

N° 467 - NOVEMBRE 2021

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



**RECYCLER
LES PLASTIQUES**

**LES RÉACTEURS
MINIATURISÉS**

**L'OR
EN PARFUMERIE**

Abonnez-vous pour un an (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

| | Abonnement papier + électronique* | | | Abonnement électronique seul* |
|--------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|
| | France métropolitaine | DROM-COM / Zone 1** | Zone 2** | |
| Particuliers | <input type="checkbox"/> 105 € | <input type="checkbox"/> 145 € | <input type="checkbox"/> 160 € | Particuliers <input type="checkbox"/> 55 € |
| Lycées | <input type="checkbox"/> 120 € | <input type="checkbox"/> 160 € | <input type="checkbox"/> 175 € | Lycées <input type="checkbox"/> 70 € |
| Institutions | <input type="checkbox"/> 205 € | <input type="checkbox"/> 245 € | <input type="checkbox"/> 260 € | Institutions <input type="checkbox"/> 155 € |

* Courriel obligatoire ** Zone 1 : Union européenne, Royaume-Uni et Suisse ; Zone 2 : reste du monde.

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 :

- 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 €
- La sonochimie, ou comment les ultrasons font vibrer la chimie ! (sept. 2016) : 20 €
- Chimie et transition énergétique (juin-juil.-août 2016) : 32 €
- L'électrochimie au cœur des sciences (oct.-nov. 2015) : 32 €
- La chimie fête la lumière (juin-juil. 2015) : 32 €



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

Dernières parutions :

- Chimie et lumière (janv. 2021) : 25 €
- Chimie et nouvelles thérapies (sept. 2020) : 25 €
- Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité (janv. 2020) : 25 €
- Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies (sept. 2019) : 25 €
- Chimie et biologie de synthèse - Les applications (janv. 2019) : 25 €
- Chimie, aéronautique et espace (sept. 2018) : 25 €
- La chimie et les sens (janv. 2018) : 25 €
- La chimie et les grandes villes (sept. 2017) : 25 €
- Chimie, dermo-cosmétique et beauté (janv. 2017) : 25 €
- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €
- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €



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

Bon de commande

Nom Prénom

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

Code postal Ville Pays

Tél Courriel

Adresse IP (pour l'abonnement multiple).....

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF
- par virement bancaire ou postal

souhaite recevoir une facture acquittée

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité /

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

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

l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquedefrance.fr
www.societechimiquedefrance.fr
Directeur de la publication : Marc Taillefer
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
Responsable de L'Actualité Chimique Découverte :
Minh-Thu Dinh-Audouin

COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, C. Bresson, J.-M. Campagne, P. Colombar, P. Dauban, C. de Novion, K. Fajerweg, D. Fauque, J.-P. Foulon, J. Fournier, N. Griffete, T. Hamaide, C. Houée-Levin, F. Launay, J. Livage, E. Marceau, V. Marvaud, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, A.-V. Ruzette, S. Tencé, H. This, H. Toulhoat, L. Valade, 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 2021 – Tous droits de reproduction réservés

Dépôt légal : novembre 2021

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



éditorial



Progrès ou innovation ?

Le mois d'octobre a offert des rendez-vous scientifiques prestigieux : l'attribution du prix Nobel de chimie pour l'organocatalyse asymétrique, de la Grande Médaille de l'Académie des sciences pour l'ARN messager – un mot aujourd'hui devenu quotidien du fait de la pandémie de Covid-19 –, les cent ans de France Chimie avec un slogan percutant – « Accélérons demain » –, illustré par des interventions fortes d'industriels, de startups et des lauréats des prix Pierre Potier, et celle d'Etienne Klein qui nous invite à réfléchir sur l'évolution du mot progrès vers celui d'innovation.

Restons vigilants

Dans une tribune du journal *Le Monde* du 19 octobre, plusieurs académiciens français lancent un appel pour arrêter le déclin de la recherche en France. Certains domaines sont sous-représentés faute d'être soutenus par les ministères et autres instances impliquées dans le financement et l'incitation à ouvrir de nouveaux territoires. La lecture régulière de *L'Actualité Chimique* reflète assez bien cette

situation ; le sommaire de ce numéro offre une gamme de sujets variés et vous pourrez choisir, au gré de vos engagements, d'en savoir plus sur les thèmes majeurs de la chimie contemporaine : le recyclage et la valorisation des plastiques, la chimie durable, la biocatalyse, la synthèse en flux continu, l'attraction des jeunes chimistes pour les startups. Inéluctablement, la chimie bouge, avance et s'attaque à une multitude de défis qu'il faut saisir et résoudre au bon moment.

Les sujets sont très nombreux, compte tenu de la diversité des facettes de la chimie : l'enseignement, la perception sociétale, la géopolitique, l'histoire, la gastronomie, la place des femmes, les succès et les échecs... Avec le Comité de rédaction, nous nous efforçons de les aborder au fil des numéros et de l'actualité scientifique. N'hésitez pas à nous faire des suggestions ; un grand merci à tous.

Patricia Pineau
Rédactrice en chef

sommaire

N° 467- NOVEMBRE 2021

| | |
|---|-----------|
| ÉDITORIAL | 1 |
| Progrès ou innovation ?, par P. Pineau | 1 |
| CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE | 3 |
| À propos de l'antracène et de l'alizarine, par P. Avenas | 3 |
| LE GRAIN DE SEL DU RJ-SCF | 4 |
| Jeunes chimistes et création de startup... Pourquoi pas vous ?, par Fannie Le Floch et N. Griffete | 4 |
| RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT | 7 |
| Synthèse organique en réacteurs miniaturisés en flux continu : faire plus et mieux avec moins, par J. Legros | 7 |
| La désorption photo-induite : de l'astrochimie aux accélérateurs, par R. Dupuy | 14 |
| Une solution pour valoriser des déchets plastiques en oléfines légères, par A.J. Barrios , A. Chakkingal , D.V. Peron , M. Virginie , R. Wojcieszak , E. Delbeke , K.M. Van Geem , J. Thybaut et A.Y. Khodakov | 18 |
| Le recyclage des plastiques de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) : tri et compatibilisation des matières, par C. Signoret , A.-S. Caro-Bretelle , J.-M. Lopez-Cuesta , P. Ienny et D. Perrin | 25 |
| Principes et substances actifs | 31 |
| Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et nouvelles substances actives phytopharmaceutiques, par J. Fournier et J.-M. Paris | 31 |
| INDUSTRIE | 33 |
| Chimie durable : quels sont les besoins en recherche pour les dix-quinze prochaines années ?, par F. Jérôme et P. Maestro | 33 |
| Biocatalyse et catalyse : quelles synergies pour la synthèse chimique ?, par E. Heuson | 35 |
| HISTOIRE DE LA CHIMIE | 38 |
| Une histoire des solutions aqueuses, par A. Dumon | 38 |
| EN BREF | 44 |
| LIVRES ET MÉDIAS | 49 |
| AGENDA | 51 |
| ACTUALITÉS DE LA SCF | 52 |
| UN POINT SUR | 55 |
| Fiche n° 89 : La catalyse à l'or en parfumerie, par R. Laher , C. Marin et V. Michelet | 55 |



Couverture :

Image : Freepik.com

Conception graphique : magdesign.fr

À propos de l'anthracène et de l'alizarine

Partant du charbon, cet article en vient à l'anthracène puis à l'un des premiers colorants obtenus par synthèse, l'alizarine.

Le charbon, le carbone et la joaillerie

Le grec *anthrax* désignait le charbon, de bois ou de terre, à l'origine sans doute dans le sens de « charbon ardent », mais ce mot désignait aussi certaines pierres précieuses. Un double sens plutôt paradoxal, qui provient d'abord du fait qu'un charbon de terre très pur, nommé aujourd'hui *anthracite*, présente un aspect minéral : selon le Wurtz, sa « couleur [...] est fréquemment irisée. Son éclat est vif et souvent demi-métallique ». Plus précisément, le mot grec *anthrax* s'appliquait à des minéraux comme le grenat ou le rubis, dont la couleur rouge sombre pouvait rappeler celle du charbon ardent. On retrouve d'ailleurs le charbon dans le nom donné jadis à ces pierres rouges, *escarboucle*, qui vient du latin *carbunculum*, dérivé de *carbo*, « charbon ». C'est donc sur le grec *anthrax*, *anthrakos* qu'est formé le mot français *anthracite*, qualifiant un charbon à haute teneur en carbone, mais qui pouvait encore désigner, en 1549, des pierres telles que des escarboucles.



Charbons ardents, grenats et rubis.

Ce rapprochement inattendu entre anthracite et pierres précieuses rappelle la ressemblance trouvée entre le plomb et le graphite, nommé longtemps *plombagine* à cause de cela. On peut penser aussi au jais, qui est un lignite très dense utilisé comme une pierre fine, connue pour son *noir de jais*. Le mot *jais* vient par le latin du grec *gagatês*, c'est-à-dire la pierre de *Gagas*, ville et fleuve de Lycie, en Asie Mineure. Il y a décidément des relations entre les charbons et les gemmes... sans parler de celle entre le carbone et le diamant !

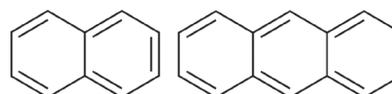
L'anthrax et la maladie du charbon

Incidentement, Hippocrate donne un autre sens moins sympathique au grec *anthrax*, celui de « lésion cutanée noirâtre ». Ce sens est repris en français, *anthrax* (en anglais *carbuncle*), alors qu'en anglais, *anthrax* désigne la terrible *maladie du charbon* (due à *Bacillus anthracis*), que Pline l'Ancien nommait en latin *carbunculus*.

De l'anthracite à l'anthracène

En 1832, le chimiste J.B. Dumas étudie des substances obtenues par distillation du goudron de houille. Il trouve à ces substances une analogie avec la « *naphtaline* », et il nomme l'une d'entre elles « *paranaphtaline* ». On écrivait alors *naphtaline*, resté dans le langage courant pour le produit antimite, mais remplacé en chimie par *naphtalène* en 1835. Le chimiste Laurent écrit donc en 1837 : « *Le paranaphtalène, que je nommerai désormais anthracène (parce qu'il est impossible de faire dériver des noms du mot paranaphtalène, et parce qu'il n'est pas le seul isomère avec le naphtalène)* ». Laurent créait ainsi le mot *anthracène*, du grec *anthrax*, « charbon », mais ni Dumas ni

lui n'ont pu le caractériser correctement, car on sait aujourd'hui que l'anthracène n'est pas un isomère du naphtalène.

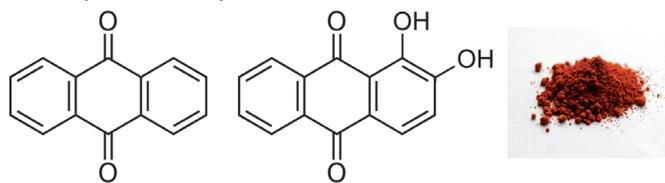


Naphtalène et anthracène.

C'est plus tard, en 1857, que le chimiste allemand Fritzsche a réellement obtenu ce produit, mal déterminé par Dumas et Laurent, en lui conservant le nom d'*anthracène*.

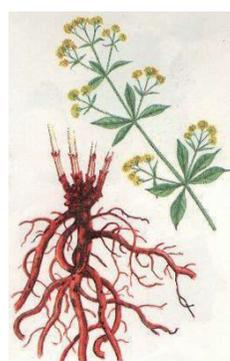
De l'anthracène à l'antraquinone... et à l'alizarine

En chimie, le préfixe *antra(c)-* signale le nom d'un dérivé de l'anthracène, tel que l'*antraquinone*, qui s'obtient par oxydation de l'anthracène. À ce propos, le chimiste anglais Perkin et une équipe de chimistes allemands, indépendamment, ont obtenu en 1869 la substance colorante rouge de la garance, par synthèse à partir de l'anthracène en passant par l'antraquinone (nom attesté à cette date).



