'hydrogène, le taux de liant a été considérablement réduit, et enfin le séparateur a lui-même été adapté en vue de réduire une fois encore la présence d'hydrogène dans le faisceau. Ce faisant et comme on peut le voir sur la figure 3b, le signal de la cellule que nous avons optimisée est nettement amélioré par rapport à un système commercial classique, permettant une analyse plus fine des diffractogrammes de neutrons [16].

Comme on peut le voir sur la figure 3c, pendant l'analyse *operando*, on peut suivre simultanément l'oxydation du matériau spinelle avec les différents changements de phases qui correspondent à un changement du potentiel électrochimique, avec l'oxydation de Ni^{2+} en Ni^{4+} (déterminée par des analyses complémentaires en spectroscopie d'absorption des rayons X) et la lithiation du graphite (de C_6 à LiC_6 en passant par LiC_{12}) utilisé ici comme contre électrode. À la fin du premier cycle, l'analyse de type Rietveld révèle 7 % de Li en moins au sein de l'électrode spinelle sans avoir subi de dommage structurel. Cette dernière information clé nous indique que si le dommage n'est pas structurel, alors ces 7 % de Li ont été perdus en raison des décompositions de l'électrolyte (perte en Li identifiée par spectroscopie de masse), un phénomène bien connu dans la littérature pour les électrodes positives à haut potentiel. Au centième cycle (figure 3d), le phénomène observé au premier cycle s'est amplifié car il est maintenant impossible de former du LiC_6 tant il manque de Li au sein de la cellule, ce qui se voit également sur les capacités obtenues en cyclage, puisque la moitié a été perdue en cent cycles ou au cours d'un cyclage rapide [17].

Une fois encore, cette étude montre la puissance des analyses *operando* qui permettent de suivre l'évolution du taux de lithium au sein de l'électrode positive et négative, mais aussi de comprendre les phénomènes de dégradation et à quel potentiel ceux-ci interviennent pendant le cyclage. Ici, nous avons montré la difficulté de mettre en place de telles études car il faut repenser l'intégralité du design de la cellule électrochimique en fonction des contraintes imposées.

Bien que les approches *operando* soient des techniques très puissantes, il reste un certain nombre de contraintes à surmonter, par des voies à ce jour encore débattues.

Quelles sont les contraintes des techniques *operando* ?

Une des problématiques récurrentes quand on parle des techniques *operando* est l'impact du faisceau sur les données recueillies [18-19]. En effet, très souvent lors de l'acquisition des données, il n'est pas rare de voir des processus électrochimiques modifiés par le faisceau, alors que la réponse électrochimique globale obtenue par la cellule est celle attendue. Si on réalise une cartographie, on se rend assez facilement compte que la zone sous illumination a été comme « freinée », comme si le processus électrochimique n'avait pas encore eu lieu ou n'était pas encore finalisé, ou pire encore s'il réagissait de manière opposée (réduction d'un métal de transition alors que l'oxydation de celui-ci est en cours). Ce processus d'impact du faisceau (« beam damage ») est encore à ce jour mal compris, et des études sont nécessaires pour mieux le décrire et le limiter au maximum, car si le processus électrochimique est détérioré par le faisceau, l'interprétation donnée peut être faussée.

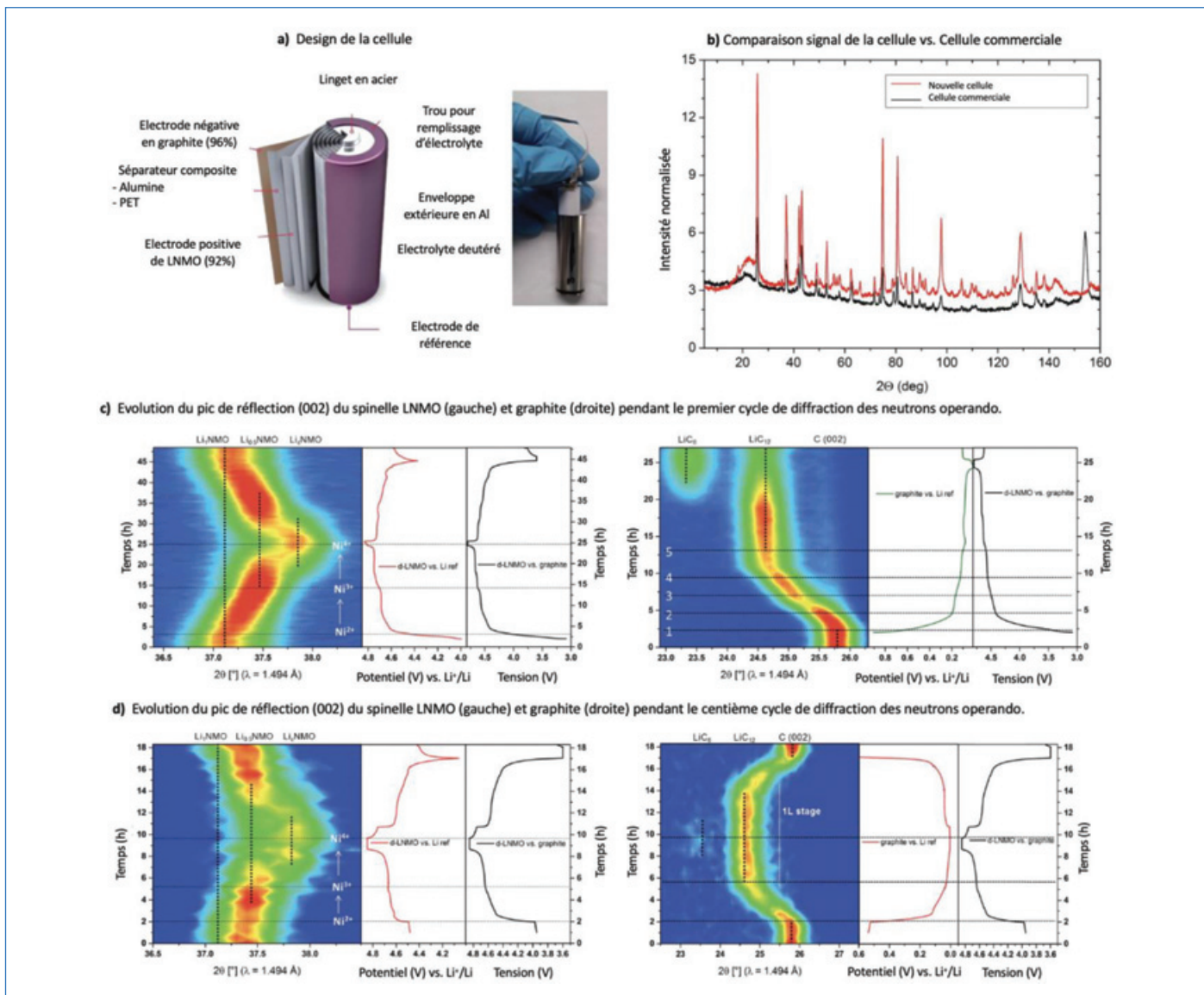


Figure 3 - a) Design de la cellule optimisée pour la diffraction des neutrons. b) Comparaison des diffractogrammes des neutrons obtenus avec le design de la cellule et un design commercial. c) Représentation de type contour plot pour suivre l'évolution du pic de Bragg (002) du spinelle $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) et du graphite pendant le premier cycle corrélé à la signature électrochimique. d) Même présentation mais après cent cycles. (Figure adaptée de [16]).

Le deuxième aspect dont il faut avoir pleinement conscience est la grande quantité de données de caractérisation générées par diverses techniques à différentes échelles, devant être corrélées aux informations électrochimiques collectées au cours du fonctionnement des cellules. Il n'est pas rare pendant une expérience de type *operando*, surtout sur des données de type tomographie, de générer plusieurs téraoctets de données et donc les approches conventionnelles (un spectre à la fois) pour traiter ces données ne fonctionnent plus [20]. Il en est de même pour les techniques plus classiques comme la diffraction des rayons X au synchrotron, où il est commun de collecter plus de 200 000 diffractogrammes pour une expérience *operando*. Il faut donc développer des algorithmes spécifiques, comme par exemple des routines en langage Python ou autre pour dégrossir les données. Enfin, une autre question récurrente dans le domaine des analyses *operando* est la portée des analyses et des conclusions que l'on en tire. En effet, nous avons vu que bien souvent, nous devons adapter la cellule aux contraintes de la technique pour améliorer le signal à collecter. Cependant, ces changements interrogent par rapport à une cellule commerciale : peut-on vraiment extrapoler les données acquises

pendant un cycle *operando* à une vraie batterie ? [21]. La réponse à cette question n'est pas triviale. Il faut se rappeler au moment du design de la batterie que les caractéristiques électrochimiques doivent être les plus fidèles possible par rapport à celles obtenues en cellule prototype, et que des protocoles doivent être mis en place pour faciliter les comparaisons entre laboratoires et vis-à-vis des batteries commerciales.

Mais alors, comment faire des mesures *operando* ?

La patience est le maître-mot quand il s'agit de mener à bien des mesures de type *operando*. En effet, comme démontré tout au long de cet article, ces mesures ne sont pas triviales et le développement d'une cellule électrochimique spécifique répondant aux critères exigeants des lignes de lumière ou des équipements de laboratoire peut prendre plusieurs longs mois, voire une année. Ce temps de développement est normal, tout comme les échecs qui auront lieu les premiers mois des expériences *operando* (cellule peu étanche, signature électrochimique de qualité médiocre, données des expériences peu fiables, etc.). La persévérance permet donc

de mener à bien des expériences de type *operando* et d'obtenir des données pouvant servir à améliorer les batteries sur le long terme, que celles-ci soient déjà commerciales, en cours de développement ou à l'échelle de prototype de laboratoire. Bien évidemment, des études peuvent être menées directement sur des batteries commerciales, celles-ci ayant des performances électrochimiques optimisées. En revanche, ces batteries manquent de flexibilité pour s'adapter aux critères de la technique de caractérisation.

Quels défis attendent les techniques *operando* ?

L'analyse poussée des batteries Li-ion *operando* au moyen de techniques de pointe est devenue un aspect incontournable de la recherche tant ces analyses apportent des informations précieuses pour comprendre puis tenter de surmonter les limitations de ces batteries. Cependant, ces approches ne sont pas simples à mettre en place. Pour que ces études aient du sens et puissent apporter des réponses pertinentes sur les processus réactionnels mis en jeu, il s'agit de maîtriser une complexité accrue de conception des cellules tout en conservant la réponse électrochimique attendue. De nombreux autres défis attendent ces analyses *operando*, notamment l'avènement des nouvelles technologies telles que les batteries tout-solide dont les interfaces dites cachées (« buried interface ») représentent un défi de taille tant elles sont difficiles d'accès, mais aussi le recours aux lignes de lumière synchrotron de dernière génération (telles que développées à l'ESRF à Grenoble). Ces dernières permettent de collecter des données encore plus résolues en temps et en espace, donc génèrent des volumes de données à traiter encore plus grands. En contrepartie, ces puissants moyens d'analyse seront des atouts pour élucider les problèmes inédits que ne manqueront pas de soulever les développements futurs de la chimie des batteries.

L'auteure remercie toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près au développement de techniques operando pour la caractérisation des batteries.

- [1] M. Winter, B. Barnett, K. Xu, Before Li-ion batteries, *Chem. Rev.*, **2018**, 118(23), p. 11433-456.
 [2] J. Deng *et al.*, Electric vehicles batteries: requirements and challenges, *Joule*, **2020**, 4(3), p. 511-515.
 [3] K. Kubota *et al.*, Towards K-ion and Na-ion batteries as "beyond Li-ion", *Chem. Rec.*, **2018**, 18(4), p. 459-479.
 [4] H. Li, S. Guo, H. Zhou, In-situ/operando characterization techniques in lithium-ion batteries and beyond, *J. Energy Chem.*, **2021**, 59, p. 191-211.
 [5] J. Janek, W.G. Zeier, Challenges in speeding up solid-state battery development, *Nat. Energy*, **2023**, 8(3), p. 230-240.

- [6] A.P. Black *et al.*, Synchrotron radiation based operando characterization of battery materials, *Chem. Sci.*, **2023**, 14(7), p. 1641-65.
 [7] H. Wang *et al.*, In operando neutron scattering multiple-scale studies of lithium-ion batteries, *Small*, **2022**, 18(19), p. 2107491.
 [8] M. Teusner, J. Mata, N. Sharma, Small angle neutron scattering and its application in battery systems, *Curr. Opin. Electrochem.*, **2022**, 34, p. 100990.
 [9] J. Maibach *et al.*, Toward operando characterization of interphases in batteries, *ACS Mater. Lett.*, **2023**, 5(9), p. 2431-44.
 [10] M.T. McDowell *et al.*, Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.*, **2013**, 25(36), p. 4966-85.
 [11] C. Villevieille *et al.*, Influence of conversion material morphology on electrochemistry studied with operando X-ray tomography and diffraction, *Adv. Mater.*, **2015**, 27(10), p. 1676-81.
 [12] L.R. Mangani, C. Villevieille, Mechanical vs. chemical stability of sulphide-based solid-state batteries. Which one is the biggest challenge to tackle? Overview of solid-state batteries and hybrid solid state batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(20), p. 10150-167.
 [13] M. Bianchini *et al.*, A new null matrix electrochemical cell for Rietveld refinements of in-situ or operando neutron powder diffraction data, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, 160(11), p. A2176-83.
 [14] L. Boulet-Roblin *et al.*, Operando neutron powder diffraction using cylindrical cell design: the case of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ vs graphite, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120(31), p. 17268-273.
 [15] M. He *et al.*, Effects of solvent, lithium salt, and temperature on stability of carbonate-based electrolytes for 5.0 V LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, 163(2), p. A83-A89.
 [16] L. Boulet-Roblin *et al.*, Crystal structure evolution via operando neutron diffraction during long-term cycling of a customized 5 V full Li-ion cylindrical cell LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ vs. Graphite, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(48), p. 25574-582.
 [17] D. Sheptyakov *et al.*, Stroboscopic neutron diffraction applied to fast time-resolved operando studies on Li-ion batteries (d-LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ vs. graphite). *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, p. 1288-97.
 [18] T. Jousseume *et al.*, How beam damage can skew synchrotron operando studies of batteries, *ACS Energy Lett.*, **2023**, 8(8), p. 3323-29.
 [19] C. Arble *et al.*, Radiation damage of liquid electrolyte during focused X-ray beam photoelectron spectroscopy, *Surf. Sci.*, **2020**, 697, 121608.
 [20] D. Atkins *et al.*, Accelerating battery characterization using neutron and synchrotron techniques: toward a multi-modal and multi-scale standardized experimental workflow, *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 12(17), 2102694.
 [21] L. Blondeau *et al.*, Are operando measurements of rechargeable batteries always reliable? An example of beam effect with a Mg battery, *Anal. Chem.*, **2022**, 94(27), p. 9683-89.

Claire VILLEVIEILLE,

Directrice de recherche au CNRS, Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, Grenoble.



Claire VILLEVIEILLE a reçu le Prix Chercheur confirmé 2022 de l'interdivision SCF Énergie.

* Claire.villevieille@grenoble-inp.fr



Société Chimique de France
**INTERDIVISION
 ENERGIE**

Journée de l'interdivision Énergie
25 octobre 2023

CEA Marcoule (Auditorium de l'ICSM)

Au programme : Catalyse hétérogène, synthèse d'ammoniac, électrocatalyse moléculaire, métallo-enzymes, caractérisation *operando* de catalyseurs pour piles à combustible, énergie circulaire...

Les prix de l'interdivision 2023 seront remis lors de cette journée.

Inscrivez-vous vite auprès des organisateurs !

• michael.carboni@cea.fr ; frederic.jaouen@umontpellier.fr ; philippe.moisy@cea.fr

Utilisation de la biomasse et de déchets industriels pour la préparation de matériaux fonctionnels à base de terpyridines

Résumé Les ligands de la famille des terpyridines, et notamment les dérivés de la 2,2':6',2''-terpyridine, sont très largement utilisés en chimie de coordination pour préparer des complexes métalliques, particulièrement avec les métaux de transition. Les molécules ainsi préparées trouvent de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que la catalyse, la chimie médicinale ou bien les matériaux fonctionnels. Dans une optique de développement durable et en accord avec les principes de la chimie verte, certaines de ces terpyridines peuvent être synthétisées à partir de réactifs issus de la biomasse ou bien en utilisant des déchets industriels.

Mots-clés Ligands, oligopyridine, chimie verte, biomasse, alumine.

Abstract Use of biomass and industrial waste for the preparation of functional materials based on terpyridines
Terpyridine ligands (especially 2,2':6',2''-terpyridine derivatives) are widely used in coordination chemistry, especially to prepare complexes of transition metals. The so-obtained molecules find applications in many fields including catalysis, medicinal chemistry or functional materials. According to green chemistry principles, some of these terpyridines can be prepared from biomass-derived reagents or using industrial wastes.

Keywords Ligands, oligopyridine, green chemistry, biomass, alumina.

Les molécules de la famille des terpyridines, et notamment les dérivés de la 2,2':6',2''-terpyridine, sont connues depuis les années 1930 [1] (figure 1). Ce sont des ligands qui forment des complexes particulièrement stables avec de nombreux métaux du fait de l'effet chélate. Ainsi, les terpyridines sont très utilisées en chimie de coordination.

En variant les substituants sur le(s) ligand(s) et la nature du métal, une quasi-infinité de possibilités est offerte au chimiste pour préparer une multitude de complexes. Ces derniers trouvent des applications dans des domaines aussi variés que la catalyse, la chimie médicinale ou bien les matériaux fonctionnels pour ne citer que quelques exemples [2-3].

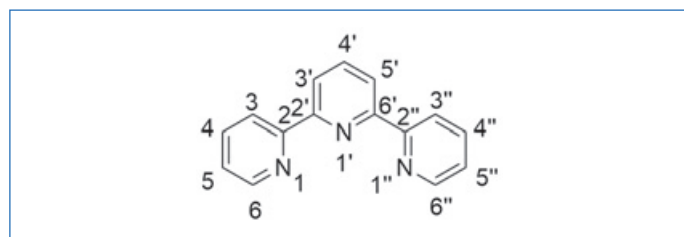


Figure 1 - Structure et numérotation des dérivés de la 2,2':6',2''-terpyridine.