Antraquinone, alizarine (structure et photo de poudre).

Cette substance colorante avait été extraite de la racine de garance par les chimistes français Colin et Robiquet, qui écrivaient en 1827 : « *Nous proposons de la nommer alizarine que nous tirons du mot ali-zari, usité dans le Levant [...], pour désigner la racine de garance entière* ».



Garance des teinturiers (*Rubia tinctorum*).

La garance (nom d'origine francique) est connue depuis la plus haute Antiquité. Théophraste et Dioscoride la nommaient en grec *eruthrodanon*, de *eruthros*, « rouge », et Pline l'Ancien la nommait en latin *rubia*, de *rubeus*, « rouge », d'où vient aussi le nom *rubis*. Son autre nom en grec était *rhizarion*, de *rhiza*, « racine ». Le mot *alizari*, « racine de garance », est un emprunt au grec moderne *rizari*, « garance », dérivé de *riza*, « racine », avec un glissement du /r/ au /l/, peut-être avec l'influence de l'article arabe *al*.

Épilogue

Une étrange continuité de la couleur rouge, un fil rouge si l'on ose dire, du rougeoiement des charbons ardents à l'éclat des grenats et rubis, jusqu'à l'alizarine, tirée jadis de la garance et dérivée aujourd'hui de l'anthracène.

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

le grain de sel du RJ-SCF

Jeunes chimistes et création de startup... Pourquoi pas vous ?

Pour accélérer l'innovation, les initiatives d'entrepreneuriat se développent via la création de startups. Ce qui semblait compliqué encore il y a quelques années devient accessible grâce à la présence de SATT (sociétés d'accélération du transfert de technologies) qui permettent d'aider et d'accompagner les jeunes chimistes avec des idées innovantes. Certains créent leurs startups suite à leurs projets de thèse/de recherche, ou dès leur sortie d'école d'ingénieurs. Pour comprendre comment lancer son projet et y voir plus clair, le Réseau des Jeunes chimistes de la SCF (RJ-SCF) a interviewé cinq jeunes chimistes ayant créé ou étant en phase de création de startups afin d'aider tous jeunes chimistes dans leurs propres démarches.



Maïlys Grau, fondatrice de CIRCOULEUR, une startup qui recycle les peintures

Date de création : 2017

Implantation : Blanquefort (à côté de Bordeaux)

Fondatrice : Maïlys Grau

Nombre de salariés : 15 (tous statuts confondus)



Financement, subventions, crédits : capitaux privés, Bpifrance, ADEME, Région Nouvelle Aquitaine, Climate KIC

<https://circouleur.fr>



La petite histoire : « Après mon diplôme d'ingénieur de l'ESPCI et mon doctorat, j'ai tout d'abord travaillé en recherche et développement dans le domaine du photovoltaïque. Je me questionnais sur ce que je voulais vraiment : créer ma propre entreprise sur un sujet qui me parle et me motive. Étant bricoleuse, je me suis rendue compte que je jetais les peintures non utilisées (comme tout le monde d'ailleurs) alors que la majeure partie de leurs composants sont prévus pour durer dans le temps. J'ai donc fondé CIRCOULEUR pour permettre le recyclage des peintures non utilisées. Mon aventure a débuté en 2015. Avec mon expertise de chimiste et un investissement de quelques milliers d'euros, j'ai commencé seule à développer mon entreprise. Jusque 2017, j'ai développé le projet sans pouvoir me rémunérer. Confiante dans le potentiel du projet, j'ai décidé de structurer juridiquement la startup, m'associant avec une personne qui s'occupera de la partie business et commerce. Pour financer le lancement, j'ai déposé des dossiers de financement auprès d'institutions publiques, comme le concours d'innovation i-Nov que j'ai remporté cette année, ce qui permet à la startup de financer les frais de R & D et d'employer des salariés ».

Petite astuce finances : « Pour les femmes entrepreneuses, même si la discrimination existe – souvent inconsciente –, il existe des programmes d'accompagnement qui tentent de la contrebalancer en partie, tels que « Les Ambitieuses » de La Ruche Développement »*.

*<https://la-ruche.net/les-ambitieuses-tech-for-good>

© Thierry Augureau



Guillaume Boissonnat, cofondateur de PILI, une startup qui développe des colorants et pigments renouvelables et produits par des micro-organismes

Date de création : 2015

Implantation : Paris et Toulouse

Fondateurs : Jérémie Blache, Marie-Sarah Adenis, Thomas Landrain, Guillaume Boissonnat

Nombre de salariés : 24



Financement, subventions, crédits : fonds d'investissement américain SOSV, Bpifrance, fond français Elaia, financement participatif Wiseed, SOSV, investisseurs privés

<https://french.pili.bio>



La petite histoire : « C'est en 2012 que commence l'aventure lorsque la designer Marie-Sarah Adenis et le biologiste Thomas Landrain réalisent l'impact polluant des encres. Ils décident alors d'imaginer le prototype d'un stylo semi-vivant dont l'encre serait produite par des bactéries qui décomposent du sucre. Puis en 2015, la startup PILI voit le jour après l'arrivée de Jérémie Blache, diplômé d'école de commerce. Six mois plus tard, Guillaume Boissonnat, docteur en chimie organique, rejoint l'aventure. Ils développent le projet à La Paillasse (Paris), un réseau de laboratoires interdisciplinaires. Aujourd'hui, PILI est spécialisée dans la production de colorants et de pigments renouvelables en utilisant une technologie hybride mêlant fermentation et chimie verte. L'objectif est de rendre l'industrie textile moins polluante. Après trois levées de fonds réussies, PILI vise aujourd'hui un marché de 8 milliards de dollars ».



Pierre Emmanuel Doulain, cofondateur de SON (« Synthesis Of Nanohybrids »), une startup pour développer des nanomatériaux pour de nombreux domaines (médical, environnement, catalyse)



Date de création : 2020

Implantation : Dijon

Fondateurs : Pierre Emmanuel Doulain, Jérémy Paris, Richard Décreau

Nombre de salariés : 6

Financement, subventions, crédits : capitaux privés, Bpifrance, SATT SAYENS

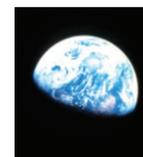
www.sonsas.com

La petite histoire : « J'ai soutenu ma thèse en 2015 et suivi un master entreprise sur trois ans en parallèle, puis la SATT SAYENS a financé un projet de maturation de quinze mois me permettant d'être rémunéré et de continuer de développer mon sujet de thèse. Avec la SATT et Jérémy Paris, nous avons examiné comment valoriser le travail effectué car la plupart du temps, les travaux de thèse tombent aux oubliettes et c'est vraiment dommage. Avec Richard Décreau, cofondateur et conseiller scientifique de la société, nous avons déposé un brevet européen, avec une extension internationale (PCT). En 2018, le projet fait son entrée dans un incubateur technologique régionale pour démontrer sa faisabilité économique et réaliser l'étude de marché. L'incubateur a surtout permis d'élargir le champ d'applications du projet, et en novembre 2020, la startup est créée. Dans quelques mois, nous serons six à travailler au sein de SON. Côté financement, nous avons obtenu une bourse French Tech Emergence qui a permis de financer la R & D et la startup a été labellisée Deeptech par Bpifrance. Les structures « Deeptech » reposent sur des innovations de rupture, qui s'appuient sur la recherche académique ou des technologies plus complexes, arrivant à maturité. Soutenus par des organismes comme Bpifrance, il est plus facile aujourd'hui de monter un projet, car les investisseurs et financements se multiplient alors, facilitant la transition du laboratoire de recherche à la startup. L'entrepreneuriat devient accessible et cette possibilité de carrière est une aspiration chez les jeunes. Enfin, pour gagner en indépendance, SON a racheté le brevet déposé (pendant la phase de maturation) de l'Université de Bourgogne en faisant rentrer la SATT SAYENS au capital. Le premier catalogue va être prochainement bouclé et l'activité commerciale va à présent prendre le relais ».

Petite astuce finances : « Pour développer une startup, il est aussi possible de contracter un prêt d'honneur-prêteur qui est un prêt à taux zéro avec un remboursement différé. Mais un conseil de notre entrepreneur : ne pas se lancer trop tôt et essayer d'avoir un apport ! Si l'entrepreneur investit un euro, la Bpi et la région investissent aussi un euro respectivement ».



Benjamin Tincq, associé fondateur de Build A Climate Startup, une startup studio pour co-crée et financer des solutions deeptech à l'urgence climatique



Date de création : 2021

Implantation : Paris

Fondateurs : Benjamin Tincq, Jonny Everett

<https://buildaclimatestartup.com>

La petite histoire : « Build A Climate Startup accompagne les acteurs de projets sur neuf mois à un an pour les aider à co-crée leur structure et leur business model et surtout assembler l'équipe, dont la plateforme devient le premier investisseur. La particularité de ce concept est d'être orientée que sur le climat et notamment sur des technologies de rupture « deeptech ». Des sujets phares sont identifiés (capture de CO₂, hydrogène, matériaux durables, de construction bas carbone, chimie assistée à l'intelligence artificielle pour identifier les meilleures molécules...), ainsi que des profils – doctorants, postdoctorants, acteurs issus de l'industrie – ayant des compétences scientifiques et sectorielles en lien avec ces thématiques. L'essentiel est l'envie de créer un projet sur une thématique climat. S'il y a un bon « fit » (contact), il intègre une équipe. Généralement, il y a une recherche proactive de profils au sein de laboratoires et d'universités travaillant sur des thématiques identifiées, mais aussi via la recommandation de profils par des experts, ou encore les candidats peuvent candidater directement sur la plateforme. Le nombre de projets soutenus est actuellement de dix en trois ans ».



Giacomo Clementi, lauréat du concours i-PhD 2021

Afin de doubler le nombre de startups deeptech en France, le Gouvernement, en partenariat avec Bpifrance, a lancé le concours i-PhD en 2019, qui vise à récompenser les jeunes chercheurs porteurs de projets entrepreneuriaux mobilisant des technologies de rupture. Les lauréats, comme Giacomo Clementi, bénéficient d'un accompagnement par des entrepreneurs, des investisseurs et des professionnels sur douze mois.

La petite histoire : « Après un dépôt de brevet lors de ma troisième année de thèse en 2019, j'ai postulé au concours i-PhD avec l'appui de la SATT avec comme idée le développement de matériaux innovants et sans plomb pour la récupération d'énergie mécanique de voiture, de train, d'avion. Ce projet interdisciplinaire alliant électronique, science des matériaux et physique était le meilleur moyen d'en apprendre plus. Malheureusement, la partie business ne faisant pas partie de notre formation, c'est à ce moment-là que le concours i-PhD devient important. L'aide apportée permet de mieux appréhender la création de la future startup et la mise sur le marché de la technologie que j'ai développée durant ma thèse ».

Quelles sont les qualités nécessaires pour créer une startup ?

D'après nos interlocuteurs, les qualités nécessaires pour se lancer dans la création d'une startup sont notamment la volonté d'apprendre, l'investissement personnel et la persévérance. La pugnacité est importante dans la mesure où beaucoup de moments difficiles à traverser surviennent ; il faut s'accrocher et continuer à « mener la barque », sans s'arrêter et surtout ne rien lâcher. Avoir une capacité et une volonté d'apprendre est nécessaire car dans les cursus de chimie actuels, il n'y a pas de formation en entrepreneuriat. Il faut donc apprendre à faire des levées de fonds, à manager une équipe, et par conséquent apprendre les enjeux du droit du travail. Et bien sûr, il faut être capable et prêt à investir son temps personnel, tout du moins au début de la création de la startup, mais cela ne doit pas être une fatalité comme l'ont rapporté tous nos interlocuteurs. La petite qualité en plus, c'est le « grain de folie ! », nous a confié Maïlys Grau. Guillaume Boissonnat, quant à lui, estime que pour créer sa startup, le sujet doit être innovant, avec l'apport d'une nouvelle technologie ; la transdisciplinarité est aussi appréciée.