De la biomasse à des matériaux pour le solaire photovoltaïque

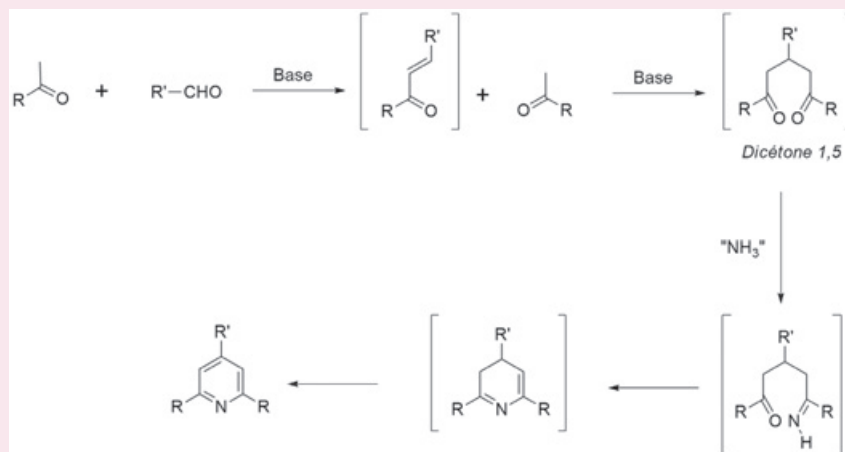
Synthèse de terpyridines à partir de réactifs biosourcés

La plupart des préparations des terpyridines fonctionnalisées en position 4' [4] reposent sur la méthode de Kröhnke [5] (voir encadré 1). Celle-ci consiste en la réaction entre un aldéhyde et deux équivalents d'un dérivé acétylpyridine en milieu basique et en présence d'une source d'ammoniac (figure 2).

Encadré 1

La réaction de Kröhnke

C'est une réaction classique pour la formation de pyridines diversement substituées. Elle est basée sur la cyclisation d'une dicétone 1,5 en présence d'une source d'ammoniac (ammoniaque, acétate d'ammonium) via différents intermédiaires azotés et une oxydation à l'air. La dicétone 1,5 est elle-même obtenue en deux étapes par réaction d'aldolisation entre une méthyl cétone et un aldéhyde (en présence d'une base) suivie d'une réaction d'addition de Michael :



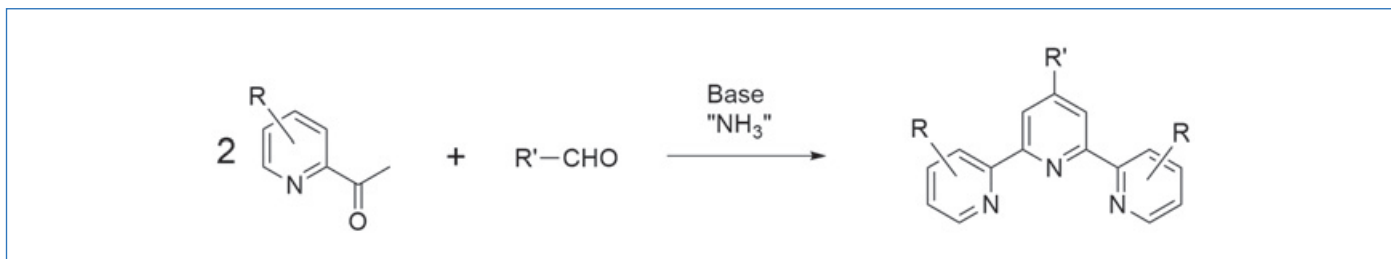


Figure 2 - Méthode de Kröhnke pour l'accès à des terpyridines diversement substituées.

Or, de nombreux aldéhydes peuvent être obtenus par transformation de la biomasse. C'est le cas notamment des dérivés du furfural. Ces derniers peuvent être extraits de nombreux coproduits de l'agriculture tels que la bagasse de canne à sucre, les rafles de maïs ou bien la paille [6]. Ainsi, en faisant réagir le furfural avec la 2-acétyl-4-carbéthoxyypyridine (elle-même préparée à partir de la 4-carbéthoxyypyridine), la terpyridine **1** peut être facilement obtenue. Le cycle furane présent en position 4' est alors utilisé comme précurseur d'une fonction acide carboxylique. En effet, l'oxydation en milieu basique aqueux en présence de permanganate de potassium permet de dégrader le cycle furanique et, après traitement, la 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine (**2**) est obtenue (figure 3).

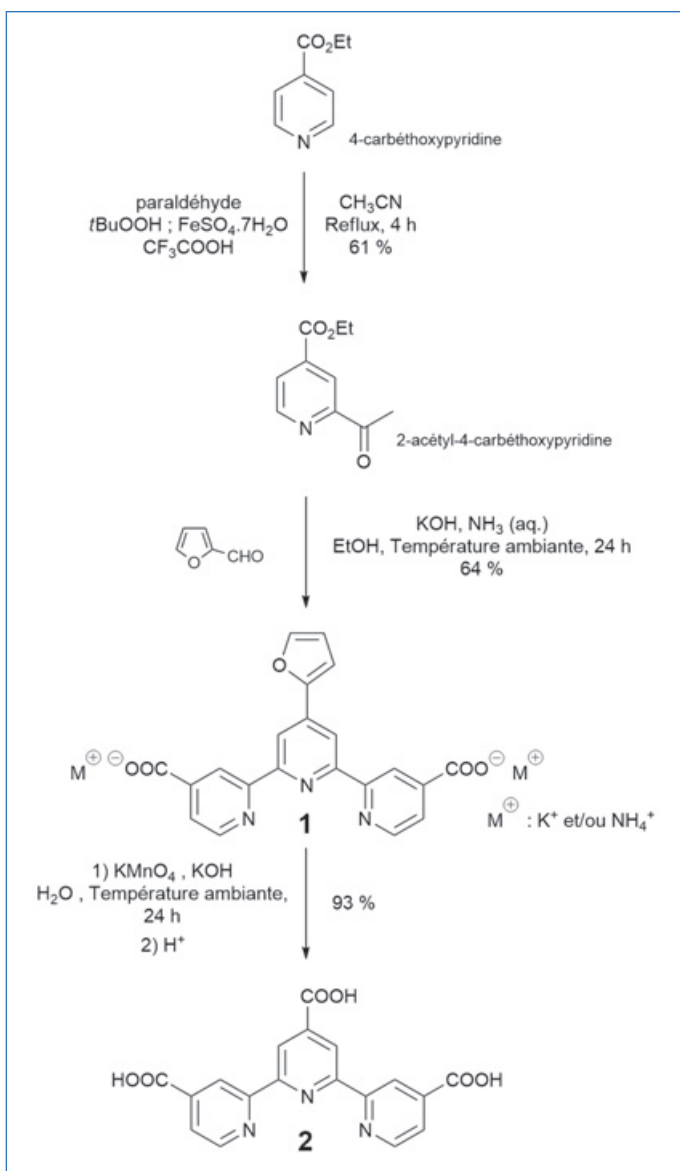


Figure 3 - Voie « furane » d'accès à la 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine.

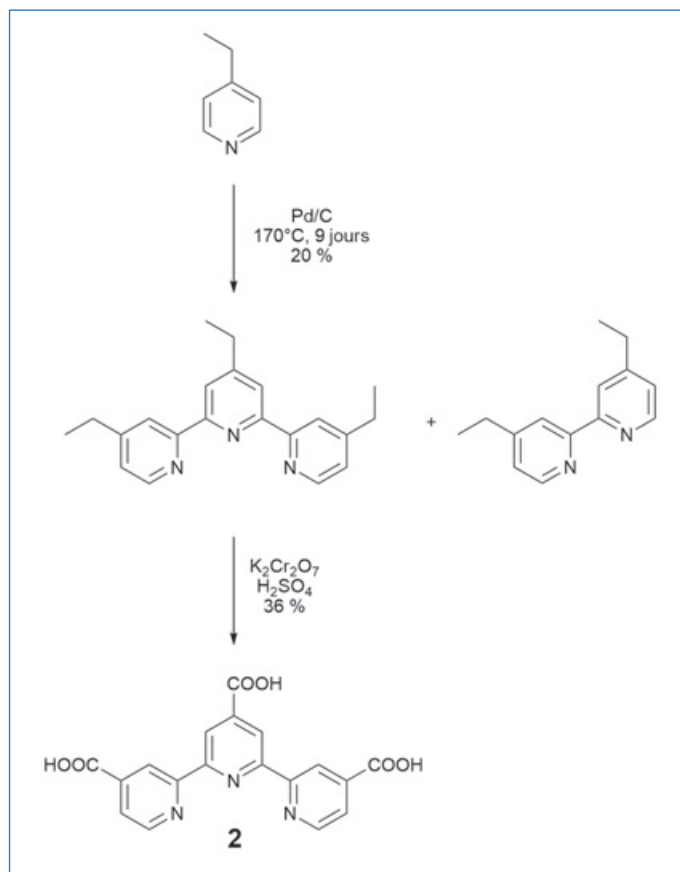


Figure 4 - Voie d'accès originelle à la 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine.

Cette voie « furane » d'accès à la terpyridine **2**, décrite en 2011 [7], présente un certain nombre d'avantages d'un point de vue environnemental lorsqu'elle est comparée à la voie de synthèse originelle décrite à la fin des années 1990 [8] (figure 4).

Tout d'abord, le rendement global est multiplié par environ 5 (36 vs 7). Mais surtout, le E_{factor} a été divisé par environ 3 (voir tableau). Pour simplifier, cela signifie que cette nouvelle voie de synthèse génère, à quantité égale de substance produite, trois fois moins de déchets que la méthode de synthèse initiale et l'économie d'atomes est supérieure (voir encadré 2). En outre, elle permet de se passer de sels de chrome(VI) cancérigènes et est techniquement plus simple à mettre en œuvre. De plus, et même si la consommation d'énergie n'a pas été mesurée précisément, il ne fait guère de doutes que les conditions opératoires de cette nouvelle méthode (une étape de 4 heures au reflux de l'acétonitrile, puis deux étapes de 24 heures à température ambiante) sont moins énergivores que celles de la méthode originelle, qui nécessite un chauffage à 170 °C pendant neuf jours lors de sa première étape. Ces trois derniers points (entre autres) sont reflétés dans le paramètre « EcoScale » [9] qui est de 19,1 vs 3,61 (voir tableau).

Tableau - Comparaison des paramètres environnementaux des deux voies de synthèse du ligand 2.

	Voie « furane »	Voie originelle
Rendement global (%)	36	7
E factor (g.g ⁻¹)	106	336
Économie d'atomes (%)	15,0	8,2
EcoScale	19,1	3,6

Encadré 2

Quelques paramètres d'évaluation en chimie verte

E_{factor} : paramètre calculé en faisant le rapport entre la masse des déchets générés au cours de la synthèse et la masse de substance obtenue. Tout ce qui est utilisé au cours du procédé est pris en compte (réactifs, solvants pour la synthèse et l'extraction, phases stationnaires, etc.). Par exemple, un *E_{factor}* de 100 signifie que la préparation d'un gramme de substance génère cent grammes de déchets.

Économie d'atomes : approche a priori qui consiste à maximiser le nombre d'atomes des réactifs incorporés dans le produit d'intérêt, l'idée sous-jacente étant de minimiser les sous-produits et *in fine* les déchets. L'économie d'atomes d'une réaction se calcule en faisant le rapport entre la masse molaire du produit et les masses molaires des réactifs (pondérées des coefficients stœchiométriques). Elle s'exprime sous forme de pourcentage. Plus ce dernier est élevé, plus la réaction est a priori intéressante.

EcoScale : paramètre qui prend en compte différents critères tels que le rendement de la synthèse, les dangers des réactifs, la consommation d'énergie, la technicité des montages... Il se calcule sur une base 100 à laquelle sont retirés des points de pénalités. Plus le « score » est élevé, plus le protocole de synthèse est intéressant d'un point de vue environnemental.

Si on ajoute le fait qu'un des réactifs utilisés (en l'occurrence le furfural) est biosourcé, cette nouvelle méthode coche plusieurs cases parmi les douze principes de la chimie verte [10] :

- éviter la génération de déchets ;
- économie d'atomes ;
- utiliser des réactifs moins dangereux et/ou moins toxiques ;
- limiter les dépenses énergétiques ;
- utiliser des ressources renouvelables plutôt que fossiles.

Si elle est loin d'être parfaite – la quantité de déchets produite reste importante, certains réactifs sont pétrosourcés –, il n'en demeure pas moins que cette nouvelle voie d'accès à la terpyridine **2** représente une nette amélioration d'un point de vue environnemental. La même méthodologie peut être appliquée à la synthèse du ligand **3** [11] (figure 5).

Application aux cellules photovoltaïques à colorants

Le ligand **2** peut dès lors être utilisé pour la préparation du « black-dye » qui est un complexe de ruthénium (figure 6). C'est un photosensibilisateur (ou colorant) qui, pendant longtemps, a été parmi les plus efficaces dans des dispositifs photovoltaïques de type cellules à colorant (« dye-sensitized solar cells », DSSC) [12]. Dans ce type de dispositif, c'est un matériau fonctionnel constitué de l'association d'un semi-conducteur à large bande interdite (très souvent le dioxyde de titane) et du colorant qui permet de convertir la lumière du soleil en électricité (voir encadré 3). Les groupes carboxylates présents sur le « black-dye » permettent un accrochage covalent sur le dioxyde de titane et d'assurer une bonne

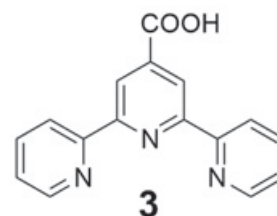


Figure 5 - Structure du ligand 4'-carboxy-2,2':6',2''-terpyridine (**3**).

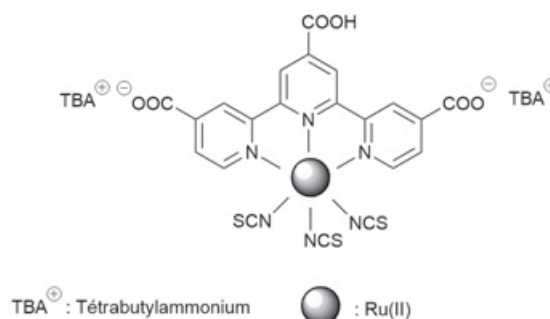


Figure 6 - Structure du « black-dye ».

connexion électronique entre le colorant et le semi-conducteur.

Les cellules DSSC représentent une alternative intéressante aux cellules photovoltaïques à base de silicium, notamment par le fait de leur relative transparence permettant une intégration harmonieuse aux bâtiments et l'exploitation d'espaces (fenêtres, serres par exemple) généralement peu propices à l'installation de cellules au silicium. Et, bien que de nouvelles technologies (cellules à perovskite notamment) apparaissent encore plus prometteuses, les DSSC restent un sujet d'étude en vogue actuellement.

Il est à noter que les ligands **2** et **3**, préparés par cette méthodologie « furane », ont été utilisés dans d'autres applications, parmi lesquelles on peut citer des matériaux conducteurs de protons [13], des complexes pour la thérapie photodynamique [14], la production photocatalytique de dihydrogène [15].

Valoriser des déchets industriels pour la synthèse de terpyridines

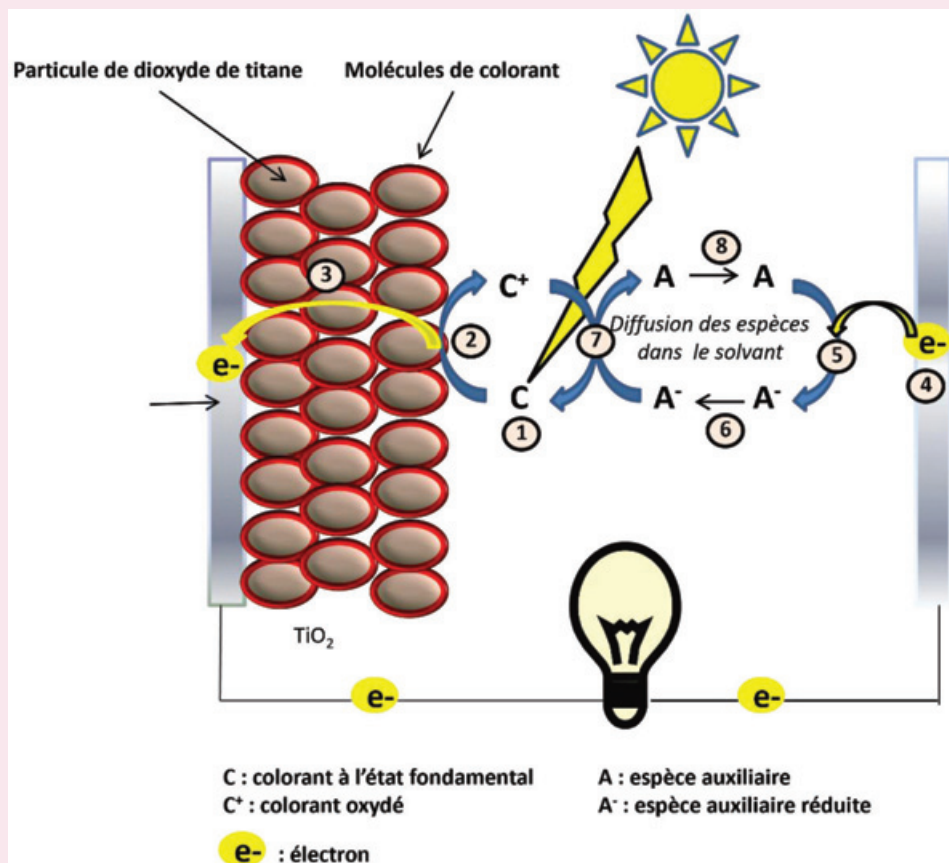
Préparation de films minces par électropolymérisation de complexes terpyridine-pyrrole

Les terpyridines fonctionnalisées en position 4' par un hétérocycle pyrrole sont intéressantes de par le fait qu'elles permettent la préparation de matériaux de types métallopolymères sous forme de films minces à la surface d'électrodes. Ceci est

Encadré 3

Principe d'une cellule photovoltaïque DSSC

- 1) Sous l'effet de la lumière, le colorant (noté C) passe dans un état excité.
- 2) Un électron est injecté depuis l'état excité dans la bande de conduction du dioxyde de titane. Ce faisant, C s'oxyde en C^+ à la surface du matériau fonctionnel.
- 3) L'électron est drainé vers le circuit extérieur où il va effectuer son travail électrique.
- 4) L'électron arrive à une contre-électrode.
- 5) Il va réagir avec une espèce auxiliaire A (généralement l'ion I^3^-) à la surface de l'électrode dans une réaction de réduction pour générer l'espèce A^- (généralement I^-).
- 6) L'espèce A^- diffuse dans un électrolyte jusqu'au matériau fonctionnel.
- 7) A^- réagit avec C^+ suivant la réaction : $A^- + C^+ \rightarrow A + C$. Ainsi, le colorant est régénéré.
- 8) L'espèce A diffuse de nouveau vers la contre-électrode, bouclant ainsi le cycle qui peut recommencer.



rendu possible par la propriété qu'ont les pyrroles de pouvoir subir une polymérisation électrochimique. En effet, à partir d'un certain potentiel (variable suivant les fonctions présentes sur le noyau pyrrole), la formation d'un radical cation a lieu. Ce dernier peut alors réagir avec un autre radical cation, créant ainsi une liaison entre deux cycles pyrrole. Après perte de deux protons, le système moléculaire se ré-aromatise, formant ainsi un dimère. La répétition multiple de l'opération permet à la chaîne de polymère de s'allonger. En utilisant un complexe homoleptique (possédant des ligands identiques) porteur de deux pyrroles, tel que le complexe **4** (figure 7), ce mécanisme permet la formation de métallopolymères.