Conseils pour les jeunes chimistes qui veulent se lancer

« Nous encourageons fortement les jeunes chimistes à se lancer dans la création d'une startup, car le monde d'aujourd'hui a besoin d'innovations et la France est le bon pays pour exprimer

sa créativité. Faites-le tant que vous êtes jeunes ! », témoignent Giacomo Clementi, Guillaume Boissonnat et Pierre Emmanuel Doulain. Quant à Benjamin Tincq et Guillaume Boissonnat, ils conseillent de sortir du laboratoire le plus rapidement possible et de communiquer avec des entrepreneurs et des personnes dans l'industrie pour savoir quelle idée ou technologie pourrait changer le monde. Il est plus que nécessaire de parler à des personnes concernées par la technologie que l'on souhaite développer pour savoir si le projet répond à leur problématique avant de se lancer corps et âme dans un développement poussé. Il faut aussi appréhender les difficultés qu'ils ont rencontrées. Quant à Maïlys Grau, elle conseille de ne pas trop écouter ses pensées limitantes et tout simplement de se lancer !

Le mot de la fin pour les jeunes chimistes ? Étudiez, apprenez, essayez beaucoup de choses, et surtout, soyez curieux !

Fannie LE FLOCH

Doctorante à l'Institut de Chimie et Matériaux Paris-Est (ICMPE), Université Paris XII, représentante du RJ-SCF au sein du groupe SCF Chimie durable.

Nébéwia GRIFFETE

Maître de conférences au laboratoire PHENIX, Sorbonne Université, responsable relation L'Act. Chim./SCF du RJ-SCF.

*lefloch@icmpe.cnrs.fr ; nebewia.griffete@sorbonne-universite.fr

JEUNES CHIMISTES ET START UP



Synthèse organique en réacteurs miniaturisés en flux continu

Faire plus et mieux avec moins

Résumé La chimie en flux continu consiste à faire circuler des composés liquides dans des canaux de faible diamètre (micro- ou millimétriques). La réaction qui a lieu dans ces réacteurs miniaturisés est alors très finement contrôlée au niveau du temps de réaction ainsi que des transferts de masse et de chaleur. La chimie fluidique permet également d'effectuer des transformations avec une sélectivité et une sécurité inégalées. Alkylation d'amines, décontaminations oxydantes et réactions d'échange halogène-métal sont trois exemples présentés dans cet article.

Mots-clés Microfluidique, mésofluidique, agents chimiques de guerre, organolithiens, sélectivité.

Abstract **Organic synthesis in miniaturized continuous flow reactors: making more and better with less** Continuous flow chemistry consists of circulating liquid compounds in small channels (micro- or millimetre-sized). The reaction that takes place in these miniaturised reactors is then very finely controlled in terms of reaction time as well as mass and heat transfer. Fluidic chemistry thus allows transformations to be carried out with unequalled selectivity and safety. Alkylation of amines, oxidative decontaminations and halogen-metal exchange reactions are three examples presented in this article.

Keywords Microfluidics, mesofluidics, chemical warfare agents, organolithium, selectivity.

Les expériences de chimie organique se réalisent depuis des décennies avec des outils qui ont très peu évolué (verrerie, système d'agitation...), et les progrès technologiques les plus sensibles des dernières années ont été accomplis pour mettre au point des outils analytiques de plus en plus puissants et sensibles, comme la spectrométrie de masse ou la résonance magnétique nucléaire. C'est seulement au cours de la dernière décennie qu'une nouvelle technologie est entrée dans les laboratoires de chimie organique : les réacteurs miniaturisés à flux continu [1-6] (*figure 1*).

Réacteurs continus et discontinus

Résumé de façon très sommaire, il s'agit de faire circuler des composés liquides dans des canaux de diamètre micro- ou millimétriques (micro- et mésofluidique, respectivement) pour les faire réagir en leur sein [7]. Les qualités intrinsèques de cette technologie permettent de résoudre de nombreux problèmes rencontrés en synthèse organique. Bien que cela soit contre-intuitif, les dispositifs en flux continu miniaturisé simplifient énormément l'intensification d'un procédé puisqu'un réacteur en flux permet d'obtenir une quantité de matière proportionnelle à son temps de fonctionnement, évitant un redimensionnement de réacteur et une inévitable refonte des conditions réactionnelles [8-10]. Notons que la quantité de matière impliquée à un instant donné reste identique peu importe l'échelle, ce qui est très appréciable pour les réactions difficiles à contrôler sur grande échelle, ou encore la manipulation d'espèces toxiques [11]. Une distinction essentielle entre les conditions en réacteur discontinu (ballon) et les réactions en flux porte sur la composition du milieu réactionnel. Dans un ballon, la composition chimique d'un milieu réactionnel évolue au fur et à mesure du temps, du fait de l'augmentation de la conversion des réactifs/substrats en produits. En revanche, en flux continu sous régime laminaire, tout point du réacteur correspond à un temps précis, et donc à un état d'avancement de la réaction,

selon $t^R = \text{volume}/\text{débit}$ (avec $t^R = \text{temps de séjour dans le réacteur en flux}$) (*figure 2*).

La versatilité de ces systèmes est présentée ci-après au travers d'exemples à la sélectivité exemplaire : l'alkylation d'amines, des décontaminations oxydantes, et des réactions d'échange halogène-métal.

Alkylation d'amines

Les transformations compétitives successives sont un phénomène fréquemment rencontré en synthèse organique. Ainsi, la préparation trompeusement simple d'amines secondaires, ou même tertiaires, par monoalkylation directe avec des réactifs électrophiles, tels que les halogénures d'alkyle, échoue souvent en raison de processus de suralkylations, même si un seul équivalent d'électrophile est utilisé. Bien que ce phénomène soit moins important avec les électrophiles volumineux, la monoalkylation directe avec des chaînes alkyles primaires courtes (C1 à C3) reste extrêmement difficile et peu d'exemples de cette réaction avec des groupes plus courts que le *n*-butyle sont décrits dans la littérature [12-17] (*figure 3*).

Dans ce contexte, la technologie des microréacteurs continus a récemment émergé comme un outil exceptionnel pour contourner le problème de la sélectivité chimique masquée dans les réactions consécutives compétitives. En vertu de l'excellent mélange et du contrôle très précis du temps de réaction dans les microréacteurs, des composés hautement réactifs peuvent être générés dans de tels systèmes et piégés avant que d'autres réactions indésirables ne se produisent [18] (*figure 4*). Une approche réactionnelle à l'aide d'un microréacteur en flux pour effectuer la *N*-alkylation d'amines primaires avec de petites chaînes alkyles permet d'assurer le contrôle de la réaction à la première étape d'alkylation avant que la suralkylation ne se produise. Dans ce but, un système fluidique composé de micromélangeurs ($V = 570 \text{ nL}$) et de tubes ($D = 0,762 \text{ mm}$) a été réalisé.

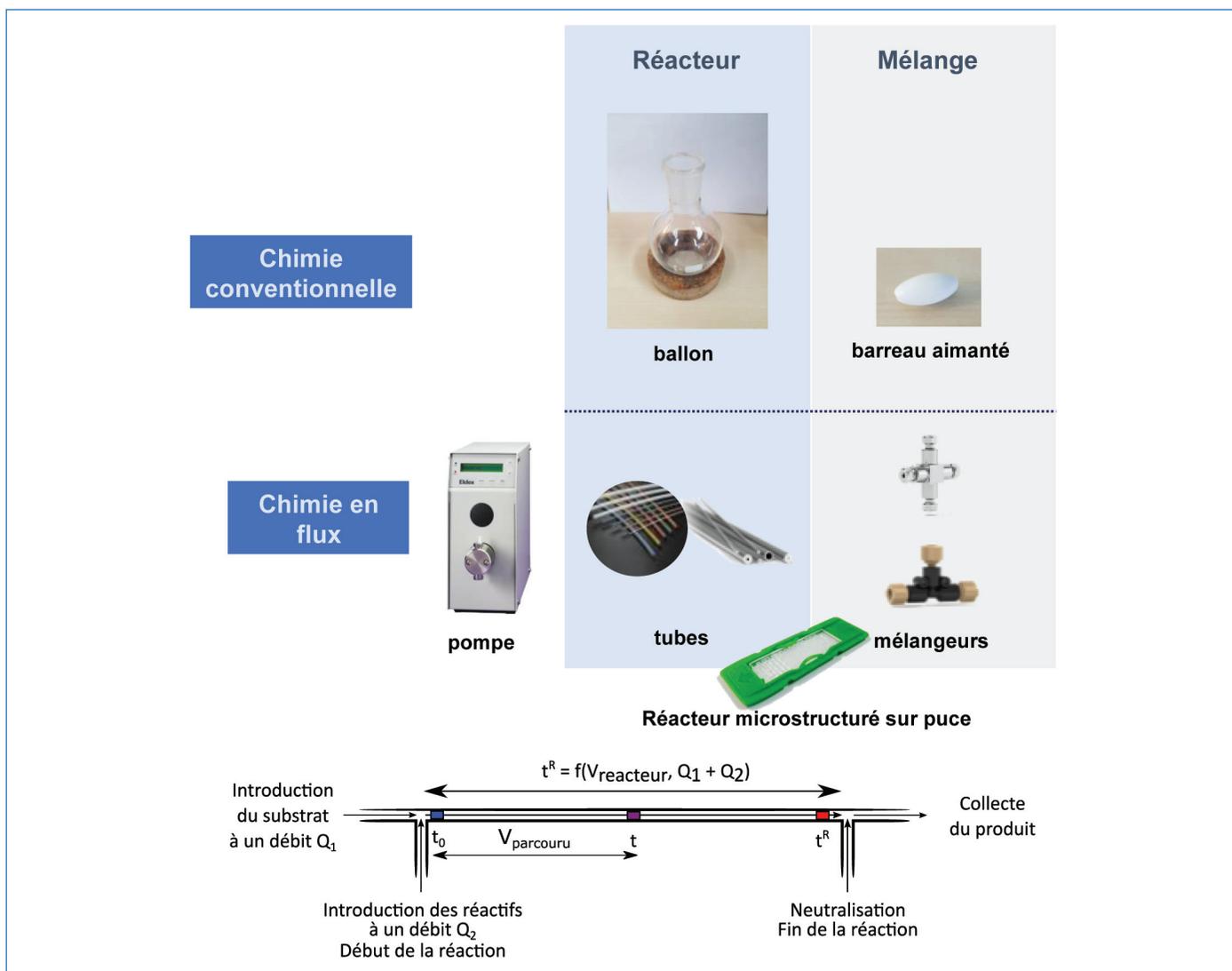


Figure 1 - Matériel de chimie conventionnelle et en flux (haut) et description schématique d'un dispositif à flux continu (bas).

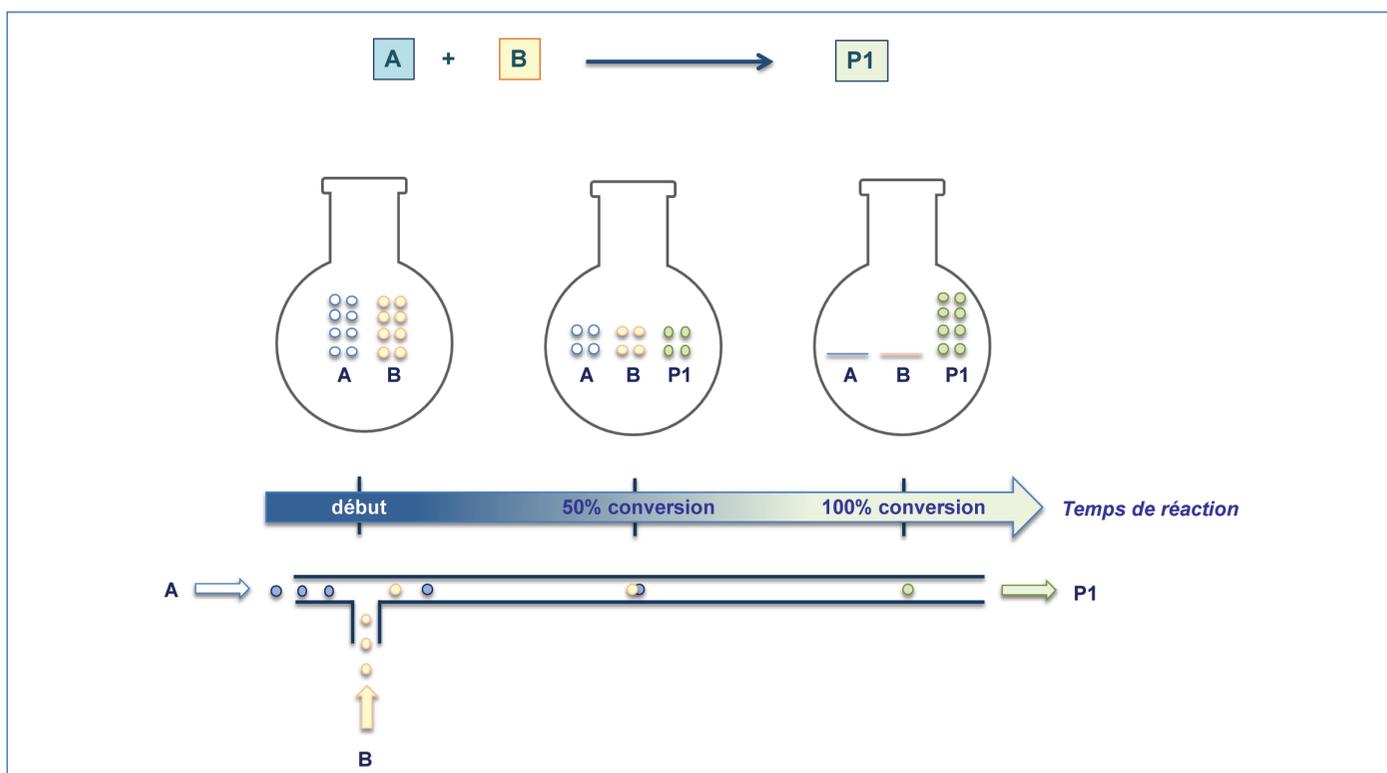


Figure 2 - Comparaison d'une réaction $A + B \rightarrow P1$ en réacteur discontinu (ballon) et en flux continu.

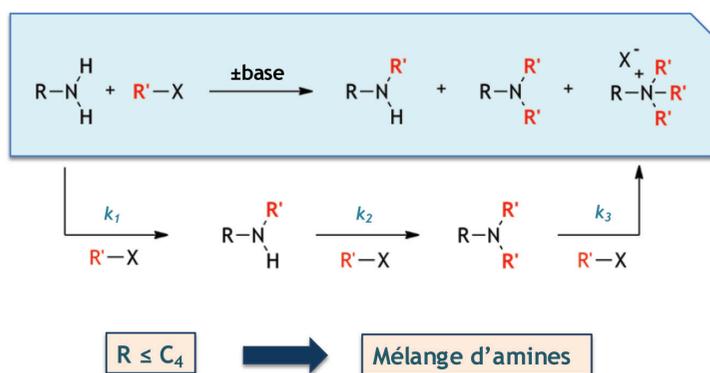


Figure 3 - Suralkylations compétitives.

Dans ces nouvelles conditions, la *N*-éthylbenzylamine a été obtenue avec un rendement de 67 % en 9,3 s. Ces conditions ont été appliquées avec succès à d'autres benzylamines ainsi qu'à des anilines (62-69 %). La propylation a également été réalisée avec le rendement le plus élevé en mono-produit à des t^R plus longs (15 et 31 s), pour donner respectivement la *N*-propyl-benzylamine (64 %) et la *N*-propyl-2,6-aniline (62 %). Ensuite, l'alkylation des amines secondaires a également été étudiée. Les conditions du microréacteur fluide ci-dessus ont permis de réussir la *N*-éthylation et la *N*-propylation de la dibenzylamine et de la *N*-benzylaniline pour obtenir les amines tertiaires correspondantes (64-95 %). L'introduction facile des groupes polyvalents allyle et propargyle a également été mise en évidence : l'allylation a donné de bons rendements des produits attendus (81 et 85 %), tandis que la propargylation n'a pas été aussi réussie en raison de l'instabilité du triflate de propargyle (34 %). Bien que la *N*-méthylation très difficile des amines primaires ait été inefficace dans un microréacteur, le transfert d'un seul groupe méthyle sur les amines secondaires a cependant pu être réalisé avec succès : la *N*-méthyl-dibenzylaniline et la *N*-méthyl-*N*-benzylaniline

ont été obtenues avec de bons rendements (64 et 75 %, respectivement).

Oxydations sélectives pour la décontamination d'agents chimiques de guerre soufrés

Le développement de nouvelles technologies et méthodes pour la neutralisation des agents de guerre chimique (CWA, « chemical warfare agent ») demeure une question d'actualité en raison des stocks restants des conflits passés et de leur utilisation dans des événements dramatiques récents en Syrie, en Malaisie, en Grande-Bretagne et en Russie [19-21]. Parmi ces CWA, les moutardes au soufre et les agents neurotoxiques organophosphorés (OPNA) de la série V sont connus pour être très persistants dans l'environnement car ils sont particulièrement réticents à l'hydrolyse. Il est à noter que ces deux agents contiennent un atome de soufre essentiel qui est responsable de leur toxicité (figure 5).

L'ypérite

En raison de l'assistance anchimérique de l'atome de soufre, le « gaz moutarde » (ypérite, HD) est en équilibre avec la forme épisulfonium très électrophile, et donc hautement toxique [22]. En ce qui concerne les agents neurotoxiques de la série V, le motif clé $-S-(CH_2)_2-N(Alk)_2$ offre une capacité modérée de groupe partant et donc une bonne stabilité ; il simule parfaitement l'acétylcholine et les OPNA de la série V réagissent donc avec des conséquences irréversibles sur la neurotransmission par l'inhibition d'une enzyme clé de régulation de l'influx nerveux, à savoir l'AChE (acétylcholinestérase) [23]. En fait, cet atome de soufre dévastateur peut également être le talon d'Achille de ces CWA si des conditions très spécifiques et sélectives sont appliquées, comme détaillé ci-après.

La sélectivité de la sulfoxydation est essentielle car une oxydation excessive donne la sulfone HDO_2 , qui se décompose rapidement en la divinyl sulfone $DVSO_2$, hautement

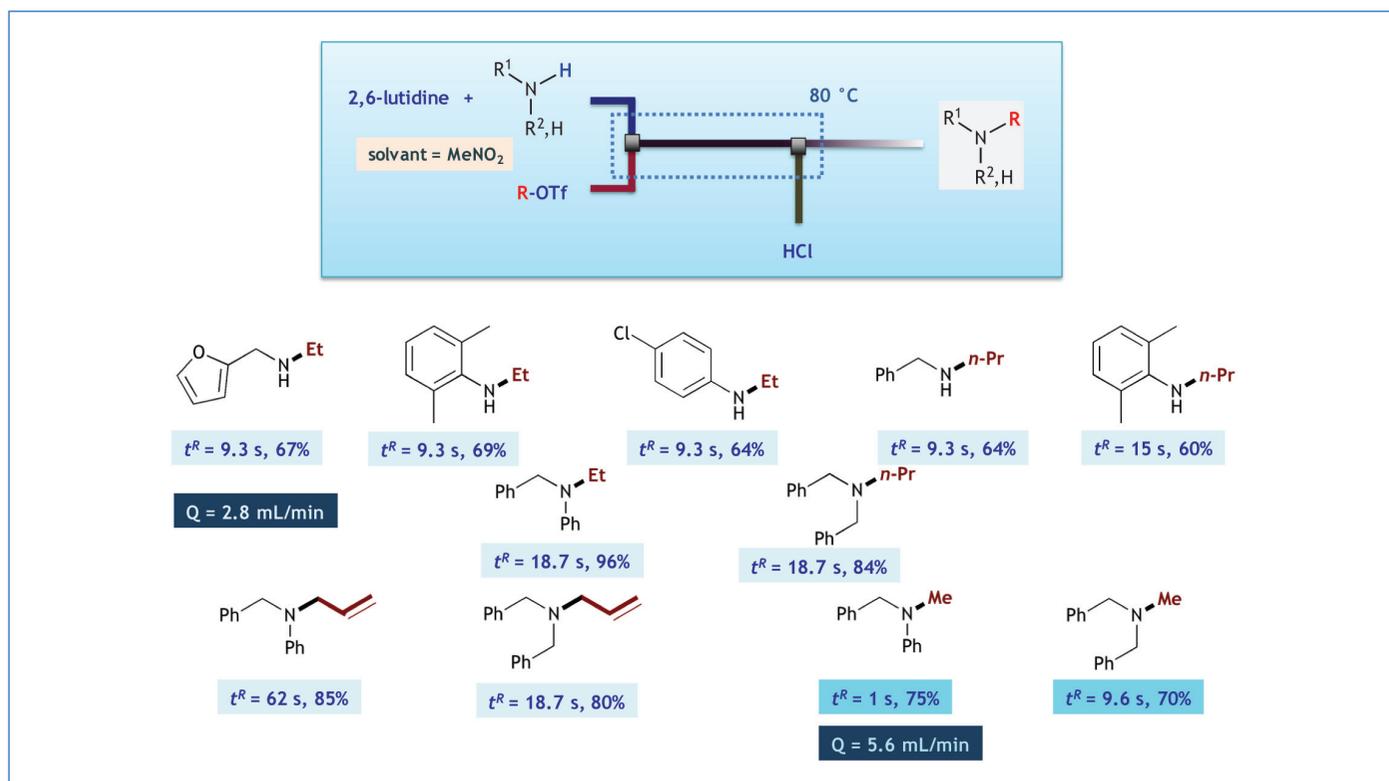


Figure 4 - Dispositif fluide pour l'alkylation sélective d'amines.



- VX** R = Et, R' = *i*-Pr
- R-VX (VR)** R = *i*-Bu, R' = Et
- C-VX** R = *n*-Bu, R' = Et

Figure 5 - Ypérite et agents chimiques de la série V (gauche) et leurs « simulants » (droite) [22].

électrophile et toxique (figure 6, haut). Pour éviter cette suroxydation, la neutralisation des moutardes soufrées hydrophobes avec des oxydants aqueux est très difficile à contrôler et nécessite l'utilisation de microémulsions avec des résultats variables [24-27]. Ces dernières années, la communauté académique a fait des progrès vers la mise en œuvre d'une sulfoxydation hautement sélective des simulants de HD avec divers oxydants en présence de POM (polyoxométallates) ou de MOF (architectures métal-organiques) [28-34].

Les OPNA de la série V

Le résidu aminoéthanethiol est un mauvais groupe partant (figure 6, bas), responsable de ses propriétés persistantes. Par exemple, non seulement le composé principal VX est très réticent à la simple hydrolyse, mais il donne même deux molécules organophosphorées distinctes avec des bio-activités séparées selon la sélectivité du clivage. Lorsque la liaison P-S est rompue, l'EMPA (acide éthylméthylphosphonique) inoffensif (et souhaité) est formé, tandis que le clivage de la liaison P-O donne l'acide phosphonique (EA-2192), toujours toxique et stable (figure 6). Par conséquent, un clivage entièrement sélectif de la liaison phosphore-soufre des agents neurotoxiques de type V est une nécessité absolue pour neutraliser complètement ces CWA.