Il a été montré qu'un tel matériau en film mince pouvait être utilisé comme couche active dans un capteur d'ammoniac [16]. Bien que les mécanismes moléculaires responsables de l'action de détection ne soient pas encore élucidés, ces matériaux semblent prometteurs car, d'une part ils fonctionnent à température ambiante, et d'autre part leur fabrication est simple. Dès lors, il pourrait être intéressant de synthétiser de nouveaux complexes semblables au composé **4**, mais fonctionnalisés sur l'atome d'azote du pyrrole. Ainsi, de tels

complexes seraient toujours potentiellement électropolymérisables et la fonctionnalité introduite pourrait être utilisée pour, par exemple, rendre le capteur spécifique à la détection d'un analyte particulier ou pour le rendre plus sélectif. Afin de préparer de tels complexes, il est donc nécessaire d'avoir à disposition des ligands terpyridines *N*-fonctionnalisés sur le pyrrole.

Fonctionnalisation de ligands terpyridine-pyrrole

Deux grandes voies d'accès sont actuellement décrites dans la littérature pour préparer de tels ligands [17-18] (figure 8) :

- une réaction de type Kröhnke à partir d'un aldéhyde du pyrrole *N*-fonctionnalisé ;
- une fonctionnalisation directement sur le ligand 4'-(pyrrol-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine **5** porteur d'un pyrrole par réaction avec un halogénure d'alkyle.

Néanmoins, ces deux approches font appel à des conditions réactionnelles utilisant une base, ce qui les rend incompatibles avec certaines familles fonctionnelles (esters par exemple). *A contrario*, une procédure de *N*-alkylation de pyrrole par réaction d'addition de Michael catalysée par le fluorure de

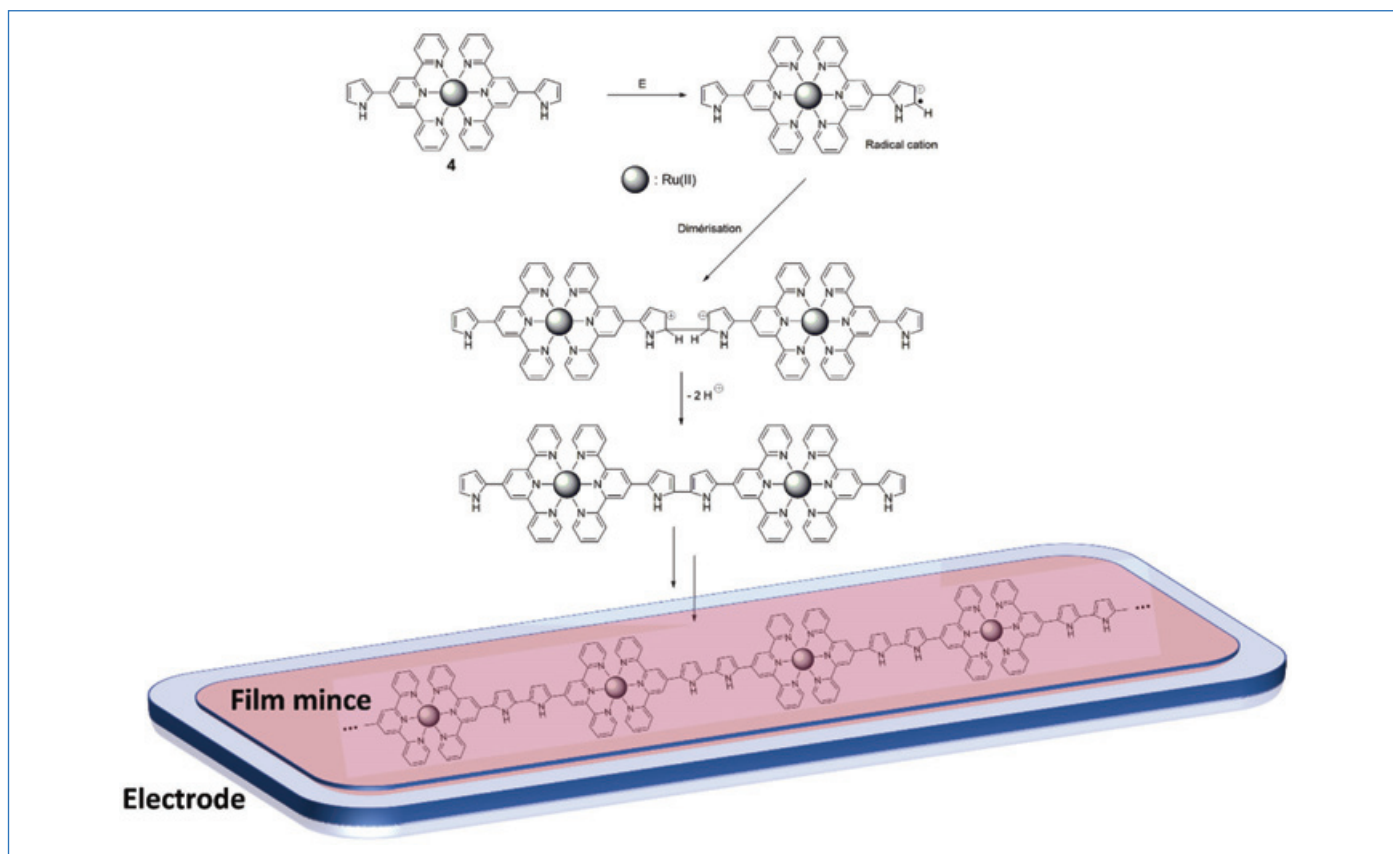


Figure 7 - Principe de l'électropolymérisation de complexes de ruthénium terpyridine à la surface d'électrodes.

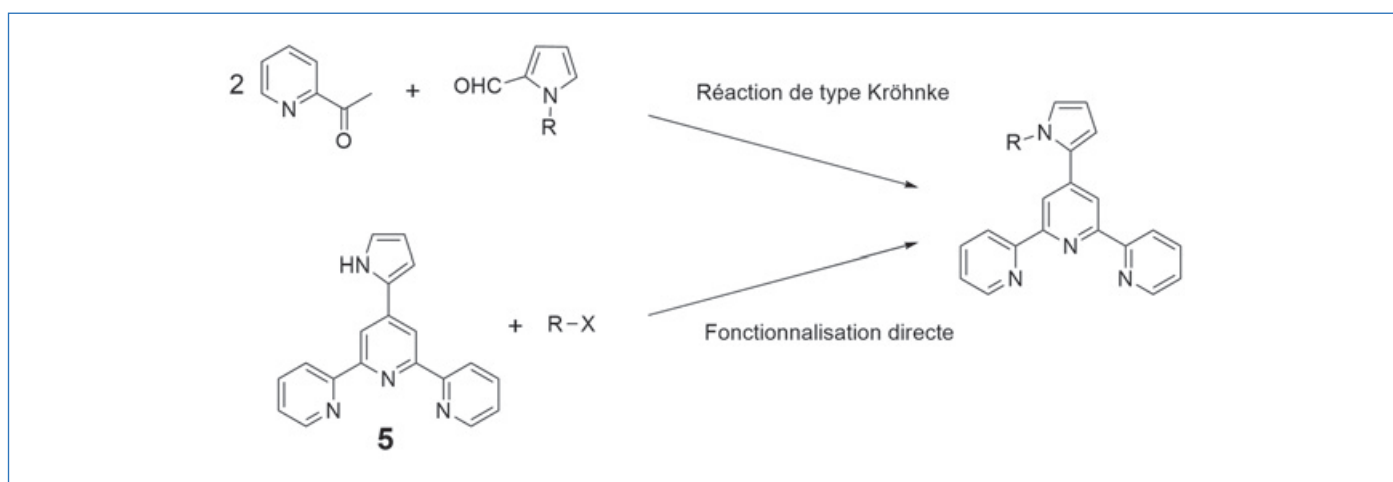


Figure 8 - Voies d'accès à des terpyridines pyrrole *N*-fonctionnalisées sur le noyau pyrrole.

potassium sur alumine (KF/alumine), tolérant des groupes fonctionnels sensibles aux bases, est décrite [19]. En appliquant cette méthode à la molécule **5** et en utilisant l'acrylonitrile comme accepteur de Michael, il a été possible d'obtenir la terpyridine **6** sans affecter la fonction nitrile [20] (figure 9). Le catalyseur KF/alumine est préparé simplement par adsorption de fluorure de potassium sur de l'alumine [21]. Néanmoins, cette dernière est issue de l'industrie de l'aluminium et sa préparation n'est pas anodine d'un point de vue de l'impact environnemental [22]. En effet, sa fabrication suppose l'extraction du minerai d'aluminium (bauxite) et la transformation de ce dernier. D'où l'idée de substituer l'alumine pure, obtenue industriellement, par une alumine issue de déchets riches en élément aluminium. L'objectif sous-jacent est ici de diminuer la consommation de ressources naturelles par substitution de matière première et d'étudier une potentielle

valorisation de déchets non valorisés actuellement. Ces derniers sont des boues d'hydroxydes issues du traitement d'effluents aqueux industriels contenant de l'aluminium. Afin d'éliminer ce métal avant rejet dans le milieu naturel, l'aluminium dissous (sous forme d'ions Al^{3+}) est précipité sous forme d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ par traitement basique. L'hydroxyde est alors filtré et un résidu (boue) est ainsi obtenu. Il est bien évidemment riche en aluminium mais, suivant la nature de l'effluent traité, il peut aussi contenir d'autres métaux. Ce déchet est généralement éliminé en centre d'enfouissement technique faute de filière de valorisation économiquement rentable. Comme l'hydroxyde d'aluminium est un précurseur d'alumine, il était donc tout à fait envisageable d'utiliser ces boues d'hydroxyde pour préparer une alumine qui pourra alors être utilisée pour préparer un catalyseur KF/alumine.

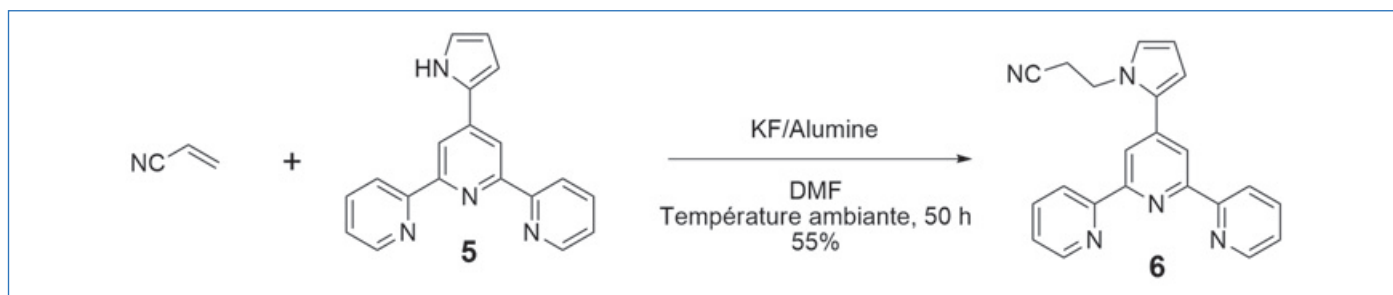


Figure 9 - Synthèse d'une terpyridine fonctionnalisée par addition de Michael.

La préparation de cette alumine issue de déchets consiste simplement en la calcination de la boue d'hydroxyde à 500 °C dans un four à moufle. Le solide ainsi obtenu est alors traité avec du fluorure de potassium de façon tout à fait similaire à celle utilisée pour préparer le catalyseur à partir d'une alumine pure (*vide supra*).

Les résultats préliminaires obtenus dans le cadre de la synthèse du ligand **6** témoignent d'une relative activité du catalyseur issu de déchets. Néanmoins, le rendement obtenu est plus faible que lors de l'utilisation d'un catalyseur pur. En effet, le rendement de la réaction dans des conditions identiques est limité à 45 % lorsqu'il était de 55 % avec le catalyseur pur. Plusieurs pistes sont envisagées pour expliquer la moindre efficacité, parmi lesquelles une plus faible surface spécifique ou un effet négatif des autres métaux présents dans le déchet. De fait, la surface spécifique du catalyseur obtenu par traitement des déchets est d'environ 4 m²/g, soit bien inférieure à celle du catalyseur commercial (mesurée à environ 35 m²/g). Quant à la composition chimique, outre de l'alumine, on observe la présence de quantités non négligeables d'espèces du calcium (issues du traitement basique des eaux contaminées) et d'autres métaux. Des études sont en cours pour mieux comprendre les phénomènes impliqués et pour améliorer l'efficacité du catalyseur « déchet-sourcé ». De plus, cette méthodologie de synthèse pourra être appliquée à la préparation de nouveaux ligands terpyridine. Ces travaux ont été menés dans le cadre du projet de recherche FINEAU réunissant partenaires publics et industriels.

Quelles perspectives ?

Les méthodologies de synthèse susmentionnées permettent de synthétiser de nouveaux ligands terpyridine en se conformant du mieux possible aux principes de la chimie verte. En combinant ces nouveaux ligands avec différents métaux, de nouveaux matériaux fonctionnels peuvent être envisagés. Un intérêt particulier est porté sur les complexes terpyridine pouvant être déposés sous forme de matériaux à la surface d'électrodes. En effet, ces matériaux peuvent trouver des applications dans le domaine des capteurs ou des matériaux électrochromes. Une autre piste envisageable est de s'intéresser à d'autres aldéhydes biosourcés pour étendre encore un peu plus la palette de ligands terpyridine. Enfin, d'autres déchets non valorisés actuellement pourraient être testés dans le domaine de la synthèse de terpyridine. Des essais préliminaires ont montré que l'utilisation de déchets issus de l'héliciculture (élevage et transformation des escargots) permettent de synthétiser des terpyridines !

L'auteur remercie la Région Bourgogne Franche-Comté (projet FINEAU) et l'OSU THETA (BQR 2022) pour leur soutien financier.

- [1] G.T. Morgan, F.H. Burstall, Dehydrogenation of pyridine by anhydrous ferric chloride, *J. Chem. Soc.*, **1932**, p. 20-30.
- [2] U.S. Schubert, H. Hofmeier, G.R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH, **2006**.
- [3] U.S. Schubert, A. Winter, G.R. Newkome, *Terpyridine-Based Materials: For Catalytic, Optoelectronic and Life Sciences Applications*, Wiley-VCH, **2011**.
- [4] R.A. Fallahpour, Synthesis of 4'-substituted-2,2':6',2''-terpyridines, *Synthesis*, **2003**, 2, p. 155-184.
- [5] F. Kröhnke, Synthesis using pyridinium salts. 5. Specific synthesis of pyridines and oligopyridines, *Synthesis*, **1976**, p. 1-24.
- [6] I. Agirrezabal-Telleria, I. Gandarias, P.L. Arias, Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: a review, *Catal. Today*, **2014**, 234, p. 42-58.
- [7] J. Dehaut, J. Husson, L. Guyard, A more efficient synthesis of 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine, *Green Chem.*, **2011**, 12, p. 3337-40.
- [8] M.K. Nazeeruddin *et al.*, Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, p. 1613-24.
- [9] K. Van Aken, L. Strekowski, L. Patiny, EcoScale, a semi-quantitative tool to select an organic preparation based on economical and ecological parameters, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2006**, 2, art 3.
- [10] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**.
- [11] J. Husson, J. Dehaut, L. Guyard, Preparation of carboxylate derivatives of terpyridine via the furan pathway, *Nat. Protoc.*, **2014**, 9, p. 21-26.
- [12] K. Kalyanasundaram, *Dye-Sensitized Solar Cells*, CRC Press, **2010**.
- [13] F. Kobayashi, T. Hiramatsu, K. Sueyasu, M. Tadokoro, Proton conductive mononuclear hydrogen-bonded cobalt(II) spin crossover complex, *Cryst. Growth Des.*, **2023**, 23, p. 1633-40.
- [14] D. Obitz, K.S. Gkika, M. Heller, T.E. Keyes, N. Metzler-Nolte, A phototoxic thulium complex exhibiting intracellular ROS production upon 630 nm excitation in cancer cells, *Chem. Commun.*, **2023**, 59, p. 1943-46.
- [15] K. Yamauchi, K. Sakai, A tricarboxylated PtCl(terpyridine) derivative exhibiting pH-dependent photocatalytic activity for H₂ evolution from water, *Dalton Trans.*, **2015**, 18, p. 8685-96.
- [16] B. Naidji *et al.*, Terpyridine-based metallopolymer thin films as active layer in ammonia sensor device, *Synth. Met.*, **2016**, 227, p. 214-219.
- [17] J. Husson, L. Guyard, Synthesis of new 4'-(N-alkylpyrrol-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridines via N-alkylation of a pyrrole moiety, *Heterocycl. Commun.*, **2015**, 21, p. 199-202.
- [18] T. Klemens *et al.*, Rhenium(I) terpyridine complexes - synthesis, photophysical properties and application in organic light emitting devices, *Dalton Trans.*, **2016**, 4, p. 1746-62.
- [19] L. Yang, L.-W. Xu, C.-G. Xia, Highly efficient KF/Al₂O₃-catalyzed versatile hetero-Michael addition of nitrogen, oxygen, and sulfur nucleophiles to α,β -ethylenic compounds, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, p. 3279-82.
- [20] J. Husson, 4'-(N-(2-cyanoethyl)pyrrol-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine, *Molbank*, **2023**, 3, art. M1689.
- [21] J. Yamawaki, T. Kawate, T. Ando, T. Hanafusa, Potassium fluoride on alumina. An efficient solid base for elimination, addition, and condensation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, 56, p. 1885-86.
- [22] G. Liu, D.B. Müller, Addressing sustainability in the aluminum industry: a critical review of life cycle assessments, *J. Clean. Prod.*, **2012**, 35, p. 108-117.

Jérôme HUSSON,

Enseignant-chercheur, Institut UTINAM, Équipe Matériaux et Surfaces Fonctionnels, Université de Franche-Comté, Besançon.

* jerome.husson@univ-fcomte.fr

Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

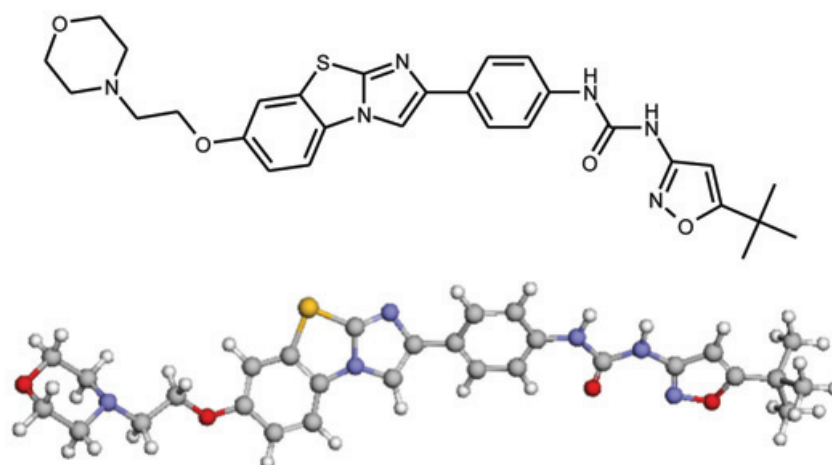
Bilan des approbations FDA en juillet 2023

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

Molécules de synthèse

Principe actif	Compagnie	Indication
Quizartinib dihydrochloride	Daiichi Sankyo Inc.	Leucémie aigüe myéloïde
Lotilaner	Tarsus	Infestation ectoparasitaire

Le **quizartinib**, inhibiteur de la tyrosine kinase FLT3, est indiqué en association avec la cytarabine et l'anthracycline et en monothérapie d'entretien, pour le traitement de la leucémie myéloïde aiguë nouvellement diagnostiquée avec une mutation du gène FLT3 ; cette mutation devant être détectée par un examen approuvé par la FDA. La leucémie aigüe myéloïde est un cancer de type hémopathie maligne affectant les cellules hématopoïétiques de la moelle osseuse.



Structure du quizartinib

Nomenclature : 1-[5-(2-methyl-2-propanyl)-1,2-oxazol-3-yl]-3-(4-{7-[2-(4-morpholinyl)ethoxy]imidazo[2,1-b][1,3]benzothiazol-2-yl}phenyl)urea ; CAS : 950769-58-1.

*La représentation 3D provient du site Drugbank⁽¹⁾ : https://go.drugbank.com/structures/small_molecule_drugs/DB12874

Une infestation ectoparasitaire est une maladie parasitaire causée par des organismes qui vivent principalement à la surface de l'hôte (la peau, l'œil par exemple). Le **lotilaner** était déjà enregistré pour usage vétérinaire ; il vient d'être approuvé en médecine humaine.

Molécule d'origine biologique

Principe actif	Type de molécule	Compagnie	Indication
Nirsevimab-alip	Anticorps monoclonal	Astrazeneca AB	Infection à VRS chez l'enfant

Le **nirsevimab-alip** se lie à la protéine de fusion F du virus respiratoire syncytial (VRS), qui est la cause la plus fréquente d'infections respiratoires des jeunes enfants, notamment la bronchiolite à VRS. Très contagieux, ce virus infecte principalement les nourrissons âgés de moins de deux ans. Cette molécule a montré une grande efficacité lors des essais cliniques ; la FDA a également recommandé son administration systématique aux enfants âgés de 8 à 19 mois qui présentent un risque accru d'infection sévère par le VRS.

⁽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>

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).

Le Tournoi français des chimistes

Deux jours de débats scientifiques autour de la chimie entre étudiant.es de L3 et M1

Résumé Depuis 2021, plusieurs grandes écoles et universités se sont associées pour organiser un évènement original à destination de leurs étudiant-es de niveau L3 et M1 : le Tournoi français des chimistes (TFChim). Ce tournoi propose aux étudiant-es de constituer une équipe et de travailler en groupe pour proposer une réponse théorique et expérimentale à des sujets scientifiques formulés en questionnements ouverts, orientés autour de problématiques esthétiques, historiques, quotidiennes ou culturelles. Cet article détaille la genèse, le déroulement de ce tournoi et ses enjeux. La 3^e édition de ce tournoi, qui a vu concourir neuf établissements d'enseignement supérieur, a eu lieu en mars 2023.

Mots-clés Enseignement, travaux pratiques, débats scientifiques, travail en groupe.

Abstract **The French chemists' tournament: two days of scientific debate about chemistry between L3 and M1 students**

Since 2021, several "Grandes Écoles" and Universities have joined forces to organize a novel event for their L3 and M1 students: the "Tournoi français des chimistes" (French chemists' tournament, TFChim). This tournament gives students the opportunity to form teams and work as a group to find theoretical and experimental solutions to open-ended scientific challenges (related to everyday life or cultural, historical, or aesthetic issues). This article describes the history of the tournament and the issues involved. The 3rd edition of this tournament consisting of nine colleges took place in March 2023.

Keywords Teaching, laboratory work, scientific debate, group work.

Le Tournoi français des chimistes (TFChim) est, depuis 2021, un évènement scientifique conçu pour s'adresser à des étudiant-es de l'enseignement supérieur de niveau L3 et M1 dans le domaine de la chimie en leur proposant de réfléchir et de travailler sur des problèmes ouverts de chimie (ensuite désignés comme « sujets »). La séquence d'activités pédagogiques qui en découle a lieu en deux temps : un premier dédié à la préparation d'une réponse théorique et expérimentale à ces sujets – l'amont du tournoi –, puis un deuxième de communication de leur réponse et d'une critique de cette dernière par leurs pairs – des étudiant-es d'autres établissements – et/ou par des personnes extérieures – le tournoi.

Le tournoi est le point d'orgue de ce travail de recherche préparatoire au travers d'une véritable compétition se déroulant, dans le format actuel, sur deux journées fin mars, où se défient des équipes d'étudiant-es de plusieurs établissements lors de joutes oratoires, véritables débats scientifiques appelés « rencontres », autour des sujets préparés en amont. Représentant une ou plusieurs écoles ou universités, une équipe est constituée d'un groupe d'au maximum six étudiant-es volontaires inscrit-es en premier ou second cycle universitaire (troisième année de licence ou première année de master ou équivalent) et d'un-e ou plusieurs encadrant-es.

L'objectif pour chaque équipe est essentiellement de présenter et de justifier la démarche scientifique mise en place et, en cela, de développer « sa » réponse personnelle aux problèmes proposés, étayée par la description des expériences réalisées. Le tournoi s'articule autour de la confrontation des points de vue et solutions proposées par les différentes équipes. Chaque rencontre s'achève par une discussion avec un jury (responsable de l'évaluation) constitué de professionnel.les : acteurs académiques (chercheurs, enseignants-chercheurs, enseignants de l'enseignement supérieur) ou industriels de la chimie.

Contexte et historique

De nos jours, de nombreuses universités, écoles et instituts mettent l'accent sur la connexion entre la recherche et l'enseignement [1] et proposent une formation basée sur un fort lien recherche-enseignement (« research-teaching nexus » en anglais). Dans ces établissements, les étudiant-es peuvent par exemple être intégré-es aux démarches de recherche, soit sur des sujets d'études dont les connaissances sont déjà bien établies (permettant ainsi le travail sur la méthodologie en elle-même), soit sur des sujets originaux (au sens de la discipline), et donc être à l'initiative de découvertes [2]. Dans ce contexte, cinq établissements (Chimie ParisTech-PSL, l'ESPCI-PSL, l'École polytechnique, l'ENS-PSL et l'ENS de Lyon) ont décidé d'initier en 2021 le Tournoi français des chimistes afin de proposer une nouvelle expérience pédagogique de formation par la recherche à leurs étudiant-es.

Genèse du format

Le TFChim constitue aujourd'hui une activité pédagogique unique pour la chimie, tant aux niveaux national qu'international. S'il existe bien un « International chemistry tournament » (IChTo) [3] depuis 2017, celui-ci diffère par le public cible (étudiant-es de niveau « high school », soit de l'enseignement secondaire) et par une moindre importance accordée aux phases expérimentales, au profit de solutions plus théoriques, conceptuelles et bibliographiques. En revanche, pour la physique, l'« International physicists' tournament » (IPT) [4], lancé en 2009, s'adresse bien quant à lui à des étudiant-es de l'enseignement supérieur, avec une forte dimension expérimentale explicitée dans les problèmes. Sous l'impulsion de collègues et des départements d'enseignement de physique d'universités et grandes écoles, une présélection nationale initiée en 2014 (« French physicists' tournament », FPT [4])



Figure 1 - Photo de groupe de l'édition 2023.

à ces IPT voyant s'affronter pour l'année 2023 des équipes de dix institutions différentes, vise à déterminer la ou les équipes représentant la France au concours international. C'est cette présélection nationale, désormais bien rodée – ce que les résultats très régulièrement en haut de classement du tournoi international attestent – qui a inspiré l'équipe organisatrice du premier tournoi de chimie en 2021 tant sur le format que sur les règles. Afin de se démarquer du tournoi IChTo tout en conservant le lien de parenté avec le tournoi FPT, le choix du nom pour le concours de chimie s'est porté sur « Tournoi français des chimistes » : TFChim. Ses règles sont très largement inspirées du « French physicists' tournament » [5] et sont détaillées sur le site Internet du tournoi ainsi que d'autres informations (présentation du tournoi, sujets des différentes éditions, archives et sponsors) [6].

La première édition s'est ainsi déroulée en mars 2021 à l'ENS de Lyon avec des équipes de chacun des établissements fondateurs. Lors de chacune des deux dernières éditions (en mars 2022 à Chimie ParisTech-PSL et mars 2023 à l'École polytechnique), deux nouveaux établissements ont été intégrés au tournoi (Université-ENS Paris-Saclay et Université de Montpellier en 2022, et Sorbonne Université et Université Paris Cité en 2023). À cela s'ajoute la participation en 2023 d'étudiant-es de l'Université de Sherbrooke via la formation d'une équipe mixte avec l'ESPCI. Dix établissements et neuf équipes – Chimie ParisTech, l'École polytechnique, l'ENS Lyon, l'ENS PSL, l'ESPCI-Université de Sheerbrooke, Sorbonne Université, l'Université-ENS Paris-Saclay, l'Université de Montpellier et l'Université Paris Cité – ont ainsi participé au tournoi de 2023 (figure 1).

Le Tournoi français des chimistes, c'est quoi ?

Les sujets

Les sujets sont rédigés avec l'objectif principal d'aborder des problématiques quotidiennes, esthétiques ou culturelles. Leur formulation implique un ou des questionnements ayant trait à la chimie et permet de susciter un intérêt fort chez les étudiant-es pour la thématique propre à chaque problématique.

Les sujets de l'édition 2023

La liste simplifiée des titres des huit sujets et des défis proposés aux équipes est donnée dans le *tableau I* (voir un exemple d'énoncé *figure 2*).

Les sujets sont formulés afin de mettre en exergue plusieurs applications de la chimie (voir *tableau I*) : élaboration d'une solution technique à partir d'un cahier des charges parfois exigeant (par ex. sujet n° 8), optimisation et affinage de solutions déjà existantes, compréhension d'un phénomène inconnu (par ex. sujet n° 6), exploration de concepts sous la proposition de « prototypes » développant des propriétés et un caractère singulier et fascinant (par ex. sujet n° 5), ou de concepts plus philosophiques ou métaphysiques (par ex. sujets n° 4 et 7). Au niveau des thèmes abordés, des notions en lien avec la lumière et les couleurs (par ex. sujet n° 1), la cuisine ou la physico-chimie des aliments et l'olfaction (par ex. sujet n° 3), des propositions de solutions modernes à des problèmes historiques ou de réalisation au laboratoire d'objets ou systèmes inspirés de la littérature, du cinéma, de l'art en général, ou encore de la pop culture (par ex. sujet n° 2 et *figure 2*) et de la fantasy – ou qui pourraient y trouver leur place ! – sont ainsi fortement favorisés. En cela, un objectif est également de rappeler qu'en tant que spécialistes de ce qui est par excellence la science de la transformation, les chimistes n'ont souvent rien à envier aux magiciens de l'imaginaire populaire – la différence étant qu'ils sont en mesure de rationaliser, modéliser, amender et décrire les systèmes parfois très surprenants qu'ils sont en mesure de proposer.

Les sujets finaux proposés aux étudiants pour le tournoi sont choisis par les délégations au terme d'un système de vote, à partir d'un corpus d'environ douze sujets rédigés par une petite équipe de membres des institutions participantes. Cette équipe veille notamment à l'harmonie des thèmes abordés, à une unification du style et des tournures vers des propositions « qui donnent envie » autant que possible aux étudiant-es et aux encadrant-es de s'y plonger, de les aborder et les approfondir. Le corpus final comptait pour l'édition 2023 huit sujets.

Les règles d'une « rencontre »


Chaque équipe est engagée dans quatre rencontres sur l'ensemble du tournoi ; la répartition est tirée au sort à l'ouverture de celui-ci.

Une « rencontre » est menée par un arbitre et est composée de deux « défis », durant lesquels deux équipes débattent suivant des rôles pré-établis : l'« orateur » ou l'oratrice et le « contradicteur ou la contradictrice ». Dans sa présentation, l'orateur expose et défend sa proposition de solution au problème

N°	Titre	Défis	Domaines ciblés
1	Le puzzle des bouteilles	Élaborer un système chimique qui reproduise dans le monde réel le jeu pour smartphone « Water sort puzzle ». Sera-t-il nécessaire de modifier les règles pour s'adapter aux réalités de la chimie (et de la physique) ?	Miscibilité des solutions
2	La disparition	Est-il possible de concevoir un système chimique « disparaissant » une fois mis en fonctionnement, bio-inspiré des mécanismes permettant à ces espèces telles que les pieuvres (ou d'autres encore !) de devenir invisibles ou presque ?	Les propriétés optiques – Chimie bio-inspirée
3	« Parfum-gag » by TFChim	Quelle pourrait être la « recette » d'un parfum-gag, qui au contact de la peau perd son odeur plaisante et dégage alors une odeur franchement fétide ?	Chimie organique – Formulation
4	Persistance de la chimie	Serait-il possible de mettre au point un système chimique permettant une mesure temporelle, et reposant sur le déroulement d'une réaction ? Ce système, pour être compétitif, devrait pouvoir être simple d'utilisation, réutilisable, et se montrer déclinable pour remplir diverses fonctions : minuteur, alarme, chronomètre, ou simple horloge, par exemple.	Cinétique chimique
5	Quand les poules auront des dents	Une assemblée de poules chimistes serait-elle capable de réparer cette injustice de la nature, en transformant par synthèse chimique leurs coquilles d'œufs en de magnifiques dentiers plus vrais que nature (c'est-à-dire chimiquement identiques à des dents véritables) ? Comment est-il possible d'améliorer les performances de ces nouvelles dents pour les rendre aussi solides que possible ?	Chimie des matériaux
6	Des lessives aux grands airs	Quelles molécules sont responsables de l'odeur du linge qui a séché au grand air ? Comment sont-elles générées dans les conditions de séchage du linge ? Peut-on, par une méthode chimique réalisable au laboratoire et reproduisant ces conditions, générer des quantités plus importantes de ces molécules ?	Chimie atmosphérique
7	Un remède à l'indécision	Élaborer un système chimique (et son mode de lecture associé) qui permette de créer un « décideur chimique » : une réaction facile à mettre en œuvre qui peut aléatoirement aboutir de façon binaire à un résultat ou un autre – la lecture de ce résultat permet alors de prendre sa décision ! Est-il possible de mettre au point un décideur à trois choix, voire plus ?	Physico-chimie
8	Bois à modeler	Est-il possible de mettre au point un procédé permettant de « démanteler » chimiquement le bois en sous-unités (moléculaires par exemple) faciles à conditionner et acheminer, qu'on pourrait ensuite une fois arrivées à destination recomposer en un matériau aussi proche que possible chimiquement et physiquement de la structure du bois original, sans avoir recours à des résines ou liants synthétiques, et qu'il serait possible de mouler, façonner et modeler à son gré aussi bien en formes qu'en dimensions ? Peut-on adapter ce procédé à différentes essences ? Peut-on le rendre aussi vertueux et éco-compatible que possible ?	Biochimie – Chimie durable

Tableau I - Liste simplifiée des titres des huit sujets et des défis proposés aux équipes pour l'édition 2023. Nota : Les domaines ciblés ne sont pas précisés aux étudiant-es.

P7 – UN REMÈDE À L'INDÉCISION



Dramatic Creativists

Rien n'est plus difficile de décider le matin si nous opterons pour une chemise à carreaux ou à rayures, si nous choisirons au restaurant l'entrée, le dessert (ou les deux !), ou encore si nous choisirons pour notre nouveau salon ce magnifique canapé en cuir vert tendre ou en molleton jaune moutarde. Heureusement, pour nous aider, un long travail de recherche a permis de mettre au point un système très utile, le « décideur chimique » : une réaction facile à mettre en œuvre qui peut aléatoirement aboutir de façon binaire à un résultat ou un autre – la lecture de ce résultat permet alors de prendre sa décision !

- Élaborer un système chimique (et son mode de lecture associé) qui permette d'élaborer ce système « simple ». Est-il possible de mettre au point un décideur à trois choix, voire plus ?

Figure 2 - Exemple d'énoncé pour le sujet n°7 de l'édition 2023 intitulé « Un remède à l'indécision ».

N°	Durée /min	Étape
1	1	L'équipe « contradicteur » défie l'équipe « orateur » sur un sujet
2	1	L'équipe « orateur » accepte ou rejette le défi via l'utilisation d'un veto*
3	3	Préparation (installation de la présentation, vérifications techniques) de l'« orateur »
4	12	Présentation de l'« orateur »
5	2	Questions techniques du « contradicteur » et réponses de l'« orateur »
6	5	Préparation de la contradiction (discours, contenu, support...) du « contradicteur »
7	5	Présentation du « contradicteur »
8	5	Discussion entre « orateur » et « contradicteur »
9	5	Discussion générale entre l'ensemble des participant-es des deux équipes
10	1	Conclusion de l'« orateur »
11	6	Questions du jury (un par membre, temps pour une réponse par question : 40 s)
12	1	Délibération du jury (sans concertation) avec notation sur 10
13	5	Remarques du jury
	50	Temps total

Tableau II - Étapes et chronométrage d'un défi.

*Si l'équipe « orateur » rejette le défi, l'équipe « contradicteur » défie l'équipe « orateur » sur un autre sujet et l'on revient à l'étape 1. L'équipe « orateur » est alors dans l'obligation d'accepter le défi dans l'étape 2.

du tournoi sur lequel il a été défié. Cette solution a été élaborée par son équipe pendant l'année et résulte de l'application de la démarche scientifique mise en place pour résoudre le problème en question. Cette démarche pourra comporter un travail expérimental réalisé par les étudiant-es, sans se limiter à celui-ci. À son tour, dans sa présentation, le contradicteur présente une critique constructive de la présentation de l'orateur. Il doit identifier et discuter à la fois ses points forts et ses défauts, en étant capable de mettre en avant les plus importants d'entre eux. Il doit également présenter ce qui lui semble être les principales pistes d'amélioration de la solution. Pour chaque rencontre, les prestations des équipes sont évaluées par le jury qui attribue des notes évaluant la qualité des présentations des solutions de l'équipe oratrice, ainsi que les capacités d'esprit critique dans une démarche constructive de l'équipe contradictrice.