Le développement d'une méthode unique, capable de décontaminer efficacement divers CWA contenant du soufre avec une sélectivité totale est donc un défi majeur. Récemment, un groupe en Israël a rapporté deux méthodes intéressantes conduisant à la réduction des agents HD et VX : soit par H₂O/I⁺ (à partir de NIS) [35] ou avec le réactif Me-DABCOF [36]. Dans les deux cas, les protocoles libèrent des quantités stoechiométriques de sous-produits organiques à éliminer avec le CWA transformé. De plus, ces procédés peuvent être difficiles à intensifier. Dans ce contexte, l'utilisation de réacteurs miniaturisés fonctionnant en flux continu s'est avérée être un outil précieux pour atteindre une sélectivité élevée parfois indisponible dans des conditions classiques en batch [18, 37-43]. En outre, ces dispositifs offrent la possibilité de manipuler et de traiter de grands volumes de composés toxiques et corrosifs, sans exposer l'opérateur [11, 44]. Ces caractéristiques en font donc des outils idéaux pour la décontamination durable des agents de guerre chimique avec des oxydants forts.

Pour des raisons évidentes de sécurité, sûreté et légalité, les expériences de neutralisation de toxiques en laboratoire se font sur des « simulants » à la structure proche de celle des agents réels pour une réactivité chimique comparable, mais à la toxicité complètement atténuée pour une manipulation

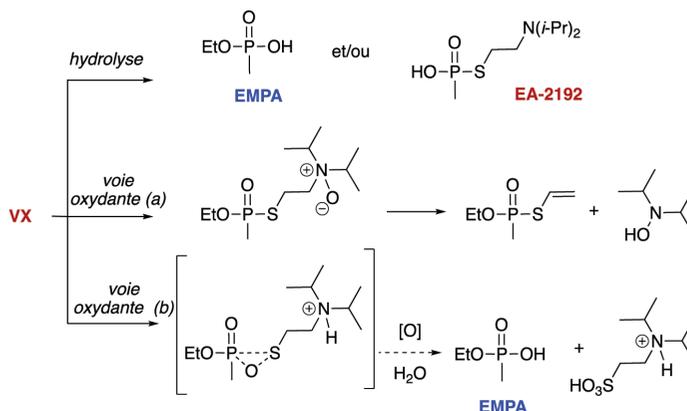
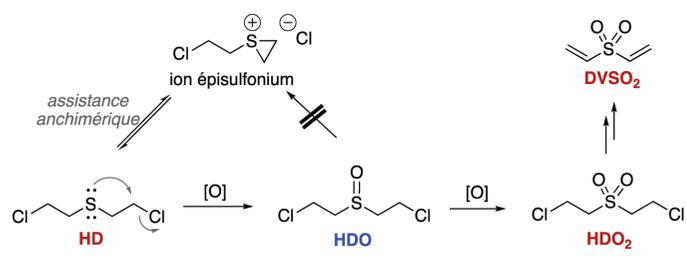


Figure 6 - Voies de neutralisation de l'ypérite (HD) et de l'agent VX.

classique (sorbonne, équipements de protection individuels) [22]. Ainsi, le CEES (sulfure de 2-chloroéthyle et d'éthyle) et le PhX [45] sont les simulants les plus appropriés pour mimer la réactivité de l'ypérite des agents de la série V [46-47], respectivement [22].

Un dispositif en flux continu permettant de neutraliser le CEES, avec une solution alcoolique du complexe urée-H₂O₂ (UHP, forme cristalline et stable de peroxyde d'hydrogène) et d'acide méthane sulfonique (CH₃SO₃H, comme activateur du peroxyde d'hydrogène), a été développé. Il permet de neutraliser 25 g de semi-moutarde CEES pur pour le convertir en sulfoxyde CEESO en 45 min [48] (figure 7, haut).

Ce dispositif permet d'assurer une consommation complète CEES avec une sélectivité complète et un temps de séjour $t^R = 2$ min dans le réacteur continu. De plus, il est possible de coupler ce dispositif neutralisant avec un appareil de spectroscopie RMN de paillasse à bas champ (43 MHz) pour un suivi en ligne de l'évolution de la réaction selon la méthode développée par Girardeau et Felpin [49] (figure 7, bas). Il devient ainsi possible d'ajuster des paramètres continus comme le débit des pompes (et donc faire varier la stœchiométrie des réactifs) en temps réel en fonction des résultats analytiques.

Par la suite, Monbaliu a développé une méthode très intéressante en générant de l'oxygène singulet (¹O₂) comme décontaminant sélectif du CEES, directement dans le système fluide par photocatalyse. Connecté à de l'oxygène (ou simplement de l'air) sous pression, le réacteur à flux peut traiter le CEES sous forme de solution éthanolique contenant une quantité infime (0,06 % molaire) de bleu de méthylène, un photocatalyseur bon marché et non toxique. Après irradiation à lumière visible (lumière orange ou blanche), une neutralisation totale et hautement sélective vers le sulfoxyde correspondant CEESO est obtenue avec des effluents de réacteur contenant moins de 1 % de la sulfone potentiellement toxique correspondante (CEESO₂) [50] (figure 8).

Si les deux systèmes oxydants (UHP/CH₃SO₃H vs. ¹O₂) se sont avérés efficaces pour neutraliser les moutardes soufrées, ils n'ont pas donné de résultats concluants concernant les agents

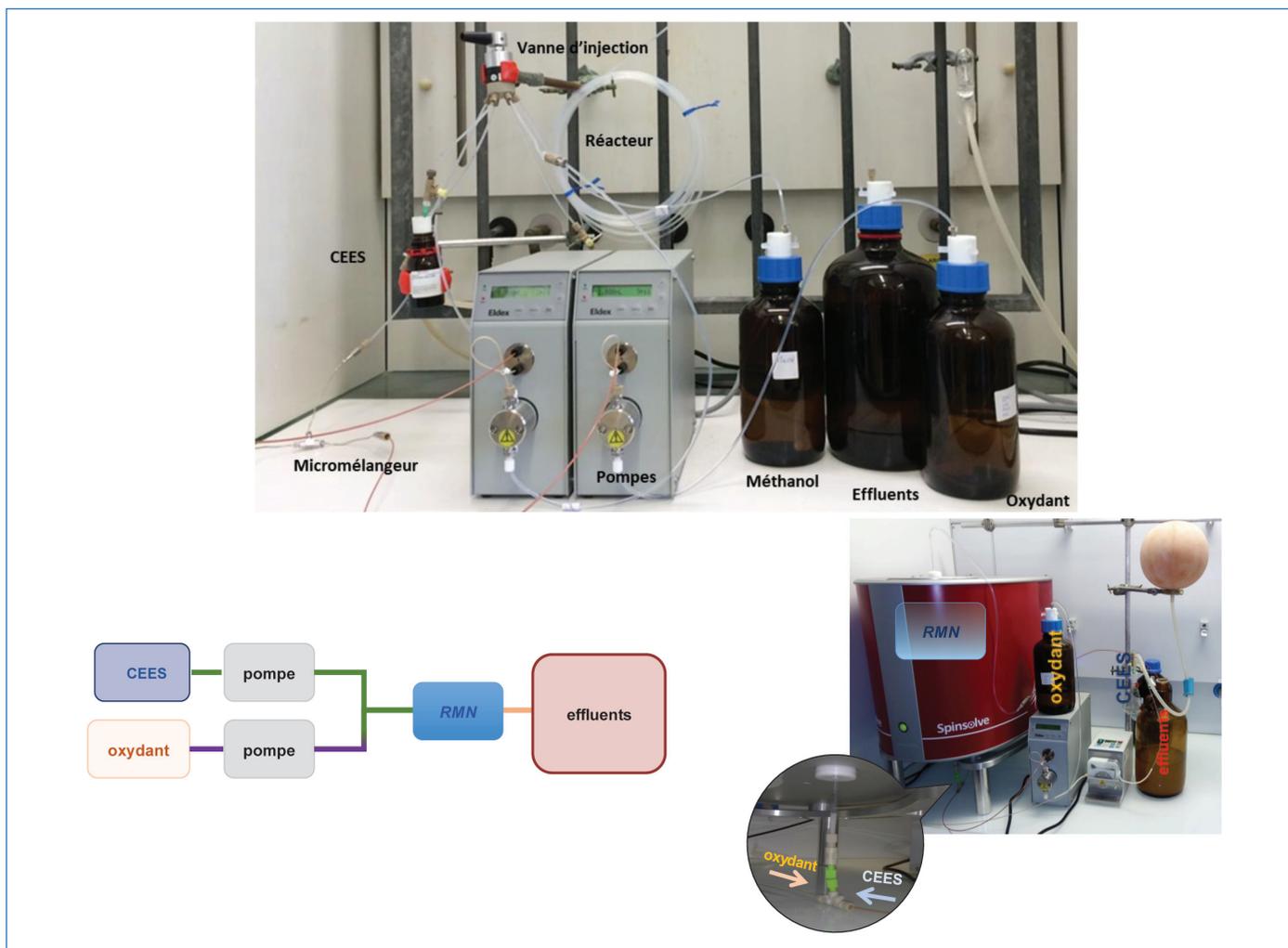


Figure 7 - Dispositif de neutralisation en flux continu du simulant d'ypérite (CEES) par un mélange oxydant (H_2O_2/CH_3SO_3H) (haut), et dispositif avec suivi en ligne par RMN (bas) [48].

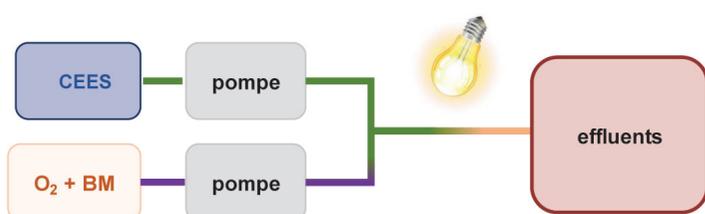


Figure 8 - Dispositif de Monbaliu pour la neutralisation en flux continu du simulant d'ypérite (CEES) avec de l'oxygène singulet généré par photocatalyse (BM : bleu de méthylène) [50].

de la série V. De plus, aucun système fluïdique n'a jamais été développé pour la décontamination oxydative des OPNA [51-55]. Nous avons maintenant pu utiliser l'Oxone® ($KHSO_5 \cdot 0.5 KHSO_4 \cdot 0.5 K_2SO_4$) comme promoteur commun efficace pour la détoxification par flux oxydatif d'agents de guerre chimique persistants dans l'environnement, à savoir les simulants d'ypérite (CEES) et d'OPNA de la série V (PhX). Alors que l'utilisation d'Oxone® aqueux est peu sélective en batch (formation compétitive de sulfone $CEESO_2$ toxique) et inapplicable en flux (bouchage systématique des réacteurs fluïdiques), il est en revanche possible d'utiliser un système fluïdique équipé d'un réacteur à lit fixe rempli d'Oxone® pour réaliser une neutralisation entièrement sélective du CEES (figure 9). Cette excellente sélectivité a été obtenue grâce au contrôle parfait du temps de réaction permis par les systèmes en flux : avec $t^R = 5,26$ min la réaction a conduit exclusivement au CEESO inoffensif, alors qu'à partir de $t^R = 6,58$ min le produit toxique de suroxydation ($CEESO_2$) a été formé.

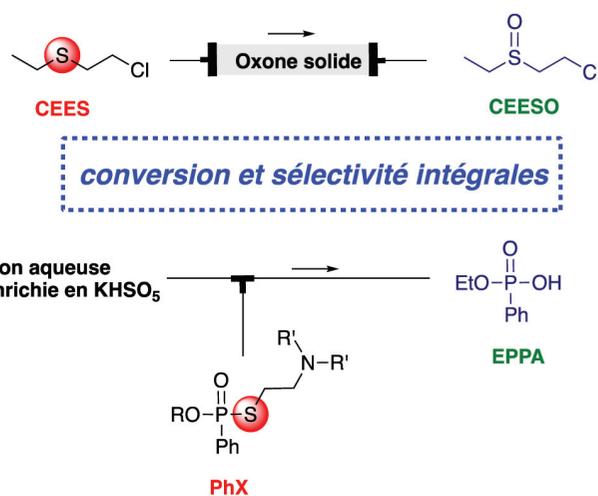


Figure 9 - Systèmes fluïdiques pour la décontamination oxydante d'agents chimiques de guerre soufrés (CEES et PhX comme mimes de HD et VX respectivement). Adapté avec permission de [46] - © 2021 Royal Society of Chemistry.