Au sein de ces différentes phases d'intervention, les étudiant-es se répartissent les tâches, en fonction de leurs compétences et expertises sur chaque sujet : intervention orale, préparation des supports de réponse, réflexion et sens critique pour l'assistance de l'orateur ou nourrir les débats.

Déroulement d'une « rencontre »

Chaque équipe voit son rôle attribué au terme d'une étape baptisée « amorçage » : il s'agit en deux minutes de fournir une réponse chiffrée à une question ouverte, ce qui est plus intéressant qu'un simple pile ou face ! – par exemple, « déterminer le nombre de molécules du monomère propène nécessaires à la confection du tissu pour l'emballage de l'Arc de triomphe pour l'œuvre d'art contemporain éphémère nommée « Wrapped » créée par les artistes Christo et Jeanne-Claude en septembre 2021 ».

L'équipe remportant l'amorçage choisit son rôle pour la première partie de la rencontre (orateur ou contradicteur). Le défi débute alors et comporte pour chacune des deux phases un certain nombre d'étapes pré-établies décrites dans le *tableau II*, le bon suivi des étapes étant garanti par un-e arbitre. Chaque équipe choisit en son sein un contradicteur et un

orateur qui devront rester identiques pendant tout le défi – la présentation se fait en français, avec un support de présentation projeté préparé à l'avance pour l'orateur, en direct pour le contradicteur. La *figure 3* présente des photos de trois des treize étapes.

Lors de la discussion (étape n° 8, *tableau II* et *figure 3*) qui succède aux phases de présentation et de contradiction où les équipes présentant sont seules à avoir la parole, l'orateur commence par répondre aux critiques du contradicteur, ce qui permet d'identifier les principaux points pouvant être améliorés dans la résolution du problème qu'il a proposée. Cette identification doit mener à une nouvelle étape de discussion aboutissant à une amélioration de la solution au problème proposée par l'orateur, contribuant une fois encore à s'inscrire dans le respect de la démarche scientifique lors de missions de communication et valorisation des recherches.

Enjeux et rayonnement extérieur

Classement et prix du tournoi

À l'issue de toutes les rencontres, les notes de chaque équipe sont compilées de sorte à déterminer un classement. Seul le classement des trois premières équipes – possédant les scores finaux les plus élevés – est révélé lors de la cérémonie de clôture du tournoi. D'autres prix sont décernés par le jury réuni en session plénière à titre individuel à une ou plusieurs personnes (meilleur orateur et meilleur contradicteur) ou à titre collectif (meilleure équipe oratrice, meilleure équipe contradictrice, meilleure rencontre, l'équipe la plus efficace lors des amorçages). Le jury peut se réserver le droit de ne pas attribuer certains prix collectifs.

Suivre le tournoi en direct ou en rediffusion

Une retransmission en direct (sur YouTube) et captation vidéo (pour une diffusion *a posteriori* sur le site web du tournoi) des rencontres sur Internet a été proposée lors des trois éditions. Il est donc possible pour les spectateurs de suivre le tournoi en direct le jour J mais également de revoir *a posteriori* les rencontres.



Figure 3 - Images illustrant trois des treize étapes d'un défi (tableau II). (Crédits photos : étape n° 4 : Direction de la communication de Sorbonne Université) ; étape n° 8 : Allison Wustrow ; étape n° 9 : Clément Guibert).

Promouvoir la chimie

Le concours est ainsi également envisagé comme un moyen de faire connaître la chimie à un public initié ou non, sous le prisme des développements récents et des idées et méthodes innovantes et originales proposées par les jeunes talents francophones de la chimie française qui composent les équipes. Un effort est fait en ce sens lors de l'énoncé des sujets (cf. paragraphe sur les sujets) afin de défendre une facette plus significative de la chimie actuelle, tournée vers des pratiques plus vertueuses, et aboutissant à l'élaboration de solutions et objets chimiques plus fonctionnels et durables. Ainsi, chaque année, un ou plusieurs sujets s'intéressent à des problématiques de chimie verte et/ou accordent une attention aux solutions mettant en œuvre des éléments de chimie plus durables (sujets n° 2 et 8 en 2023, tableau I).

Le Tournoi français des chimistes est aujourd'hui une compétition originale proposée par neuf grandes écoles et institutions d'enseignement supérieur francophones à destination de leurs élèves de niveau L3 et M1. Cet événement, fort de son succès, est amené dans les années futures à accueillir d'autres établissements souhaitant s'appuyer sur ce tournoi pour travailler avec leurs élèves la démarche scientifique et leur capacité à débattre. Il est aussi un moyen de promouvoir la chimie et de montrer ses multiples applications. Tout porte à croire qu'il ne s'agit que du début de l'aventure !

Les auteurs remercient l'ensemble des équipes pédagogiques et techniques impliquées dans la préparation des équipes : Sophie Griveau, Kawthar Bouchemal, Domitille Giaume, Odile Majérus, Zeinab Kadi,

Pierre Dedieu, Virginie Lair, Philippe Barbox pour Chimie ParisTech ; Alexis Archambeau et Simon Delacroix pour l'École polytechnique ; Belen Albela et Vincent Wieczny pour l'ENS Lyon ; Manon Leconte et Mathilde Lepoitevin pour l'ENS PSL ; Jean-Baptiste D'Espinose et Yvette Tran pour l'ESPCI ; Laure Fillaud, Clément Guibert et Natacha Krins pour Sorbonne Université ; Lou Barreau pour l'Université-ENS Paris-Saclay ; Sébastien Clément, David Egron, Jean-Sébastien Filhol, Claude Niebel, Saad Sene, Jean-Yves Winum pour l'Université de Montpellier ; et Marion Giraud, Jean-François Lemineur et Samia Zrig pour l'Université Paris-Cité.

- [1] M. Simons, J. Elen, The "research-teaching nexus" and "education through research": an exploration of ambivalences, *Studies in Higher Education*, **2007**, 32(5), p. 617-631.
- [2] M. (G. M. F.) Elsen, G.J. Visser-Wijnveen, R.M. van der Rijst, J.H. van Driel, How to strengthen the connection between research and teaching in undergraduate university education, *Higher Education Quarterly*, **2009**, 63(1), p. 64-85.
- [3] International Chemistry Tournament, <http://ichto.org/en/about/> (consulté le 01/05/2023).
- [4] International Physicists' Tournament, <https://iptnet.info/> (consulté le 01/05/2023).
- [5] <https://france.iptnet.info/historique>
- [6] www.tfchim.fr

Jonathan PIARD^{1*}, professeur agrégé, **Bruno SÉCORDEL²**, agrégé-préparateur, et **Allison WUSTROW³**, professeure adjointe.

¹Département de Chimie, ENS Paris-Saclay.

²Département de Chimie, ENS de Lyon.

³Département de Chimie, Université de Sherbrooke (Québec).

* jonathan.piard@ens-paris-saclay.fr

Prix et distinctions

Médaille de l'innovation du CNRS 2023

Créée depuis une dizaine d'années, cette distinction honore des recherches issues des laboratoires placés sous la tutelle du CNRS qui ont conduit à des innovations marquantes sur le plan technologique, économique, thérapeutique et social. Quatre chercheurs sont honorés cette année : Patricia Rousseau, spécialisée dans la cicatrisation et la régénération de la peau ; Marc Antonini, qui utilise l'ADN pour stocker des données, et Claire Hellio et Jacques Gierak dont les travaux concernent la chimie :



• Claire Hellio

Professeure à l'Université de Bretagne occidentale, Claire Hellio développe des solutions innovantes bioinspirées à partir de molécules actives produites par les algues et les micro-organismes. Mené au LEMAR (Laboratoire des sciences de l'environnement marin (CNRS/Ifremer/IRD, Université de Bretagne occidentale), ce travail de valorisation, à l'interface entre la chimie, la biologie, la biochimie et l'écologie, est notamment réalisé via la plateforme de bioprospection Biodimar qu'elle dirige.

© Frédérique Plas/
CNRS Images.

Son équipe répond aux problématiques et besoins en R&D des industriels, en développant des biotests spécifiques et des solutions biotechnologiques innovantes à partir de substances naturelles d'origines marines. Les applications visent principalement les domaines des cosmétiques (antioxydants et conservateurs) et des revêtements « antifouling » (protection des coques des bateaux contre la colonisation), avec des solutions les plus respectueuses possibles de l'environnement. Cette collaboration avec les entreprises a par exemple pris la forme d'un laboratoire commun appelé BiotechALg en partenariat avec Green Sea, leader européen de la production de microalgues.



• Jacques Gierak

Ingénieur de recherches, Jacques Gierak est un expert mondial des faisceaux d'ions focalisés. Ses travaux ont des applications dans la propulsion spatiale, qui ont bénéficié des sources d'ions exceptionnellement stables, durables et contrôlables. Menées en collaboration avec le CNES et Airbus Defence and Space, ses recherches ont abouti à la fondation de Ion-X, une startup spécialisée dans la propulsion de petits satellites.

© Frédérique Plas/
CNRS Images.

Également responsable de la plateforme « Instrumentation & sources d'ions » du Centre de nanosciences et de nanotechnologies (C2N, Université Paris-Saclay), il a également œuvré dans la nanofabrication par faisceaux d'ions focalisés (FIB). Avec ses nombreuses avancées brevetées, il a notamment conçu l'outil FIB Nanowriter, capable de structurer du graphène, un matériau formé d'une seule et unique couche d'atomes de carbone dont les propriétés pourraient trouver des applications dans l'aéronautique, la médecine, les télécommunications ou encore la production d'énergie.

• Source : INC/CNRS, 07/09/2023.

Patrick Couvreur, lauréat 2023 de deux récompenses européennes



Patrick Couvreur, professeur émérite à l'Institut Galien Paris-Saclay, membre de l'Académie des sciences, de l'Académie Nationale de Médecine et de l'Académie des technologies, président honoraire de l'Académie nationale de Pharmacie, vient de se voir décerner deux récompenses européennes :

- La « Blaise Pascal Medallist in Medicine and Life Sciences » de l'European Academy of Sciences (EURASC), pour ses travaux pionniers dans le domaine des nanotechnologies pour l'administration de médicaments et les sciences de l'imagerie.

- Le « Presidential Distinction Award 2023 » de l'European Federation for Pharmaceutical Sciences (EUFEPS). Ce prix récompense des scientifiques exceptionnels qui se consacrent au développement des sciences pharmaceutiques au niveau européen ou international.

• Source : Académie des sciences, 19/06/2023.

Prix Franklin-Lavoisier 2024



Appel à candidatures

Créé en 2007 par la Fondation de la Maison de la Chimie et le Science History Institute et décerné tous les deux ans par un jury international, ce prix d'un montant de 15 000 € récompense une personnalité, un groupe de personnes ou un organisme ayant contribué par leurs actions ou leurs publications à :

- préserver et mettre en valeur le patrimoine scientifique et industriel en France et aux États-Unis dans le domaine de la chimie et de ses applications ;
- promouvoir une meilleure connaissance de l'histoire des sciences et industries chimiques et moléculaires ;
- favoriser le resserrement des liens franco-américains et la promotion d'actions marquantes dans le domaine des sciences et industries de la chimie.

La remise du prix aura lieu le 6 novembre 2024 à la Maison de la Chimie, dans le cadre d'un colloque organisé par la Fondation.

Date limite de dépôt des dossiers : 31 mars 2024.

• <https://actions.maisondelachimie.com/les-prix-de-la-fondation/prix-franklin-lavoisier>

ERC Starting 2023 : vingt lauréats hébergés par le CNRS

Le Conseil européen de la recherche (ERC) vient d'annoncer les lauréats des bourses « Starting » qui financent de manière importante les projets de jeunes chercheurs et chercheuses. En 2023, l'ERC a sélectionné quatre cents scientifiques en Europe qui ont obtenu une bourse « Starting », pour un montant total de 628 M€ tirés du programme cadre Horizon Europe. Le Conseil avait reçu 2 696 candidatures, soit un taux de succès de 14,8 %.

Ce financement, qui s'adresse à des scientifiques ayant obtenu leur doctorat il y a deux à sept ans, entend soutenir des projets de recherche exploratoire sur une durée maximale de cinq ans, avec un budget de 1,5 M€. Les bourses « Starting » sont le premier type de financement européen accessible aux jeunes chercheurs, avant les bourses « Consolidator » (jusqu'à 2 M€ et sept à douze ans après le doctorat) et « Advanced » (jusqu'à 2,5 M€ pour les chercheurs confirmés).

Cette année, 43 % des bourses ont été accordées à des chercheuses, la proportion la plus élevée depuis le début du programme « Starting ».

L'ensemble des lauréats sont issus de vingt-quatre pays européens, notamment l'Allemagne (87 projets), la France (50), les Pays-Bas (44) et le Royaume-Uni (32).

Le CNRS quant à lui affiche un taux de succès de 19,6 %, avec vingt scientifiques lauréats, et demeure le premier bénéficiaire français avec 40 % des lauréats nationaux.

Parmi les vingt lauréats « Starting » hébergés par le CNRS figure :



© Prince Nana Amaniampong.

- **Prince Amaniampong**, pour le projet **ConCASM** («Controlling cavitation for the activation of small molecules »).

Chargé de recherche à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (CNRS/Université de Poitiers), Prince Amaniampong, expert en catalyse assistée par ultrasons à haute fréquence, optimise cette technique en vue

d'aider, par exemple, à la production de biogaz ou au traitement de l'eau.

Les ultrasons à basse fréquence permettent de réduire la taille des particules et améliorent l'émulsification des matériaux, alors que les ultrasons à haute fréquence favorisent la cavitation. Cette formation de bulles de vapeurs sous pression dans un liquide fait apparaître des radicaux libres qui présentent une activité catalytique. Les ultrasons à haute fréquence ont l'avantage d'y parvenir dans des conditions douces, bien loin des températures et des pressions extrêmes nécessaires pour la catalyse des mêmes réactions sans ultrasons. D'où un important gain de temps et d'argent... Prince Amaniampong emploie avec succès cette technologie pour la synthèse de produits intéressants l'industrie, par exemple celle de l'acide glucuronique, un composé difficile à synthétiser par catalyse « classique », utilisé comme précurseur de la vitamine C, ou pour tester la présence d'*Escherichia coli*, ainsi que pour la synthèse de l'acide hyaluronique, très recherché par l'industrie cosmétique.

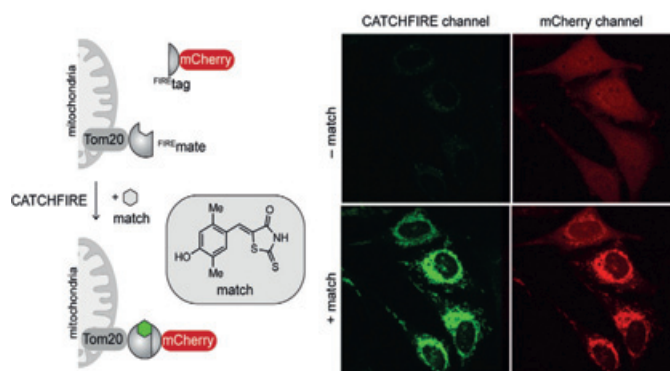
L'obtention de cette bourse ERC Starting va donner un nouvel élan à ses recherches dans le cadre du projet ConCASM, avec l'utilisation d'une caméra à haute cadence pour visualiser les interactions entre les bulles et les particules et des modèles

d'apprentissage supervisé pour prédire leur comportement. Il pourra ainsi concevoir des catalyseurs et des morphologies de surfaces optimales. Ces solutions devront cependant résister à l'exposition prolongée aux ultrasons.

Le projet ConCASM pourrait ainsi ouvrir la voie à une vaste gamme d'applications liées à l'activation de molécules telles que le dioxyde de carbone, le méthane ou l'ammoniac, avec des débouchés dans la production de biogaz, le traitement de l'eau, ou les thérapies par ultrasons, comme la destruction de cellules cancéreuses.

• Source : [INC/CNRS, 05/09/2023](https://www.inrae.fr/actualites/2023/09/05/erc-starting-2023).

CATCHFIRE : un outil innovant pour contrôler la vie intime des cellules et la visualiser par fluorescence



CATCHFIRE en action dans des cellules mammifères co-exprimant la protéine de la membrane externe des mitochondries Tom20 fusionnée à FIREmate et la protéine fluorescente rouge mCherry fusionnée à FIREtag. L'addition de « match » induit l'interaction des deux protéines (visible grâce à l'activation de sa fluorescence verte) conduisant au recrutement de mCherry à la surface des mitochondries. © Arnaud Gautier & Franck Perez.

Expression des gènes, transport des protéines, activation des voies de signalisation, réponse immunitaire, communication inter- et intracellulaire... Tous les processus fondamentaux en biologie sont régis par des mécanismes complexes régulés par la proximité physique de molécules. Comment contrôler et visualiser ces rapprochements pour mieux comprendre et élucider les phénomènes qui se déroulent dans la cellule ? Comment exploiter ces rapprochements dans des applications diverses ? Les équipes d'Arnaud Gautier, chercheur au Laboratoire des Biomolécules (Sorbonne Université, ENS-PSL Université, CNRS) et de Franck Perez, directeur de recherche CNRS à l'Institut Curie (unité Biologie Cellulaire et Cancer/Institut Curie/CNRS) ont conçu un outil moléculaire original et inédit capable de contrôler artificiellement la proximité de deux protéines dans les cellules, mais également de visualiser leurs interactions, afin de disséquer les différents événements moléculaires impliqués.

Comment fonctionne la nouvelle méthode baptisée CATCHFIRE («Chemically assisted tethering of chimera by fluorogenic induced recognition») ? Les deux molécules d'intérêt (par exemple mCherry et Tom20 dans la figure) sont fusionnées à deux petits domaines protéiques (Firemate et Firetag), lesquels sont capables d'interagir ensemble en présence d'une petite molécule synthétique, appelée « match », jouant le rôle de colle moléculaire. Lorsque les deux domaines interagissent, la molécule « match » voit sa fluorescence augmenter d'un facteur 100. L'avantage de CATCHFIRE est que cet outil peut se reproduire et interagir à l'envi avec quantité de protéines. Ainsi, cette approche objective et quantitative a permis aux chercheurs de contrôler et suivre différentes interactions impliquées dans le transport et la localisation des protéines,

le trafic de protéines sécrétoires, le transport d'organelles tels que les lysosomes, et des mécanismes cellulaires tels que la mitophagie. De plus, ils ont exploité la nature fluorogénique de CATCHFIRE pour concevoir de nouveaux senseurs, des « biocapteurs » capables de quantifier l'activation de certaines voies de signalisation ou le déclenchement de processus cellulaires tels que l'apoptose (mort cellulaire programmée). Autre atout du système : il est réversible.

Ces travaux pluridisciplinaires laissent entrevoir quantités d'applications pour l'étude de processus biologiques fondamentaux mais aussi en biomédecine, pour les maladies génétiques et métaboliques par exemple, ou encore dans le domaine de la thérapie cellulaire pour le traitement des cancers.

• Source : INC/CNRS, 29/08/2023.

Réf. : S. Bottone, O. Joliot, Z. Vildan Cakil, L. El Hajji, L.-M. Rakotoarison, G. Boncompain, F. Perez, A. Gautier, A fluorogenic chemically induced dimerization technology for controlling, imaging and sensing protein proximity, *Nature Methods*, 28/08/2023, <https://doi.org/10.1038/s41592-023-01988-8>.

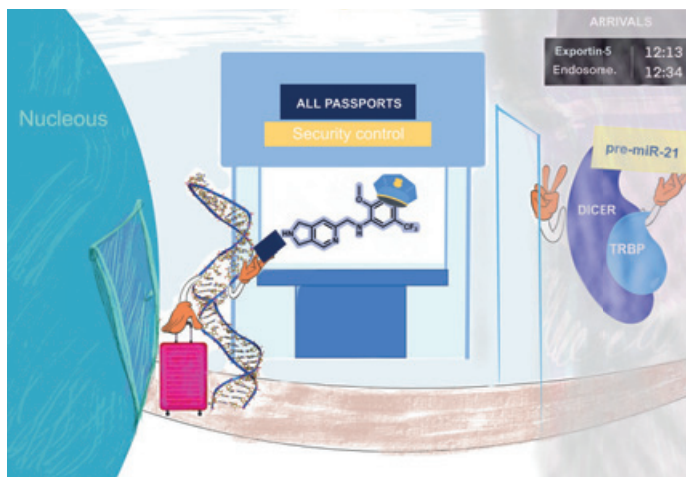
Malcom : un projet de recherche international pour l'IA appliquée à la chimie des matériaux

Un nouveau projet de recherche international en chimie (IRP) a démarré entre la France et la Belgique. Il vise à utiliser l'IA et la science des données pour accélérer la découverte de matériaux plus performants, de procédés de synthèse, de mise en forme et de recyclage plus durables. Cyril Aymonier, directeur de recherche CNRS et directeur de l'Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB, CNRS/Université de Bordeaux/Bordeaux INP) et Carole Lecoutre, ingénieure de recherche CNRS à l'ICMCB et porteuse de l'IRP, racontent comment cet IRP est un véritable tremplin pour la recherche fondamentale dans le domaine des matériaux.

• Source : INC/CNRS, 05/09/2023.

À découvrir en ligne : www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/malcom-un-projet-de-recherche-international-pour-lia-appliquee-la-chimie-des-materiaux

Cibler un ARN oncogène par des petites molécules durables et efficaces



© Véronique Michelet.

Cibler l'ARN pour soigner des pathologies infectieuses ou cancéreuses, ou encore des maladies inflammatoires ou rares, est une stratégie thérapeutique en plein essor. En particulier, la conception de petites molécules, appelées ligands, capables d'interagir en se liant de manière sélective à une cible ARN choisie représente un défi majeur pour la chimie médicamenteuse. En effet, la plupart des médicaments connus ciblent des protéines, qui ne représentent qu'une très petite partie de ce que le génome humain produit. La majeure partie de cette

production consiste en une myriade d'ARN qui sont impliqués dans de très nombreuses fonctions biologiques comme le transport de l'information génétique, la synthèse des protéines, la régulation de l'expression des gènes ou le métabolisme cellulaire.

C'est dans ce contexte que des équipes de l'Institut de chimie de Nice (CNRS/Université Côte d'Azur) et du IQS School of Engineering Universitat Ramon Llull de Barcelone ont élaboré toute une famille de ligands d'ARN à partir d'une brique de base unique : un noyau aromatique de type pyridine fonctionnalisée. En modifiant cette brique de base, ils ont conçu et synthétisé toute une bibliothèque de petites molécules qui ciblent la production du micro-ARN 21 (miR-21). Ce micro-ARN impliqué dans de très nombreux processus physiologiques et pathologiques régule notamment la prolifération des cellules cancéreuses.

La stratégie de synthèse de cette famille de ligands est basée sur une étape clé de catalyse au ruthénium, selon un processus de cyclisation à économie d'atome qui respecte au mieux les douze principes de la chimie verte. En utilisant cette approche durable, les molécules ont été conçues pour se lier spécifiquement à la structure en épingle à cheveux du pré-miR-21 et inhiber ainsi le fonctionnement de l'enzyme responsable de la maturation du miR-21.

L'étude montre que les molécules sélectionnées ont une très grande affinité pour le pré-miR-21 et une bonne sélectivité contre d'autres structures d'acides nucléiques. L'étude de leur mécanisme d'action a permis d'identifier les parties des composés les plus actives et d'établir des relations structure-activité inédites. Ces résultats ouvrent la voie à de nouvelles stratégies durables pour cibler les microARN oncogènes ou leur production.

• Source : INC/CNRS, 05/09/2023.

Réf. : I. Shchegoleva, D. Fernández-Remacha, R. Estrada-Tejedor, M. Duca, V. Michelet, De-novo design of pre-miR-21 maturation inhibitors: synthesis and activity assessment, *Chem. Eur. J.*, 2023, <https://doi.org/10.1002/chem.202300825>

Vers des silicones plus respectueux de la santé et de l'environnement

Les polysiloxanes, nom scientifique des silicones, possèdent des propriétés exceptionnelles et sont donc utilisés dans de nombreux domaines. Du cosmétique à l'aérospatial, on les retrouve absolument partout ! Néanmoins, lors de leur synthèse, peuvent se former des oligosiloxanes cycliques, de petites molécules dont certaines sont classées toxiques pour l'environnement et suspectées comme pouvant être des perturbateurs endocriniens.

Pour corriger cet inconvénient, une équipe de scientifiques du Laboratoire Hétérochimie fondamentale et appliqué (CNRS/Université de Toulouse Paul Sabatier), de l'entreprise Elkem Silicones et du Département de chimie de l'Université autonome de Barcelone, dirigée par un chercheur du CNRS, vient de mettre au point un nouveau procédé permettant de synthétiser des silicones à partir de siloxanes cycliques de manière plus propre et plus écologique, tout en empêchant la formation de ces impuretés dans le produit fini. Ces résultats, publiés dans *Science*, pourraient avoir des retombées considérables dans le secteur industriel.

• Source : CNRS, 31/08/2023.

Réf. : L. Shi, A. Boulègue-Mondière, D. Blanc, A. Baceiredo, V. Branchadell, T. Kato, Ring-opening polymerization of cyclic oligosiloxanes without producing cyclic oligomers, *Science*, 01/09/2023.

Verkor : une levée de fonds record pour une startup en France



© Verkor.

Fondée en juillet 2020 et basée à Grenoble, Verkor a annoncé une levée de fonds de près de 2 milliards d'euros pour permettre la construction de sa gigafactory de Dunkerque (Nord). L'entreprise doit fournir à Renault des batteries de haute performance pour ses futurs véhicules électriques haut de gamme.

La gigafactory aura une capacité de production initiale de 16 GWh/an. Située dans le port de Dunkerque, elle devrait être opérationnelle d'ici 2025 et créera environ 1 200 emplois directs et 3 000 emplois indirects. Cette installation fait de Verkor un partenaire majeur des acteurs de la mobilité et du stockage stationnaire en fournissant des batteries européennes performantes et bas-carbone pour faciliter la transition énergétique.

• Source : Verkor, 14/09/2023.

Vers une première production industrielle d'hélium en France

L'hélium est une ressource rare et stratégique, nécessaire à de nombreuses industries (médicale, électronique, spatiale, recyclage de métaux stratégiques, etc.). Or, 100 % de l'hélium consommé en Europe de l'Ouest est importé hors de ses frontières, majoritairement des États-Unis, du Qatar et de l'Algérie à grands frais énergétiques et écologiques. Cette dépendance aux importations est d'autant plus exacerbée par le contexte

géopolitique et les difficultés de transport mondiales actuelles. Une valorisation locale de l'hélium permettrait ainsi de contribuer à la fois à la souveraineté nationale et à la réduction drastique de l'impact écologique de la filière.

Pionnière en Europe, la société 45-8 ENERGY s'était vu octroyer en septembre 2022 un permis exclusif de recherches (PER) hélium et ressources connexes, appelé « Avant-Monts franc-comtois », par le ministère de la Transition écologique. Située dans l'ouest du département du Doubs, la zone du PER s'étend sur 306 km² et présente un intérêt prospectif important en hélium, en association à des gaz non combustibles. Dans le cadre de l'Appel à manifestation d'intérêts « Intrants dépendance russe, biélorusse ou ukrainienne » du plan d'investissement France 2030, opéré par Bpifrance., 45-8 ENERGY vient de recevoir un financement de 2,88 M€ dans le but d'accélérer la mise en œuvre d'un projet de production industrielle d'hélium dans le département du Doubs. La zone présente un intérêt particulier pour son potentiel important en hélium qui avait été initialement détecté fortuitement dans les années 1950-1960. Dans un contexte d'absolue nécessité de souveraineté nationale et de réussite de notre transition écologique, la société s'est lancé le défi de produire cette ressource stratégique de manière responsable et en circuit-court, au plus proche des foyers de consommation européens. Soutenu et accompagné par des partenaires scientifiques locaux tels que le BRGM - Service Géologique National, le Laboratoire Chrono Environnement (Université de Franche-Comté, CNRS), le projet vise également à mieux comprendre le système géologique de cette ressource critique dont les besoins sont de plus en plus prégnants.

Depuis sa création en 2017, 45-8 ENERGY a su s'imposer sur le marché européen de l'hélium et de l'hydrogène naturel avec l'obtention de plusieurs permis d'exploration et de production. Au-delà, la société s'implique sur l'utilisation la plus responsable de la ressource en travaillant notamment à l'avènement d'une filière circulaire de l'hélium en développant des solutions de recyclage spécifiques, comme le projet Recycl'He© qui sera lancé en juillet 2024.

• Source : 45-8 ENERGY, 05/09/2023.

Ville de demain, une exploration en 1 000+ solutions



En écho à l'exposition « Urgence climatique », la Cité des sciences et de l'industrie accueillera jusqu'au 7 janvier 2024 cette nouvelle exposition conçue par la Fondation Solar Impulse, dans la continuité de l'esprit pionnier incarné par l'avion solaire, exposé au cœur de la Cité. Centrée sur les enjeux de la transition écologique en milieu urbain, l'exposition « Ville de demain » invite le public à explorer les multiples approches novatrices que les technologies d'aujourd'hui proposent pour protéger l'environnement tout en favorisant le développement économique. À travers un parcours ludique, les visiteurs partent à la découverte de propositions concrètes et efficaces, développées dans les domaines de l'énergie, de l'eau, de la construction, de l'habitat durable, de la mobilité, ou encore de la gestion des déchets. Le défi des 1 000+ « Solutions efficaces » est une initiative née en Suisse. Pour relever les défis de la transition écologique, Bertrand Piccard et la Fondation Solar Impulse* ont réussi, en 2021, à identifier 1 000 solutions qui ont reçu le label « Solution efficace », l'un des premiers labels pour les entreprises à associer protection de l'environnement et développement économique dans les domaines de l'eau, de l'énergie, de la mobilité, des infrastructures, de l'industrie, de l'agriculture et de l'économie circulaire. À ce jour, ce sont plus de 1 500 « solutions efficaces », sélectionnées sur la base d'un processus d'évaluation strict réalisé par un groupe d'experts indépendants, qui sont mises en lumière sur le site de la Fondation.

• www.cite-sciences.fr/fr/au-programme/expos-temporaires/prochainement/ville-de-demain

*<https://solarimpulse.com>

Solvay poursuit son expansion en Chine

Solvay a annoncé l'expansion de son Centre de recherche et d'innovation (R&I), avec l'inauguration d'un nouveau bâtiment abritant plusieurs laboratoires de pointe dans le parc technologique de Solvay Shanghai. Le groupe a investi environ 5 M€ depuis 2005, afin de mieux soutenir les entreprises locales et de répondre à la demande croissante de solutions innovantes et durables dans la région. Outre les matériaux avancés, les applications industrielles et la recherche sur les biens de consommation, la nouvelle plateforme d'innovation dessert des secteurs critiques tels que l'hydrogène vert, l'électronique et les semi-conducteurs, et comprend un laboratoire d'automatisation et de robotique - un bond en avant dans le parcours de transformation de Solvay vers l'évolution numérique. Créé en 1997, le Centre de Solvay Chine est devenu le troisième centre de recherche du groupe dans le monde, avec une équipe d'environ 170 scientifiques, ingénieurs et techniciens. Au cours des cinq dernières années, le centre a déposé 89 demandes de brevet et publié 84 articles dans des revues scientifiques internationales, dont quinze en ont fait la couverture. Les compétences clés de ce centre comprennent le développement d'applications de matériaux avancés et le renforcement de la synthèse et des processus afin d'apporter des solutions innovantes à des marchés clés tels que les transports, les applications industrielles et les biens de consommation. Des partenariats solides avec les clients et une collaboration avec les académies et les universités du monde entier ont été mis en place.

Outre le nouveau bâtiment de recherche, Solvay a récemment lancé son laboratoire d'application et de développement de matériaux à Shanghai pour répondre à la demande croissante de solutions personnalisées de haute performance de la part des principaux marchés locaux tels que l'automobile, les nouvelles énergies, la pharmacie, les semi-conducteurs.

• Source : Solvay, 06/09/2023.

Double anniversaire pour Arkema en Chine

Arkema a célébré les 25 ans du site industriel de Changshu, l'une des plus grandes plateformes industrielles du groupe dans le monde, et les 10 ans du Centre de R&D de Changshu (CRDC).

La manière dont le site de Changshu et le centre de R&D de Changshu se sont développés au fil des années reflète les 40 ans d'histoire et d'engagement d'Arkema sur le marché chinois, le développement durable du groupe étant au cœur de cet engagement depuis le début.

Situé dans le parc industriel des matériaux avancés de Changshu, dans la province de Jiangsu, le site intègre la production, la R&D et un centre régional de services partagés, ce qui représente un investissement d'environ 600 M€. Depuis sa construction en 1998, le site investit et se modernise ; il compte environ mille employés et est aujourd'hui reconnu dans nombre de domaines à fort potentiel de croissance : batteries au lithium, énergie propre, revêtements plus respectueux de l'environnement, efficacité énergétique des bâtiments, sport et électronique grand public. Ces dernières années, le site de Changshu a servi de pont entre le groupe Arkema et le marché chinois et continue d'accompagner les industries locales. L'année dernière, Arkema (Changshu) Fluorochemicals Co. Ltd. et Changshu Gaotai Auxiliaries Co. Ltd. ont reçu le « Special Contribution Award of the Year » pour leur contribution au développement économique de Suzhou.

Pour répondre aux besoins croissants du marché local, le site a également continué à augmenter sa production. Au début de cette année, le site de Changshu a augmenté de 50 % sa capacité de production de polymères fluorés PVDF, offrant ainsi des solutions durables et performantes aux marchés locaux et asiatiques. Au cours du deuxième trimestre, une nouvelle usine de poudres de polyamide 11 a été créée, permettant de répondre à la demande croissante de l'Asie pour des matériaux recyclables et à haute performance d'origine biologique. Quant au centre de R&D, créé en 2013, il est devenu depuis le plus grand centre de R&D d'Arkema en Asie. Depuis dix ans, il a permis de créer un certain nombre de nouveaux produits et solutions capables de répondre aux attentes et aux besoins de l'industrie et des clients locaux.

À mesure que la politique environnementale de la Chine et les politiques de pic d'émissions et de neutralité en matière de carbone se mettent en place, les énergies propres (batteries

Les lauréats du 11^e Concours de cuisine note à note



« Summer with sustainability », « The ugly apple » et « La vie en rose ».

Cette année, sur le thème de « pertes et gaspillages », trente-cinq recettes ont été proposées par des concurrents du monde entier (Équateur, États-Unis, France, Ghana, Inde, Mexique, Pakistan, Ukraine, etc.).

- 1^{er} prix : Dnyanada Shende, étudiante du Master Erasmus Mundus « Food Innovation and Product Design » (AgroParisTech, Technological University Dublin, Université de Lund et Université de Naples), pour « Summer with sustainability ». Elle a reproduit un « lait », qu'elle a associé à un « gâteau de goût mangue » (à base de carraghénanes kappa), des « nouilles de spiruline et d'agar-agar », des disques de reproduction de pastèque, intégrant des fibres, des « pétales » entièrement de synthèse (goût, couleur, consistance).

- 2^e prix : Shivani Abensour, étudiante qui a commencé par un Bachelor de chimie à Cambridge et est actuellement à HEC, pour « The ugly apple ». Son plat voulait promouvoir les actions de valorisation des « légumes et fruits moches ». On notera qu'elle a préparé cela sans aucun soutien institutionnel, dans sa cuisine, en extrayant les ingrédients dont elle avait besoin.

- 3^e prix : Léa Bellot, Clémentine Hong, Angèle Guéguen, étudiants de l'ESIAB (École supérieure d'ingénieurs en agroalimentaire de Bretagne atlantique), pour « La vie en rose ». Le plat fait usage d'extraits préparés à cette occasion (extraits éthanoliques de pain grillé, par exemple).

L'intégralité de l'événement a été enregistrée ; retrouvez-le en ligne sur le site Internet du Centre international de gastronomie moléculaire et physique, INRAE-AgroParisTech, avec toutes les recettes des concurrents**.

Rendez-vous l'an prochain avec un nouveau concours sur le thème de l'énergie.

*Voir *L'Act. Chim.*, 483, p. 51.

**<https://icmpg.hub.inrae.fr/international-activities-of-the-international-centre-of-molecular-gastronomy/note-by-note-cooking/int-contests/cnan11>

au lithium, énergie éolienne, photovoltaïque, énergie hydrogène) continueront à se développer. L'énergie propre est l'un des principaux domaines d'innovation du Centre. Produit phare d'Arkema, le Rilsan® PA11 est le matériau idéal pour les barrières à l'hydrogène grâce à son origine 100 % renouvelable et à ses caractéristiques physiques exceptionnelles. Les peroxydes organiques Luperox® sont utilisés comme additifs de niche « critiques » optimisant les procédés des clients dans de multiples applications, y compris dans le domaine du solaire. Kynar® fluoropolymères est un composant clé dans les batteries au lithium pour améliorer la densité énergétique, la performance à des températures élevées et l'adhérence du liant de la batterie, ainsi que pour améliorer la sécurité de traitement de la fabrication des batteries.

Après 25 ans de réalisations et une décennie d'innovation et de recherche, Arkema est prêt à ouvrir un nouveau chapitre. La productivité et les réalisations d'Arkema à Changshu reflètent l'ascension économique de la Chine. En tant qu'entreprise de matériaux de spécialité, le groupe continuera à renforcer sa position et à faire avancer la transformation de l'industrie en matière d'environnement et d'innovation.

• Source : Arkema, 06/06/2023.