Concernant le PhX, la neutralisation a eu lieu avec un flux d'Oxone® aqueux enrichi en $KHSO_5$ pour donner l'inoffensif acide éthyl phényl phosphonique (EPPA) comme seul produit (figure 9). Il est intéressant de noter que les mesures cinétiques effectuées au moyen d'analyses de RMN ^{31}P ont montré que la réaction se produit 1,3 fois plus rapidement dans le micro-réacteur à flux ($t_{1/2} = 1,85$ min) qu'en réacteur discontinu ($t_{1/2} = 1,48$ min) [46].

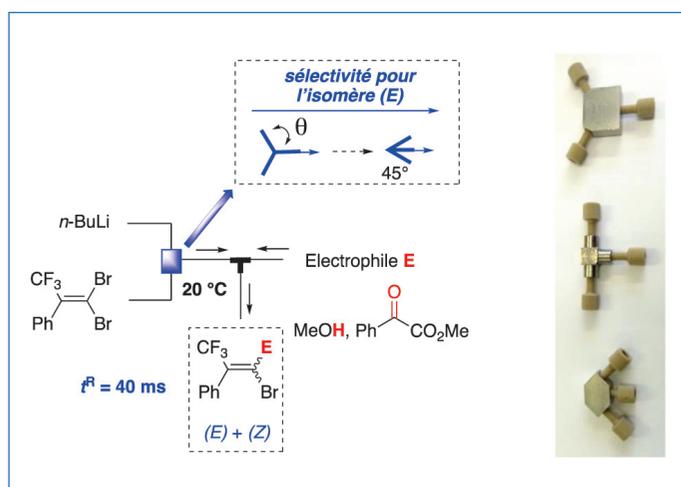


Figure 10 - Influence d'un micromélangeur microfluidique dans une réaction d'échange halogène-métal (gauche) et photographies de micromélangeurs avec des angles $\theta = 120$, 90 et 45° (droite). Adapté avec permission de [38] - © 2020 American Chemical Society.

Les réactions présentées ci-dessus ont été réalisées à l'aide de simples « T » en guise de micromélangeurs. Cependant, dans le cas de cinétiques très rapides (chimie éclair) où la vitesse de réaction et la rapidité du mélange entrent en compétition, la forme du mélangeur peut avoir des conséquences importantes comme nous allons le voir ci-après.

Réactions d'échange halogène-métal et micromélangeurs

En général, les travaux en chimie organique accordent peu d'importance à certains aspects techniques critiques, tels que la géométrie du ballon, le temps d'addition ou la vitesse d'agitation. En revanche, dans la chimie en flux, la mécanique des fluides est omniprésente et il est bien établi que la conception du réacteur à écoulement continu joue un rôle fondamental dans le résultat de la réaction [7]. On considère généralement que les dispositifs microfluidiques fonctionnent en régime d'écoulement laminaire en raison de la nature micro-métrique du trajet d'écoulement et de la limite supérieure des débits réalisables. Par conséquent, deux flux ont tendance à se déplacer de manière parallèle, sans se mélanger l'un à l'autre [56].

Cependant en présence de mélangeurs, l'endroit exact où les deux flux se rencontrent, et la façon dont ces flux se comportent à cet endroit, influencent le résultat des réactions, ce qui suggère que la forme du micromélangeur peut être spécifiquement conçue pour induire une instationnarité locale (perte locale du comportement laminaire stable) favorisant le mélange même dans un régime laminaire formel. Dans cette optique, l'influence de la forme de huit micromélangeurs de section circulaire de structure Y à W (angles $\theta = 135$, 120, 105, 90, 75, 60, 45 et 30°) avec deux diamètres internes (500 et 250 μm) a été étudiée sur la stéréosélectivité de l'échange lithium-halogène d'un *gem*-dibromoalcène dans des conditions microfluidiques (figure 10).

L'influence de seize mélangeurs passifs avec huit angles différents de 135, 120, 105° (mélangeurs Y), 90° (mélangeur T), 75, 60, 45 et 30° (mélangeurs W) et deux diamètres internes (ID = 500 et 250 μm) associés à un réacteur tubulaire à micro-écoulement de DI = 500 μm a été mesurée dans la stéréosélectivité de l'échange lithium-brome sur un alcène *gem*-dibromé, suivi par le piégeage des protons.



Figure 11 - Un dispositif de synthèse en flux continu.

Le mélangeur en W à 45° avec un DI plus fin a donné la meilleure sélectivité pour le produit E monobromé sur une gamme de débits sans les conditions cryogéniques habituelles (20 °C). Avec le benzoylformate de méthyle comme électrophile, le produit polyfonctionnalisé correspondant a été obtenu avec un rendement en temps spatial de 81 kg/L/h.

Vers des usines miniatures intelligentes

Contrairement à d'autres sciences qui ont révolutionné leurs concepts au cours des dernières décennies, la synthèse organique utilise *grosso modo* les mêmes outils depuis les années cinquante et repose encore aujourd'hui sur des connaissances souvent empiriques. Désormais, les réacteurs miniaturisés en flux continu représentent une technologie alternative à cette synthèse en grands réacteurs (dite « batch »). Là où la production classique nécessite des installations de très grande taille, la synthèse en flux utilise un outil de production de la taille d'un appareil électroménager domestique (figure 11). Cette technologie de flux continu fournit également un système tout intégré pour la découverte et la production de molécules en réduisant au minimum les lourdes étapes d'intensification pour des rendements spatio-temporels élevés – donc un gain de temps et d'énergie, et une économie de réactifs pour des procédés plus durables. La souplesse du flux continu permet d'y connecter différents outils d'analyse pour un suivi en temps réel d'une réaction chimique. De plus, le système est intégralement pilotable par informatique et les progrès de l'intelligence artificielle (« machine learning ») permettront, dans un futur proche, d'avoir pour la chimie des « usines miniatures » automatisées, voire autonomes.

- [1] Chimie en flux continu/flow chemistry, *Techniques de l'Ingénieur*, 2021.
- [2] S. Descroix, J. Legros, J.-B. Salmon, in *Étonnante Chimie*, CNRS Éditions, 2021.
- [3] W.-J. Yoo, H. Ishitani, Y. Saito, B. Laroche, S. Kobayashi, *J. Org. Chem.*, 2020, 85, p. 5132-145.
- [4] M. Guidi, P.H. Seeberger, K. Gilmore, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49, p. 8910-932.
- [5] R. Gérardy et al., *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, 2018, p. 2301-351.
- [6] M.B. Plutschack, B. Pieber, K. Gilmore, P.H. Seeberger, *Chem. Rev.*, 2017, 117, p. 11796-893.
- [7] L. Falk, J.-M. Commenge, J.-F. Portha, *Techniques de l'Ingénieur*, 2019, J8025.
- [8] C. Gourdon, *Techniques de l'Ingénieur*, 2015, J7002.
- [9] C. Mariet et al., *Techniques de l'Ingénieur*, 2016, CHV2227.
- [10] B. Picard, J. Legros, *Techniques de l'Ingénieur*, 2019, J8035.
- [11] D. Dallinger, B. Gutmann, C.O. Kappe, *Acc. Chem. Res.*, 2020, 53, p. 1330-341.
- [12] D.H.R. Barton, N. Ozbalik, M. Ramesh, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, p. 857-860.
- [13] M. Selva, P. Tundo, A. Perosa, *J. Org. Chem.*, 2002, 67, p. 9238-247.

- [14] A. Adima, C. Bied, J.J.E. Moreau, M. Wong Chi Man, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 12, p. 2582-588.
- [15] R.M. Yebeutchou, E. Dalcanele, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 2452-453.
- [16] R.N. Salvatore, C.H. Yoon, K.W. Jung, *Tetrahedron*, **2001**, 57, p. 7785-811.
- [17] Y. Chen, *Chem. - Eur. J.*, **2019**, 25, p. 3405-439.
- [18] T. Lebleu, J. Maddaluno, J. Legros, *Org. Chem. Front.*, **2015**, 2, p. 324-327.
- [19] D. Hafemeister, in *Nuclear Proliferation and Terrorism in the Post-9/11 World*, Springer, **2016**, p. 337-351.
- [20] M. Peplow, *Chem. Eng. News*, **2018**, 96, p. 3.
- [21] H. John et al, *Forensic Toxicol.*, **2018**, 36, p. 61-71.
- [22] B. Picard, I. Chataigner, J. Maddaluno, J. Legros, *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, 17, p. 6528-537.
- [23] G. Mercey et al., *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, p. 756-766.
- [24] X. Li et al., *J. Hazard. Mater.*, **2018**, 344, p. 994-999.
- [25] I.A. Fallis et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 9746-755.
- [26] G.W. Wagner, L.R. Procell, Y.-C. Yang, C.A. Bunton, *Langmuir*, **2001**, 17, p. 4809-811.
- [27] F. Gonzaga, E. Perez, I. Rico-Lattes, A. Lattes, *New J. Chem.*, **2001**, 25, p. 151-155.
- [28] N. Zhen et al., *Chem. Commun.*, **2020**, 56, p. 13967-970.
- [29] S. Mohamed et al., *Chem. Commun.*, **2019**, 55, p. 13243-246.
- [30] E. Doris, E. Oheix, E. Gravel, *Chem. Eur. J.*, **2020**, chem.202003665.
- [31] A.J. Howarth et al., *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, p. 214-218.
- [32] J. Dong et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 4473-477.
- [33] Y. Liu, A. J. Howarth, J.T. Hupp, O.K. Farha, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 9001-9005.
- [34] F. Carniato, C. Bisio, R. Psaro, L. Marchese, M. Guidotti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, p. 10095-098.
- [35] B. Smolkin et al., *J. Org. Chem.*, **2018**, 83, p. 13949-955.
- [36] N. Karton-Lifshin et al., *Chem. Commun.*, **2019**, 55, p. 12471-474.
- [37] B. Picard, J. Legros et al., *J. Flow Chem.*, **2020**, 10, p. 139-143.
- [38] K. Pérez, J. Legros et al., *Org. Process Res. Dev.*, **2020**, 24, p. 787-791.
- [39] A. Nagaki, H. Kim, J. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, p. 8063-065.
- [40] A. Nagaki, D. Ichinari, J. Yoshida, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3242.
- [41] J. Yoshida, A. Nagaki, T. Iwasaki, S. Suga, *Chem. Eng. Technol.*, **2005**, 28, p. 259-266.
- [42] H. Kim, A. Nagaki, J. Yoshida, *Nat. Commun.*, **2011**, 2, 264.
- [43] H. Kim et al., *Science*, **2016**, 352, p. 691-694.
- [44] M. Movsisyan et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, p. 4892-928.
- [45] P.-Y. Renard et al., *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, p. 2910-916.
- [46] A. Delaune, J. Legros et al., *Green Chem.*, **2021**, 23, p. 2925-930.
- [47] S. Mansour, J. Legros et al., *Green Chem.*, **2021**, 23, p. 7522-527.
- [48] B. Picard, J. Legros et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 7568-572.
- [49] P. Giraudeau, F.-X. Felpin, *React. Chem. Eng.*, **2018**, 3, p. 399-413.
- [50] N. Emmanuel, P. Bianchi, J. Legros, J.-C.M. Monbaliu, *Green Chem.*, **2020**, 22, p. 4105-115.
- [51] Y.-C. Yang, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, p. 109-115.
- [52] Y.J. Jang, K. Kim, O.G. Tsay, D.A. Atwood, D.G. Churchill, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, PR1-PR76.
- [53] T. Islamoglu et al., *Chem. Rev.*, **2020**, 120, p. 8130-160.
- [54] M.M.Y. Motamedhashemi, F. Egolfopoulos, T. Tsotsis, *J. Membr. Sci.*, **2011**, 376, p. 119-131.
- [55] A.A. Wang, W. Chen, A. Mulchandani, *Biotechnol. Bioeng.*, **2005**, 91, p. 379-386.
- [56] K.S. Elvira, X.C.i Solvas, R.C.R. Wootton, A.J. deMello, *Nat. Chem.*, **2013**, 5, p. 905-915.