Enseignement et formation

Audrey Soric, nouvelle directrice de l'ENSCR



© www.davidferriere.com

Professeure en génie des procédés et directrice de la formation Ingénieur à l'École centrale de Marseille (2019-2022), Audrey Soric a été nommée directrice de l'École Nationale

Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR). Elle succède à Régis Gautier, directeur de l'établissement depuis cinq ans.

Après un DEA de chimie appliquée et procédés industriels (Sorbonne Université et Chimie ParisTech-PSL), suivi d'un doctorat en génie des procédés portant sur l'influence de la polarisation sur la purification du silicium fondu par plasma thermique, Audrey Soric a rejoint Centrale Marseille et l'équipe de recherche du Laboratoire M2P2-Mécanique, modélisation et procédés propres, spécialisée dans le traitement des eaux usées et des déchets, où elle coordonne des programmes de recherches académiques et industriels. Ses travaux sur le dessalement d'eau de mer par osmose inverse alimentée par panneaux photovoltaïques lui valent en 2009 le Prix spécial de l'innovation Trophées Energie Efficace EDF, et ses recherches sur la production de biohydrogène par valorisation biologique des eaux usées sont récompensées par le Prix de l'Innovation - Plan Climat Energie du Conseil général des Alpes maritimes. En parallèle, elle s'engage dans des missions de développement durable et rejoint la Commission DDRS de la Conférence des grandes écoles.

En poste depuis le 1^{er} juillet à la direction de l'ENSCR, son ambition est de former des élèves-ingénieurs responsables et engagés dans la transformation de la société : « *L'expertise de nos ingénieurs doit évoluer vers la recherche de solutions soutenables et efficaces orientées notamment vers les techniques de recyclage, l'adaptation des procédés à de nouvelles matières premières et le développement de technologies innovantes, sans oublier les approches lowtech* ».

• Source : ENSCR, 06/09/2023.

Erratum

Dans l'article de M. Sylla-Iyarreta Veitia (*L'Act. Chim.* 486, p. 41), la formule de la tartrazine (*figure 5*) est erronée. Voici la bonne formule :



23-24 novembre 2023

Colloque « Patrimoine de la chimie : les bâtiments, les instruments et les chimistes »

École nationale supérieure de chimie de Rennes

Ce colloque se déroulera sur deux jours avec :

- Une journée de présentation d'études de cas précédée d'une conférence d'intérêt général à destination du grand public, des scolaires et des enseignants ;
- Une journée de visites des différentes collections rennaises valorisant le patrimoine scientifique et technique (visites sur réservation).

Inscription jusqu'au 23 octobre

• www.sfhc.fr ; www.rennesciences.fr



Le plus grand menu du monde Histoires naturelles dans nos assiettes

B. François
272 p., 19,50 €
Fayard, 2023

Le titre du livre m'a intrigué et je me suis « régalé » (si j'ose dire) en le lisant. Humour, érudition et poésie sont les trois noms qui pourraient caractériser le contenu de l'ouvrage. L'auteur, biophysicien, nous entraîne dans des histoires insoupçonnées, toutes aussi croustillantes les unes que les autres, concernant le contenu de nos assiettes selon un menu gourmand. Je n'ai retenu ici que quelques exemples qui m'ont particulièrement intéressé.

Le botaniste du Jardin du Roi (actuellement notre Jardin des Plantes) à Paris, Sébastien Vaillant (au nom bien porté) qui étudia un pistachier présente en 1717 une communication devant l'Académie des sciences, « *les fleurs sont le sexe des plantes* », dans un langage fleuri comme l'auteur l'indique... ce qui scandalisa à l'époque les Jésuites. Le botaniste vit sa carrière stoppée brutalement pour avoir brisé le tabou !

Les papilles gustatives du poisson ne se trouvent pas seulement dans la bouche mais sont réparties sur tout le corps ; la respiration du poisson libère du CO_2 qui, dissous dans l'eau, donne la saveur acide informant le poisson de la présence d'une proie par exemple !

Le développement de la production de la tomate doit beaucoup aux soldats marseillais montés à Paris en 1792 pour défendre la Patrie en danger sur les airs de la Marseillaise. C'est Pierre Poivre (ça ne s'invente pas !) qui découvrit la muscade en ramenant après moult aventures des plants pour les replanter dans le Jardin du Roi. On apprend que les yeux des pommes de terre décrivent une hélice parfaitement régulière et en plus que : entre un œil, l'extrémité du tubercule et l'œil suivant, il y a un angle de 137,5 degrés : l'angle d'or mathématiquement reconnu par les architectes pour être responsable de l'harmonie et de la beauté.

On comprend à la page 192, avec un mot étrange pour moi, la smoltification (ou plus simplement l'osmose pour les chimistes), qui permet aux saumons nés en eau douce de pouvoir vivre en mer où ils doivent boire sans cesse pour ne pas voir leurs cellules éclater.

C'est le champignon appelé amadou qui pousse sur les arbres feuillus qui, récupéré, conduit à un matériau très inflammable qui nous permet de se faire cuire une omelette aux champignons.

Par ailleurs, on apprend que c'est un certain Amédée-François Frézier (eh oui !) qui ramena du Chili des plants de fraises en France...

Le sucre filé que l'on trouve dans les fêtes foraines, par exemple dans les barbes à papa, résulte d'un phénomène bien connu sous le nom de transition vitreuse.

Un petit regret cependant avec deux approximations sur le pouvoir rotatoire et les acides tartriques dans le vin d'Arbois de Pasteur.

Ces anecdotes ne sont qu'une petite partie de celles décrites dans le livre. L'auteur raconte ces histoires naturelles à travers ses deux compagnons préférés : le pistachier du Jardin des Plantes et Franck Buckland, un naturaliste anglais du XIX^e siècle, personnage particulièrement attachant.

Je souhaitais par ces quelques lignes faire partager mon enthousiasme aux lecteurs de *L'Actualité Chimique*.

Jean-Pierre Foulon

À signaler



Aux origines d'AZF Le problème de l'azote en France (1919-1940)

M. Llopert
400 p., 28 €
Presses Universitaires
François-Rabelais de Tours,
2023

Pour moderniser son agriculture, et disposer de suffisamment de poudres et explosifs en cas de guerre, le gouvernement français décide de créer en 1924, à Toulouse, l'Office national industriel de l'azote (ONIA) qui deviendra plus tard AZF. Revenant sur les origines de l'usine et sur les raisons de sa création, ce livre analyse les deux premières décennies d'existence de l'entreprise, en essayant de comprendre comment elle a contribué à la résolution du « problème de l'azote » durant l'entre-deux-guerres. Adoptant une perspective globale, ce livre replace la trajectoire de l'ONIA dans le contexte plus large d'une époque marquée par une évolution rapide des techniques, des marchés, de la législation sociale, et du rôle de l'État en matière économique.

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° 1057 (octobre 2023)

- Vous pouvez le dire en français... : le vocabulaire de la chimie et de la mécanique quantique, par H. Arribart.
- Introduction à l'idée de transformation chimique par la réalisation de mélanges en classe de sixième, par A. Talenti, I. Kermen et S. Canac.
- Étude cinétique d'un composé photochrome par spectroscopie infrarouge, par S. Clède et J. Piard.
- Compte-rendu des 55^e Olympiades internationales de chimie (Zurich (Suisse), 16-25 juillet 2023), par A. Lenormand.
- Du cosmos au centre de la Terre : voyage au cœur de la matière grâce à la muographie, par J. Marteau.
- Des métiers qui permettent la production d'électricité, par S. Robert.
- Proposition d'aménagement du programme des épreuves de physique-chimie : baccalauréat général 2024, par la Rédaction de l'UdPPC.

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

Agenda

28-31 octobre 2023

70^e Congrès de l'UdPPC

Clermont-Ferrand
www.udppc.asso.fr/congres

2-3 novembre 2023

TrapCat

3rd Trans Pyrenean meeting in catalysis
Toulouse
<https://trapcat3-2023.sciencesconf.org>

6-9 novembre 2023

Aquatech 2023

Amsterdam (Pays-Bas)
www.aquatechtrade.com/amsterdam

7-10 novembre 2023

ISOP 2023

10th International symposium
on photochromism
Nara (Japon)
<https://isop2023.org>

8 novembre 2023

Chimie, recyclage et économie circulaire

Paris
Dans le cadre des colloques « Chimie et... ».
<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/recyclage-economie-circulaire>

20-22 novembre 2023

Journées REFRAIN 2023 & 20 ans du LMC14

Paris-Saclay
<https://events2023-lmc14.sciencesconf.org>

20-24 novembre 2023

ChemBio 2023

École thématique
Le Touquet
Voir n° 487, p. 61.
<https://ecole-chemobiologie2021.cnrs.fr>

20-24 novembre 2023

GFP 2023

51^e Colloque nationale du GFP
Talence
Voir n° 487, p. 62.
<https://gfp2023.sciencesconf.org>

22 novembre 2023

Journée des utilisateurs d'Infranalytics

Strasbourg
<https://infranalytics.fr/evenements/calendrier/detailevenement/98/-/journee-des-utilisateurs-et-utilisatrices-d-infranalytics>

22-24 novembre 2023

V13

13th International vanadium symposium
Lisbonne (Portugal)
www.euchems.eu/events/13th-international-vanadium-symposium-v13

23-24 novembre 2023

Colloque « Patrimoine de la chimie »

Rennes
Voir p. 54.
www.sfhc.fr

24 novembre 2023

Les bases de la RPE

Workshop
Strasbourg
<https://infranalytics.fr/evenements/calendrier/detailevenement/99/25/workshop-les-bases-de-la-rpe>

28-29 novembre 2023

Advanced recycling conference

Cologne (Allemagne)
<https://advanced-recycling.eu>

5 décembre 2023

Journée d'automne de la DCO

Paris
Voir p. 57.
<https://dco-automne2023.sciencesconf.org/>

7 décembre 2023

3^e Rencontres Académie-Industrie

Paris
Thème : L'hydrogène, vecteur énergétique et réactif chimique.
www.cncchimie.org/rencontres-cnc-3

7 décembre 2023

Postgraduate symposium XVII

Biological and medicinal chemistry symposium for postgraduates 2023
Oxford (Royaume-Uni)
www.rscbmcs.org/events/psxvii

8 décembre 2023

MedChem 2023

Medicinal chemistry 2.0
Bruxelles (Belgique)
www.medchem.be

12-14 décembre 2023

Nice winter 2023

International conference on bioinspired and biobased chemistry & materials
Nice
www.nice-conference.com

18-20 décembre 2023

ISBOC-13

13th International symposium on bioorganic chemistry
Singapour
<https://iupac-isboc13.sg>

14-18 janvier 2024

PCSI 49

49th Conference on the physics and chemistry of surfaces and interfaces
Santa Fe (États-Unis)
<https://pcsi2024.avs.org>

23-26 janvier 2024

JIREC 2024

Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie
Dourdan
Voir p. 57.
<https://jirec.org/dl/accueil>

24-26 janvier 2024

SCF Chemical biology symposium 2024

Paris-Saclay
Voir p. 58.
<https://scf-chembio2024.com>

24-26 janvier 2024

1^{ères} Journées franco-italiennes de chimie de coordination

Strasbourg
Voir p. 58.
<https://jcc2024.sciencesconf.org>

30 janvier-1^{er} février 2024

Hyvolution

A world of hydrogen
Paris
<https://paris.hyvolution.com/fr>

SCF-ChemBio : une nouvelle division de la SCF



CHÉMOBIOLOGIE : CHIMIE ET VIVANT
UNE DIVISION TRANSVERSALE DE LA SCF

À la suite de la décision prise lors de l'Assemblée générale du 29 juin 2023, le groupe thématique de chimobiologie a été promu au rang de division transversale. Cette évolution constitue une reconnaissance significative de l'importance de cette thématique au sein de la SCF et de la communauté française des chercheurs en général. Le statut de division garantit une visibilité accrue, une stabilité institutionnelle et une pérennisation des actions entreprises.

Notre division rassemble un réseau diversifié de professionnels comprenant des chercheurs académiques, des acteurs de l'industrie et des étudiants en France. Nos objectifs sont de promouvoir la chimobiologie dans ses dimensions scientifiques, éducatives, applicatives, ainsi que de mettre en lumière ses contributeurs, tant aux niveaux national qu'international, par le biais d'initiatives de communication et de valorisation. En tant que division transversale, notre ambition est de favoriser les synergies entre les multiples disciplines qui la composent, tout en renforçant les liens avec les autres divisions de la SCF, notamment la division de chimie organique (DCO) qui a apporté un soutien constant depuis notre création, et avec les sociétés savantes étrangères, entre autres.

Nos actions de promotion comprennent l'attribution de prix – prix Jeune chercheur, récemment complété par un prix de thèse –, ainsi que l'organisation d'événements rassemblant les acteurs majeurs de la discipline. Nous sommes particulièrement impatients de vous recevoir au prochain symposium « SCF Chemical biology symposium 2024 » qui se tiendra à Paris-Saclay en janvier 2024 (voir ci-après).

Nous poursuivons notre implication et continuons à œuvrer avec enthousiasme et motivation au sein de cette nouvelle division. Nous espérons sincèrement que cela répondra à vos attentes concernant notre communauté. N'hésitez pas à rejoindre dès à présent la division « Chimobiologie : chimie et vivant », sans attendre le renouvellement de votre inscription à la SCF !

Le Bureau de la division*

*Boris Vauzeilles, Christophe Biot, Eric Defrancq, Dominique Guianvarc'h, Marie Lopez, Arnaud Gautier, Marie-Hélène Larraufie, Sébastien Papot, Estelle Leonard, Sylvain Marque, Yung-Sing Wong

• <https://new.societechimiquedefrance.fr/divisions/chemiobiologie/presentation>

Voir le dossier « La chimobiologie explore le vivant » paru dans *L'Act. Chim.*, 2021, 468.

Manifestations

5 décembre 2023

Journée d'automne de la DCO

Paris

La journée de la division Chimie organique se tiendra au Campus des Cordeliers (Amphithéâtre Farabeuf - Sorbonne Université), avec au programme les conférences plénières de Ruth Gschwind (Université de Regensburg, Allemagne) et Irena Stara (Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, Rép. Tchèque).

Conférenciers invités :

- Zacharias Amara (CNAM, Paris), prix Jean Normant 2023 (voir son article p. 7) ;

- Paul De Bonfils (CEISAM, Nantes), prix de thèse Dina Surdin 2023 ;

- Rodolphe Jazzar (Université de Californie, San Diego), prix Jean-Marie Lehn 2023 ;

- Frédéric Leroux (LIMA, Strasbourg), prix DCO 2023.

• <https://dco-automne2023.sciencesconf.org>

23-26 janvier 2024

JIREC 2024

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

Dourdan

Vous enseignez la chimie en lycée, en STS, en IUT, en CPGE, à l'université ou en école d'ingénieurs, voire ailleurs ? Ces journées de la division Enseignement-Formation sont l'occasion, pendant trois jours, de partager, entre pairs vos expériences,

vos découvertes, vos analyses, voire vos interrogations.

Au programme de cette 35^e édition, qui a pour thème « Enseigner et innover en chimie à l'heure du numérique » : stands, animations, tables rondes et conférences, parmi lesquelles :

- La transition numérique exposée et vécue, dans un parcours professionnel de 40 ans en R&D : hier, aujourd'hui et ... demain, par Gérard Guillaumot (SEQENS CDMO).

- Heurts et bonheurs du numérique en éducation, par Eric Bruillard (Université de Paris).

- Apports du numérique dans l'apprentissage de la physique chimie, par Yannick Almeras (Inspecteur général de l'éducation, du sport et de la recherche).

- Transitions numérique et écologiques : entre synergie et antagonisme, par Françoise Berthoud (GRICAD, Grenoble).

- Hybridation, que crée-t-on en hybridant nos enseignements ? Expériences d'étudiants et d'enseignants, par Bernadette Charlier (Université de Fribourg (Suisse) et UCLouvain (Belgique)).

- Le numérique au service de la réduction des inégalités, par Delphine Pailler (IA IPR de Poitiers) et Pascal Huguet (Laboratoire de psychologie sociale et cognitive).

- Jeux sérieux en chimie organique : apprendre en s'amusant en licence, par Jean-Yves Winum (Université de Montpellier), prix 2023 de la DEF.

- Retour sur la création d'un nouveau Master attractif à l'université : quels besoins ? Quels leviers ? Quelles difficultés ?, par Grégory Chatel (Université Savoie Mont Blanc), prix 2023 de la DEF.

- Le numérique dans l'enseignement de la physique-chimie : pourquoi ? Quand ? Comment ? Table ronde animée par Cécile Bruyère, Inspectrice générale de l'éducation, du sport et de

Prix DEF 2023

Le Bureau de la division Enseignement-Formation a décidé de co-attribuer le prix 2023 à :



@Alice Treuvey - USMB.

• **Grégory Chatel** (Université Savoie Mont Blanc), pour son engagement pour l'enseignement et la formation en chimie verte, notamment au travers de la création et le pilotage d'un nouveau Master «Chimie verte et éco-innovations».



• **Jean-Yves Winum** (Université de Montpellier), pour son investissement et ses responsabilités au long cours au Département de Chimie de l'Université de Montpellier, au service des étudiants de Licence et de Master, et pour ses nombreuses actions didactiques.

la recherche, et Jonathan Piard, professeur au Département d'enseignement et de recherche de l'ENS Paris-Saclay.

Le nombre de places de cette édition est limité, et la date limite des inscriptions est fixée au 8 novembre. Les adhérent.es de la SCF et de l'UdPPC bénéficient d'une réduction. Inscrivez-vous vite !

• <https://jirec.org/dl/accueil>

24-26 janvier 2024

1^{ères} Journées franco-italiennes de chimie de coordination Strasbourg

Les Journées de la division Chimie de coordination (JCC) deviennent internationales : les prochaines journées sont organisées en 2024 par nos collègues strasbourgeois dans un nouveau format international, en collaboration avec nos confrères italiens de la Divisione di Chimica Inorganica (DCI-SCI) et le Gruppo Interdivisionale di Chimica Organometallica (GICO-SCI) de la Società Chimica Italiana (SCI).

Ces 1^{ères} Journées franco-italiennes se tiendront à l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS) sur le Campus de l'Esplanade. Cet événement scientifique vise à rassembler les communautés de chimistes de la coordination des deux pays.

Le programme comprendra douze conférences invitées, dont celles des lauréats 2023 des prix DCC-SCF, et environ trente-cinq communications orales et deux sessions de posters.

L'inscription et la soumission de résumés sont ouvertes jusqu'au 15 novembre. Pour des raisons d'organisation, le nombre de participants sera limité à 150 personnes.

Au programme :

- Vincent Artero (CEA, Université Grenoble Alpes) ;
- Paola Belanzoni (Università degli Studi di Perugia) ;
- Mauro Botta (Università degli Studi del Piemonte Orientale) ;
- Clément Camp (CPE, Université de Lyon 1 & CNRS), prix Jeune chercheur DCC 2023 ;
- Daniele Cortecchia (Università degli Studi di Bologna) ;
- Gilles Gasser (Chimie Paris, PSL University), prix Chercheur confirmé DCC 2023 ;
- Laurence Grimaud (ENS, Paris Sciences et Lettres) ;
- Angela Lombardi (Università degli Studi di Napoli « Federico II ») ;
- Blanca Martin-Vaca (Université Paul Sabatier Toulouse & CNRS) ;
- Marinella Mazzanti (EPFL, Suisse).
- Mariachiara Pastore (Université de Lorraine & CNRS) ;
- Fabio Ragaini (Università degli Studi di Milano).

• <https://jcc2024.sciencesconf.org>

24-26 janvier 2024

SCF Chemical biology symposium 2024 Paris-Saclay

Sponsorisé par l'European Chemical Society (EuChemS), the European Federation for Medicinal Chemistry (EFMC), et l'European Research Council (ERC), ce symposium est organisé par SCF-ChemBio, la nouvelle division de la SCF.

Conférenciers au programme :

- Wesley Blackaby (Institut de R&D Servier Paris-Saclay) ;
- Christine Courillon (ERC, Belgique) ;
- Gilles Guichard (Université de Bordeaux) ;
- Michal Hocek (IOCB Prague & Charles University, Rép. Tchèque) ;
- Andrey Klymchenko (Université de Strasbourg) ;
- Jennifer Kohler (University of Texas Southwestern Medical Center, E.-U.) ;
- José Luis Mascareñas (Universidad de Santiago de Compostela, Espagne) ;
- Kirsten McAulay (University of Dundee, Scotland, R.-U.) ;
- Andrea Rentmeister (University of Münster, Allemagne) ;
- Marc Robillard (Tagworks Pharmaceuticals, Pays-Bas) ;
- Sandrine Sagan (Sorbonne Université, Paris) ;
- Olalla Vázquez (Marburg University, Allemagne) ;
- David Vocado (Simon Fraser University, Canada).

• <https://scf-chembio2024.com>



Toute l'actualité de la
Société Chimique de France

et bien plus...

societechimiquedefrance.fr

Le SF₅ : un groupe fluoré à grand potentiel

Le SF₅, un groupe fluoré émergent

Le groupe pentafluorosulfanyl (SF₅) fait partie des groupes fluorés dits émergents. Bien que découvert dans les années 1950, il ne connaît un engouement exponentiel que depuis les vingt dernières années. Souvent appelé « super CF₃ », il est comparé à ce dernier par ses propriétés physico-chimiques proches mais exacerbées. Le groupe SF₅ possède une géométrie unique de type octaédrique et un large volume. Sa haute lipophilie permet l'amélioration de la capacité de perméation des membranes cellulaires avec les récepteurs biologiques, et sa forte électronégativité lui confère une grande stabilité métabolique. Toutes ces propriétés font du groupe SF₅ une alternative intéressante au groupement CF₃ en tant que bioisostère, en particulier dans le développement de médicaments [1].

Des domaines d'application variés

Le potentiel thérapeutique observé pour les molécules contenant le motif SF₅ est souvent équivalent, sinon meilleur que celles disposant d'un motif CF₃ [2] comme, par exemple, pour la SF₅-méfloquine évaluée pour son activité antipaludique [3]. Le caractère fortement électro attracteur du groupe SF₅ est également mis à profit en chimie des matériaux pour la synthèse de matrices à cristaux liquides utilisés par exemple dans les écrans LCD [4] (figure 1). Ainsi le groupe SF₅, fortement polaire et électro attracteur, permet d'améliorer la tension de seuil des cristaux liquides, comme l'indique la valeur d'anisotropie diélectrique Δε de 12,0 pour SF₅ vs 8,6 pour CF₃ [5]. En agrochimie, des « analogues SF₅ » de la trifluraline se sont avérés jusqu'à cinq fois plus puissants que le produit original [6].

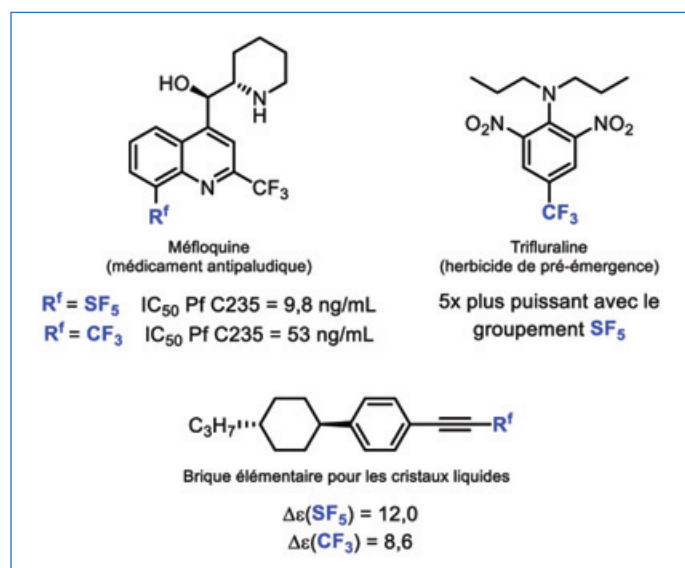


Figure 1 - Composés SF₅ d'intérêt.

Accès au motif SF₅ et applications en synthèse

À ce jour, les méthodes de construction et d'introduction du motif SF₅ sont encore peu nombreuses et reposent principalement sur des réactions de fluoration oxydante de composés soufrés pour la

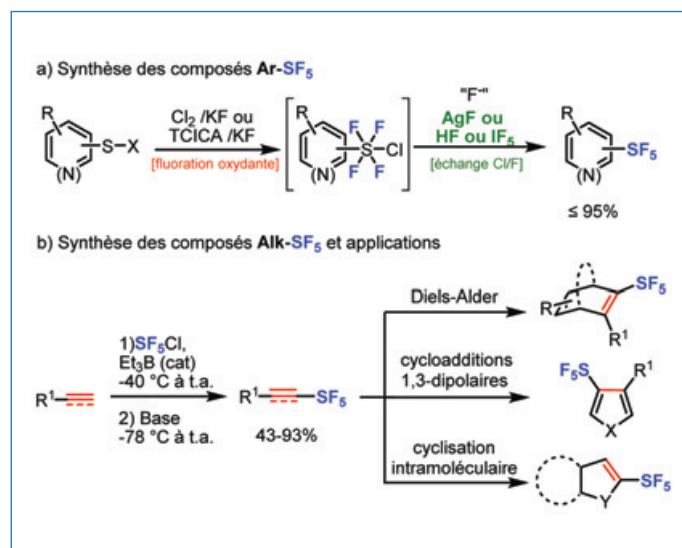


Figure 2 - Principales méthodes de synthèse des composés SF₅.

synthèse de composés aromatiques et hétéroaromatiques Ar-SF₅ [7] (figure 2a). Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un oxydant très puissant comme le dichlore gazeux (Cl₂) en présence de fluorure de potassium (KF). Plus récemment, l'utilisation de l'acide trichloroisocyanurique (TCICA) – un oxydant solide d'ordinaire utilisé comme désinfectant – a permis de rendre cette méthode plus accessible. Les composés SF₄Cl obtenus sont très sensibles à l'humidité et une étape d'échange Cl/F doit être réalisée avec des sources de fluorure comme AgF, HF ou IF₅, par exemple, pour obtenir les composés ArSF₅. Une autre stratégie consiste en une introduction directe du motif SF₅ via l'utilisation de gaz commerciaux tels que le SF₅Cl et plus récemment le SF₆, principalement pour la synthèse d'alcènes et d'alcynes-SF₅ [8-9] (figure 2b). La méthode la plus utilisée consiste à réaliser une addition radicalaire d'un groupement •SF₅ grâce à l'utilisation de triéthylborane (Et₃B) qui permet d'initier la réaction radicalaire. Ces « alcynes-SF₅ » représentent des briques moléculaires facilement valorisables pour accéder à des structures plus complexes telles que des hétérocycles via des réactions de cyclisation ou de cycloaddition [10]. L'engouement grandissant pour l'utilisation du groupe SF₅ en chimie médicinale nous a encouragé à explorer la synthèse d'indoles 2-SF₅, car les indoles sont des structures privilégiées que l'on retrouve dans de nombreux produits naturels (sérotonine, tryptophane, etc.). Les indoles 2-SF₅ sont obtenus dans des conditions douces avec une grande tolérance fonctionnelle (nitrile, ester, OCF₃...) permettant d'obtenir une trentaine d'exemples, dont un analogue de la donaxine (aussi appelé gramine), un alcaloïde indolique que l'on retrouve dans les graminées [11] (figure 3a). Nous avons ensuite déterminé expérimentalement des propriétés physico-chimiques telles que les pKa (acidité du NH de l'indole) et LogP et comparé avec d'autres indoles fluorés, permettant ainsi de confirmer que le SF₅ est plus électro attracteur qu'un groupement CF₃ (pKa (NH) = 24,44 pour SF₅ vs 26,76 pour CF₃) et qu'il apporte également une lipophilie plus marquée (LogP = 3,8 pour SF₅ vs 3,5 pour CF₃). De plus, des études d'analyses calorimétriques à balayage DSC (méthode d'analyse

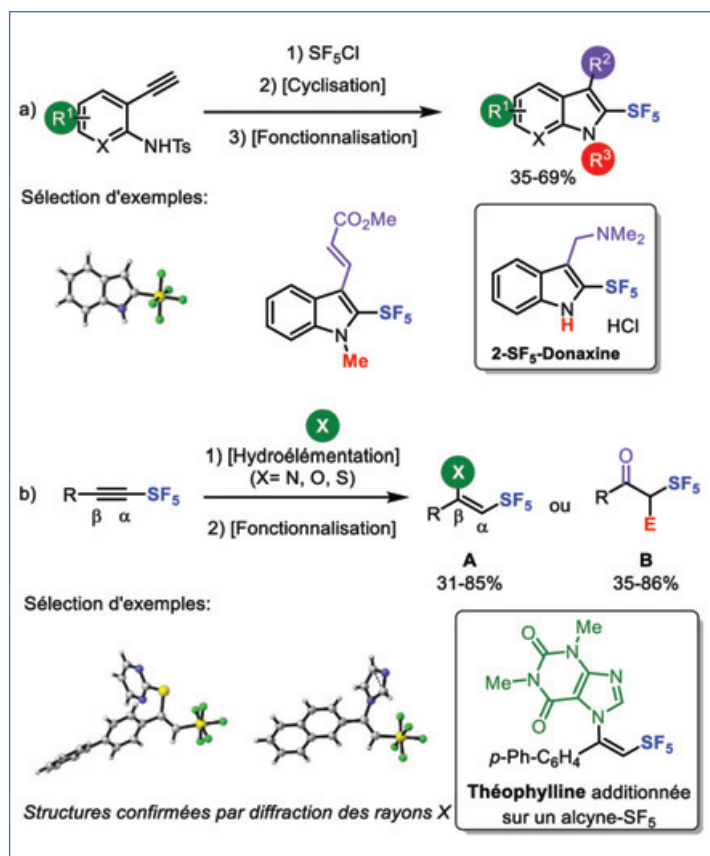


Figure 3 - Alcyne SF₅ comme brique moléculaire.

thermique) nous ont appris que ces composés étaient stables thermiquement et que le procédé de synthèse était sûr. L'indole SF₅ présente une exothermie à 165 °C pour une enthalpie de -1 180 kJ/kg, bien au-delà des 40 °C utilisés pour sa synthèse. Enfin, des tests biologiques de toxicité de Ames [12] ont été réalisés et ont montré que ces composés ne présentent aucun potentiel mutagène, ce qui est une première étape vers leur incorporation dans de futurs candidats médicaments.

Plus récemment, nous avons démontré que les alcynes-SF₅ sont d'excellents partenaires électrophiles et nous avons développé des réactions d'hydroélémentation régio- et stéréosélectives d'alcynes-SF₅ avec des nucléophiles azotés, oxygénés et soufrés, permettant alors l'accès à des motifs vinyl-SF₅ tels que des énamines **A** ainsi que la formation de cétones fonctionnalisées **B** [13] (figure 3b). La réaction conduit à la formation d'un unique régio- et stéréoisomère **A** avec introduction du nucléophile exclusivement en position β du groupe SF₅. Une large gamme de nucléophiles s'est révélée compatible avec cette méthode, permettant l'accès à près d'une cinquantaine de dérivés de configuration β,Z exclusivement, confirmé par la diffraction des rayons X.

De la même manière, il est possible de greffer des molécules issues du monde du vivant comme des briques élémentaires de

l'ADN (adénine) ou la théophylline contenue dans les feuilles de thé, ce qui pourrait mener, à terme, à la synthèse de principes actifs plus sélectifs. Une étude théorique a également permis de mieux appréhender la réactivité particulière des alcynes SF₅, telle qu'une polarisation forte de l'alcyne (délocalisation de charge Δq = 0,39e pour le SF₅ contre 0,22e pour l'homologue CF₃ vers le carbone α de l'alcyne), une forte répulsion stérique du SF₅ (ΔE_{Pauli} = 520,5 kJ/mol en α contre 484,9 kJ/mol en β, ce qui correspond à l'encombrement du motif SF₅ qui bloque l'addition de nucléophiles en position α du groupe SF₅) et des orbitales frontières plus accessibles (E_{LUMO} = -1,17 eV pour SF₅ contre -1,04 eV pour CF₃) [13]. Cette compréhension plus fine de la réactivité des « alcynes SF₅ » est une étape essentielle pour le développement de composés R-SF₅ toujours plus complexes, plus sélectifs et à haute valeur ajoutée.

Cette chimie du groupe SF₅ est en plein essor et de nombreuses évolutions sont à prévoir à très court terme. Des études de métabolisation et de biodégradation de composés R-SF₅ ont été menées en 2018 [14] et semblent indiquer que des bactéries de type *Pseudomonas* que l'on retrouve couramment dans l'environnement peuvent dégrader ces composés R-SF₅ avec libération de fluorures. Ces résultats préliminaires sont très encourageants pour de futures applications de ce groupement fluoré émergent dans de nombreux produits bioactifs.

[1] R. Kordnezhadian *et al.*, Chemistry of pentafluorosulfanyl derivatives and related analogs: from synthesis to applications, *Chem. Eur. J.*, **2022**, *28*, e202201491.

[2] M. Sani, M. Zanda, Recent advances in the synthesis and medicinal chemistry of SF₅ and SF₄ Cl compounds, *Synthesis* **2022**, *54*, p. 4184-209.

[3] P. Wipf *et al.*, Synthesis and biological evaluation of the first pentafluorosulfanyl analogs of mefloquine, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, p. 4163-65.

[4] J.M.W. Chan, Pentafluorosulfanyl group: an emerging tool in optoelectronic materials, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 12822.

[5] P. Kirsch, M. Bremer, M. Heckmeier, K. Tarumi, Liquid crystals based on hypervalent sulfur fluorides: pentafluorosulfuranyl as polar terminal group, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, p. 1989-92.

[6] D.S. Lim, J.S. Choi, C.S. Pak, J.T. Welch, Synthesis and herbicidal activity of a pentafluorosulfanyl analog of trifluralin, *J. Pestic. Sci.*, **2007**, *32*, p. 255-259.

[7] M. Magre, S. Ni, J. Cornella, (Hetero)aryl-S^{VI} fluorides: synthetic development and opportunities, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202200904.

[8] G. Haufe, Synthesis and application of pentafluorosulfanylation reagents and derived aliphatic SF₅-containing building blocks, *Tetrahedron*, **2022**, *109*, 132656.

[9] A. Tlili, A. Taponard, Transformer un gaz à effet de serre en produit à forte valeur ajoutée, *L'Act. Chim.*, **2023**, *480*, p. 59-60.

[10] L. Popek, T.M. Nguyen, N. Blanchard, D. Cahard, V. Bizet, Synthesis and further use of SF₅-alkynes as platforms for the design of more complex SF₅-containing products, *Tetrahedron*, **2022**, *117-118*, 132814.

[11] V. Debrauwer *et al.*, Synthesis and physicochemical properties of 2-SF₅-(aza)indoles, a new family of SF₅ heterocycles, *ACS Org. Inorg. Au*, **2021**, *1*, p. 43-50.

[12] M. De Méo, Le test d'Ames ou Mutatest, *La Gazette du Laboratoire*, **1997**, *20*.

[13] L. Popek *et al.*, Regio- and stereoselective hydroelementation of SF₅-alkynes and further functionalizations, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202300685.

[14] M. Saccomanno *et al.*, Biodegradation of pentafluorosulfanyl-substituted aminophenol in *Pseudomonas* spp, *Biodegradation* **2018**, *29*, p. 259-270.

Cette fiche a été préparée par **Vincent BIZET***, chargé de recherche CNRS, **Lucas POPEK** et **David MATCHAVARIANI**, doctorants, Laboratoire LIMA UMR 7042 CNRS, Université de Haute-Alsace, Université de Strasbourg, Mulhouse (vbizet@unistra.fr).

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



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

Dernières parutions :

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



À commander
chez votre libraire
ou directement sur
laboutique.edpsciences.fr



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



Chimie, Recyclage et Économie Circulaire

Mercredi 8 novembre 2023

09h00 Introduction

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

Session du matin

Conférences plénières d'ouverture

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

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

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

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

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

10h10 Débats

Table Ronde : Recyclage Industriel

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

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

Lama ITANI | Business Development Manager Rare Earths, Solvay

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

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

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

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

12h00 Débats

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

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

Session de l'après-midi

Conférences : Recyclage et Transition énergétique

Animateur : Marc J. LEDOUX | DRCE Emérite du CNRS

14h00 L'hydrométallurgie au service du recyclage des batteries de véhicules électriques. Pascal MULLER | Directeur, Pôle Hauts de France et Grand Est, SARPI VEOLIA

14h30 Matériaux de spécialité pour une économie circulaire, illustrations des problématiques sur le recyclage des pales d'éolienne

Armand AJDARI | Chief Technology Officer, Arkema

15h00 Industrie photovoltaïque : les enjeux de la circularité. Yohan PARSA | Directeur Recherche & Développement, ROSI Solar

15h30 Tri et valorisation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : exemple de l'installation de Pierrefeu du Var.

Hervé ANTONSANTI | Directeur de la Branche Valorisation-Traitement, Groupe Pizzorno Environnement

Session de clôture

16h15 Conférence Plénière de clôture

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

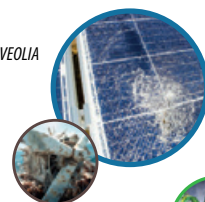
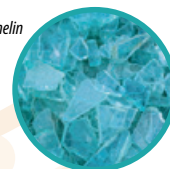
Stratégies nationales pour accélérer l'économie circulaire

Conférencier à confirmer

17h00 Conclusions

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

PROGRAMME DU COLLOQUE



INSCRIPTION
GRATUITE ET
OBLIGATOIRE



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