Julien LEGROS,

Directeur de recherche au CNRS, Laboratoire COBRA, Normandie Université, INSA Rouen, Université de Rouen Normandie, et directeur du Groupement de recherche pour la Synthèse en flux (GDR CNRS 2053).

* julien.legros@univ-rouen.fr

CHIMIE ET...
 Déjà 23 titres dans cette collection...
 Des livres à mettre en toutes les mains !

Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

edpsciences

La désorption photo-induite : de l'astrochimie aux accélérateurs

Résumé Les molécules adsorbées sur une surface et exposées à une lumière de haute énergie (UV ou X) sont susceptibles de se détacher de la surface, retournant dans le gaz. Ce phénomène de désorption dit « non thermique » suit l'excitation d'électrons des molécules proches de la surface. Ce processus fondamental se trouve avoir des applications dans des domaines aussi divers que l'astrochimie ou la dynamique du vide dans les accélérateurs de particules. Le mécanisme moléculaire qui mène de l'excitation électronique à la désorption est élucidé et présenté dans cet article dans le cas de molécules adsorbées à la surface de la glace d'eau.

Mots-clés Désorption, photophysique, astrochimie, vide, glaces moléculaires.

Abstract **Photon-induced desorption: from astrochemistry to accelerators**
Molecules adsorbed at a surface and exposed to high energy light (UV or X-rays) can detach and be released to the gas phase. This so called "non thermal" desorption phenomenon follows the excitation of electrons of molecules near the surface. This fundamental process happens to have applications in fields as varied as astrochemistry and vacuum dynamics in particle accelerators. Here an example is presented where the mechanism at the molecular level by which an electronic excitation leads to desorption is elucidated, in the case of molecules adsorbed on water ice.

Keywords Desorption, photophysics, astrochemistry, vacuum, molecular ices.

L'adsorption peut être vue comme l'une des réactions chimiques hétérogènes les plus élémentaires qui soit : la transformation d'une espèce en phase gazeuse en cette même espèce, liée à une surface. En effet, une molécule qui s'adsorbe sur une surface forme une liaison, souvent faible, parfois forte, avec cette surface, et ce n'est donc pas tout à fait la même molécule. L'inverse de l'adsorption est la désorption, le détachement d'une molécule liée à une surface qui passe vers la phase gazeuse. La désorption requiert de l'énergie pour briser la liaison molécule-surface. Pourtant, le va-et-vient des molécules de l'air sur les surfaces est constant. À température ambiante, la seule énergie thermique suffit à briser la plupart des liaisons et désorber les molécules, qui ne vont donc pas rester bien longtemps accrochées aux surfaces qu'elles rencontrent. En revanche, à des températures plus basses, cela peut ne plus être le cas : l'eau qui se condense à la surface d'une vitre froide en est un exemple.

Adsorption et désorption : quand, comment, pourquoi ?

D'autres formes d'énergie que la chaleur sont susceptibles de fournir à des molécules adsorbées l'énergie nécessaire pour les renvoyer dans le gaz : l'irradiation par de la lumière de haute énergie (ultraviolet ou rayons X), ou des électrons/ions accélérés, par exemple. On parle alors de désorption induite par photons, électrons, etc. que l'on peut regrouper sous le terme de « désorption induite ». Ces processus fondamentaux de science des surfaces sont susceptibles d'intéresser des scientifiques dans des domaines aussi variés que l'astrochimie ou la physique du vide dans les grands accélérateurs de particules. Les questions auxquelles tentent de répondre les chercheurs qui s'intéressent à la désorption induite sont multiples : comment mettre des chiffres sur ce processus ? Comment varie-t-il en fonction des nombreux paramètres susceptibles de changer ? Et quel est le mécanisme pouvant décrire au niveau moléculaire ce qu'il se passe lorsqu'une molécule est excitée et finit par désorber ?

La première description du phénomène de désorption stimulée par électrons remonte à 1918 (voir encadré) et s'effectue dans le cadre des premières expériences menées sous vide. Aujourd'hui encore, elle reste un sujet d'intérêt pour les physiciens du vide. L'échelle a cependant changé. En effet, les physiciens du vide d'aujourd'hui ont en charge les chambres sous vide les plus sophistiquées qui soient : celles des accélérateurs de particules. Pas d'accélérateur fonctionnel sans un vide suffisamment poussé pour que le gaz résiduel ne gêne pas le faisceau de particules accélérées. Or ce dernier, notamment lorsqu'il tourne, produit des photons de haute énergie qui vont frapper les parois de la chambre et induire la désorption de molécules adsorbées, mais aussi créer des électrons qui vont aussi être accélérés et causer à nouveau la désorption. Ceci est d'autant plus important pour les accélérateurs modernes comme le LHC (Large Hadron Collider) du CERN qui opère entre 1,8 et 20 K. À de telles températures, l'essentiel du gaz résiduel se condense sur les parois, ce qui est très bien en termes de capacité de pompage, mais constitue en revanche un réservoir important de molécules faiblement liées pouvant être désorbées par les photons et les électrons.

Pour éviter que de tels phénomènes n'entravent le bon fonctionnement de ces coûteuses machines, mieux vaut en avoir une compréhension fine. C'est l'objet de recherches menées dans le département Technologie (TE-VSC : Vacuum, Surfaces and Coatings) du CERN, entre autres. Mais ce n'est pas le seul contexte où la désorption induite joue un rôle.

La désorption induite, jusque dans l'espace

Aussi étonnant que cela puisse paraître, ces phénomènes de désorption induite qui polluent les basses pressions des accélérateurs peuvent aussi être importants dans l'espace. Plus précisément dans le milieu interstellaire, dans les nuages de gaz et de poussières dits nuages moléculaires, lieux de formation des étoiles. Quelques deux cents molécules ont été détectées dans ces milieux, fruits de la chimie exotique qui résulte de conditions de température (de -260 à -170 °C

Encadré

Une histoire de vide

En 1918, au tout début de la spectrométrie de masse, Arthur J. Dempster conduit une expérience où il bombarde une surface de phosphate d'aluminium avec des électrons accélérés [6]. Il constate la désorption d'ions dont il décrit la composition comme « particulièrement complexe ». Dempster ne donnera pas de suite particulière à cette étude, et dans les décennies qui suivent, le phénomène est à nouveau constaté dans de nombreuses expériences mais pas réellement étudié jusqu'au bout. À cette époque, la désorption induite par électrons est essentiellement un phénomène parasite dans les expériences menées sous vide : dans ce type d'expérience, l'utilisation d'électrons ou d'ions accélérés est très courante et leur interaction avec les parois de la chambre sous vide génère une augmentation de pression et des particules chargées qui interfèrent avec les mesures. C'est donc dans le domaine de la physique du vide (comprendre : la physique des basses pressions, puisqu'un gaz résiduel reste toujours présent dans une chambre à vide) que la désorption induite apparaît en premier.

Avec la systématisation des chambres sous ultravide, les années 1960 connaissent un essor important de la science des surfaces. C'est en 1964 que l'on peut dater le véritable début de l'intérêt pour les phénomènes de désorption induite, avec la publication à quelques semaines d'écart de deux articles indépendants proposant un mécanisme microscopique pour expliquer comment une excitation électronique peut mener à la désorption de molécules [7-8]. Le modèle proposé par ces scientifiques prendra leur nom : MGR (Menzel-Gomer-Redhead). Il reste encore une référence aujourd'hui, même si de nombreux mécanismes de désorption – comme celui qui sera illustré ici – ne suivent pas ce schéma.

Ces travaux vont donner l'impulsion pour la naissance d'un nouveau champ d'études à part entière au sein de la science des surfaces : celui de la désorption induite par transition électronique (DIET en anglais). Des années 1970 à 1990, de nombreux travaux s'intéressent à la désorption induite comme un moyen de caractérisation des surfaces, des molécules adsorbées à ces surfaces, d'étude de l'effet de l'irradiation sur ces systèmes, et bien d'autres applications encore [9].

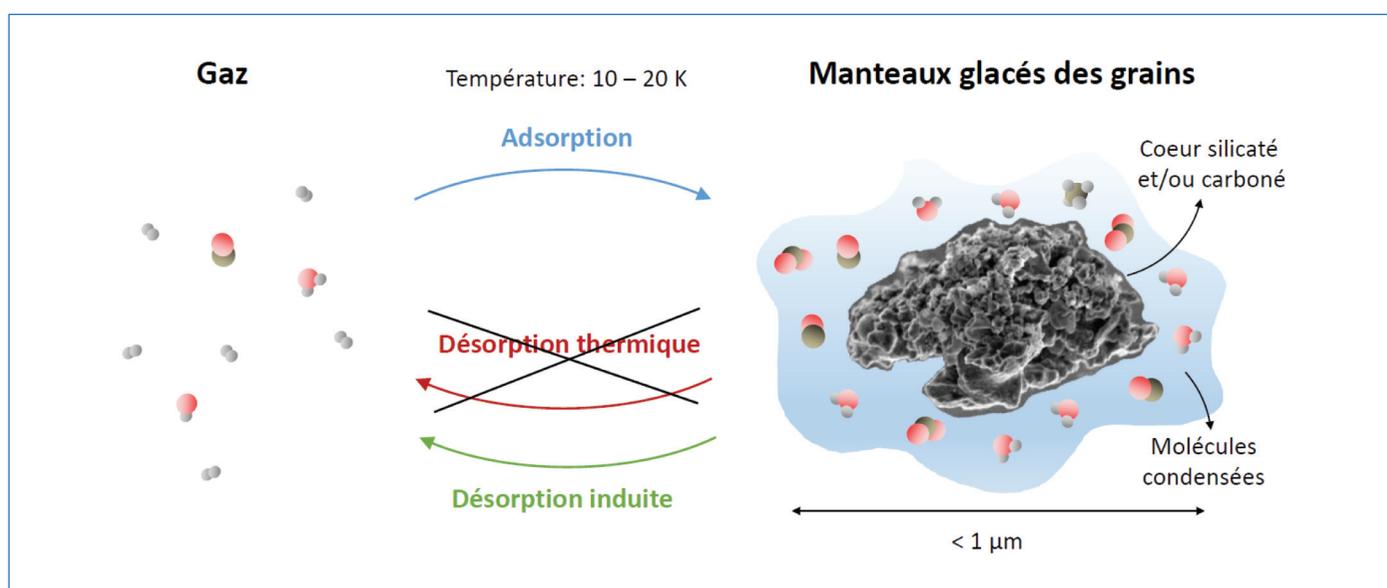


Figure 1 - Schéma représentant l'échange de molécules entre gaz et grains de poussière dans le milieu interstellaire, qui est dominé à basse température par la désorption induite.

environ), de densité ($1-10^4$ molécules/cm³) et d'abondances élémentaires bien différentes de celles que l'on trouve sur Terre [1]. Étudier les molécules du milieu interstellaire, c'est non seulement tenter de comprendre cette chimie exotique, mais aussi utiliser ces molécules comme traceurs des conditions physiques et de la dynamique de ces milieux, ou encore tenter de savoir quel inventaire moléculaire se transmet aux systèmes planétaires après la naissance des étoiles.

Un acteur important du milieu interstellaire est la poussière. Il s'agit de grains silicatés et/ou carbonés, d'une taille ne dépassant pas le micromètre. Ces grains offrent une surface sur laquelle une chimie hétérogène, différente de celle du gaz, peut avoir lieu. Aux températures très froides où se retrouvent ces grains (souvent moins de 20 K), les molécules qui se forment à leur surface, tout comme celles qui s'y condensent depuis le gaz, y restent. Se forment alors des « manteaux de glaces » sur les grains, constitués en grande partie d'eau et de monoxyde et dioxyde de carbone, mais aussi de nombreuses autres molécules – on le suppose, bien qu'il soit difficile d'en

détecter plus de quatre ou cinq – plus minoritaires, certaines potentiellement assez complexes [2]. Les phénomènes de désorption induite sont alors les seuls qui puissent renvoyer certaines de ces molécules dans le gaz (figure 1).

Comment sait-on que de tels processus sont à l'œuvre ? Tout d'abord, il existe des sources d'énergie (autres que thermiques) qui peuvent induire la désorption dans le milieu interstellaire. Il s'agit d'une part du rayonnement des étoiles alentours, notamment UV ou X, mais aussi des rayons cosmiques, ces particules chargées de haute énergie. Mais ce qui montre réellement l'impact de la désorption induite, ce sont les observations : si l'on observe dans le gaz des molécules qui devraient être toutes piégées à la surface des grains, alors il faut en conclure que de la désorption induite a bel et bien lieu. Les télescopes dont disposent les astronomes sont particulièrement efficaces pour détecter les molécules de la phase gazeuse, et les modèles complexes dont ils disposent montrent bien que sans l'ingrédient de la désorption induite, un certain nombre d'observations ne peuvent être expliquées.

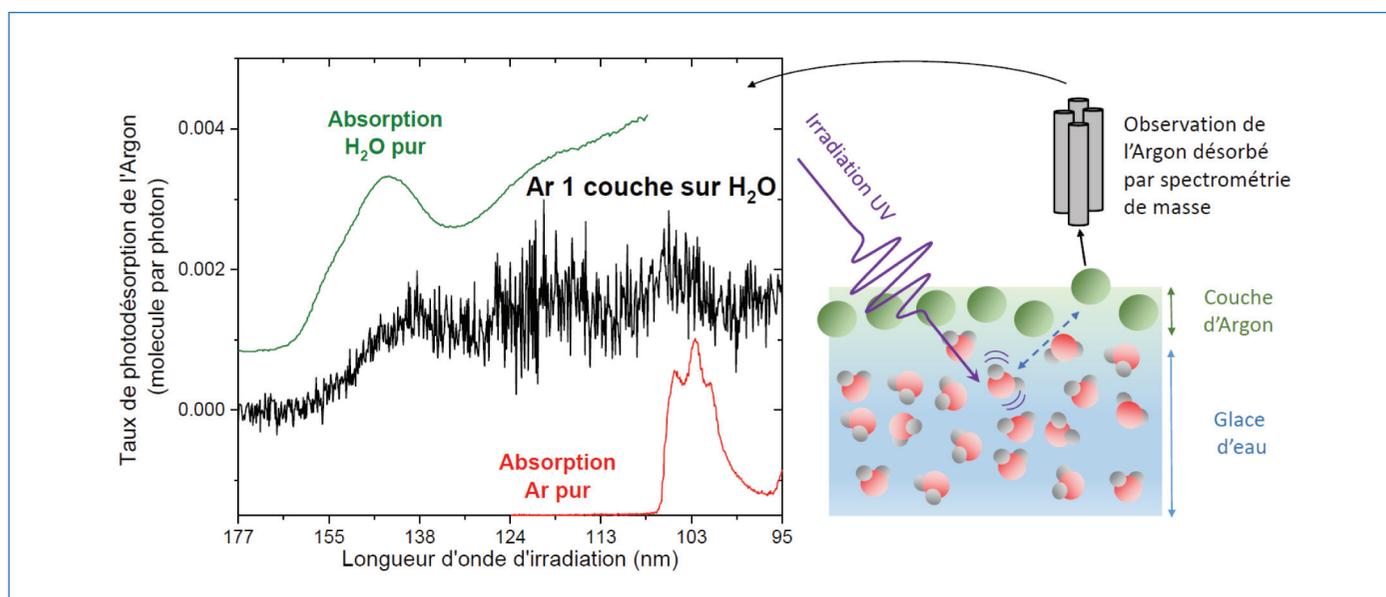


Figure 2 - Le principe de l'expérience est schématisé sur la droite, et sur la gauche sont présentés les résultats obtenus. On y voit le taux de désorption de l'argon pour une couche d'argon déposée sur la glace d'eau, en fonction de la longueur d'onde d'irradiation (en noir). Sont aussi tracés pour comparaison les spectres d'absorption de la glace d'eau pure (en vert) et de l'argon solide pur (en rouge). L'argon n'absorbe pas du tout les longueurs d'onde plus longues que 110 nm et il est donc possible d'exciter sélectivement les molécules d'eau. L'observation de la désorption de l'argon lorsqu'on excite l'eau démontre la désorption indirecte.

Désorption induite sur la glace d'eau

La désorption induite est donc un phénomène intéressant pour de nombreux domaines et plusieurs groupes dans le monde s'y intéressent. On tente alors de mettre des chiffres sur ce processus : combien de molécules désorbent, en moyenne, pour chaque photon, électron ou ion envoyé ? Est-ce que le chiffre varie selon les molécules, la température ou d'autres paramètres ? Quel est le « mécanisme » de désorption, c'est-à-dire la description au niveau moléculaire de l'ensemble des étapes entre l'excitation électronique initiale et la désorption finale d'une molécule ? Ceci requiert des expériences poussées, souvent en interaction avec des simulations théoriques. Prenons l'exemple de la désorption indirecte sur la glace d'eau, tiré d'un article récent [3].

La glace d'eau est une des glaces moléculaires les plus intéressantes à étudier, même dans le contexte de l'astrochimie, puisqu'il s'agit de la molécule la plus abondante des manteaux glacés des grains interstellaires. Nous nous sommes intéressés à un cas un peu dérivé : celui de la désorption *indirecte* d'autres molécules adsorbées à la surface de l'eau. La désorption indirecte indique un processus où la molécule qui est excitée et celle qui désorbe ne sont pas les mêmes, impliquant une forme de transfert d'énergie entre les deux espèces.

Dans nos expériences de désorption induite, une glace moléculaire est déposée sous ultravide et irradiée ; on peut détecter les espèces désorbées grâce à la spectrométrie de masse et donc identifier ces espèces en fonction de leur masse. L'irradiation se fait dans le domaine de l'UV lointain (gamme de longueur d'onde entre 100 et 150 nm, dans laquelle l'air n'est pas transparent), domaine rendu accessible grâce au rayonnement synchrotron fourni par la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin). Dans cette gamme d'énergie, différentes molécules sont caractérisées par des spectres d'absorption différents, liés à leurs états électroniques, et il est possible d'irradier sélectivement certaines molécules et pas d'autres, ce qui permet de mettre en évidence la désorption indirecte (figure 2).

Nous avons quantifié cette désorption indirecte pour un certain nombre d'espèces (Ar, Kr, N₂, CO) déposées sur la glace d'eau normale (H₂O) ou lourde (D₂O). Dans cette série de mesures, on fait les observations suivantes : plus une espèce est légère, plus son taux de désorption est élevé (CO > N₂ > Ar > Kr), et les taux de désorption de toutes les espèces sont systématiquement plus élevés pour l'eau lourde (D₂O). Ceci pointe du doigt un mécanisme en particulier, parmi plusieurs ayant été proposés par le passé.

Ce mécanisme, illustré par la figure 3, fonctionne de la manière suivante. La première étape est la photodissociation de la molécule d'eau due à l'excitation électronique, en un fragment OH et un atome d'hydrogène H. La rupture de la liaison O-H ne consomme qu'une partie de l'énergie portée initialement par le photon. Le reste de cette énergie va très majoritairement se retrouver sous forme d'énergie cinétique du fragment H. C'est cet atome d'hydrogène à grande vitesse qui va causer la désorption, par un mécanisme finalement très simple : une collision. En entrant en collision avec des espèces adsorbées à la surface, l'atome va transférer une partie de son énergie cinétique et impulser le mouvement de l'adsorbat vers le vide. Un tel mécanisme possède l'avantage de pouvoir être modélisé de façon très simple par un problème élémentaire de mécanique des solides : la collision de sphères dures. On assimile simplement les atomes et petites molécules à des billes qui rentrent en collision (de façon élastique). Le modèle de collision de sphères dures prédit une relation intéressante : la fraction d'énergie cinétique transférée lors de la collision ne dépend que de la masse des deux sphères. On a ainsi :

$$E_{transf} = \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} E_{ini}$$

E_{transf} est l'énergie transférée (ici de l'atome d'hydrogène vers l'adsorbat) et E_{ini} est l'énergie cinétique initiale (de l'atome d'hydrogène), tandis que m_A et m_B sont les masses respectives (de l'atome d'hydrogène et de l'adsorbat). En regardant comment se comporte cette relation, on s'aperçoit qu'elle

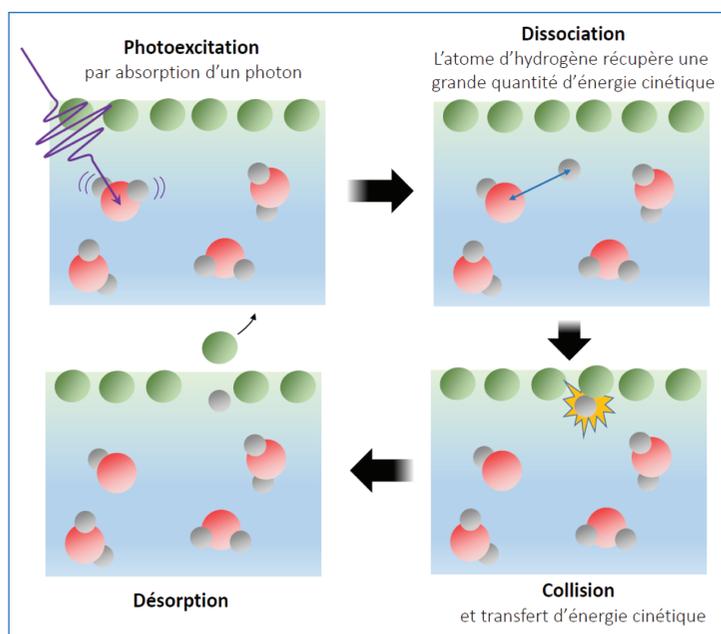


Figure 3 - Principe du mécanisme de désorption collisionnelle (ou de « kick-out »). La première étape est l'excitation d'une molécule d'eau par absorption d'un photon. Cette molécule se dissocie en H + OH, et le fragment H emporte une grande quantité d'énergie cinétique avec lui. Ce fragment rentre ensuite en collision avec un atome ou une molécule adsorbée à la surface et cause sa désorption.

correspond tout à fait aux observations expérimentales décrites plus haut. Plus la masse de l'adsorbate est élevée, moins le transfert d'énergie sera efficace. En revanche, si l'on remplace l'atome d'hydrogène (H) par un atome de deutérium (D), et donc que l'on double sa masse, le transfert d'énergie sera plus efficace. Plus le transfert d'énergie est efficace, plus le taux de désorption sera grand.

On peut aller un peu plus loin que ces observations qualitatives : il est possible d'estimer les quantités d'énergie mises en jeu ici. Pour un photon d'une énergie initiale de 9 électronvolts (eV), on peut estimer que l'atome d'hydrogène ou de deutérium partira avec une énergie cinétique d'environ 3 eV. On peut alors calculer avec la formule ci-dessus l'énergie transférée lors de la collision pour chaque cas. Cette énergie transférée varie de 100 à 600 meV – l'énergie de liaison des adsorbats avec la surface, donc l'énergie minimum à fournir pour qu'ils désorbent, étant d'environ 100 meV. On peut alors tracer le taux de désorption en fonction de l'énergie transférée pour chacun des cas étudiés, ce qui est montré en figure 4. On y voit aussi une comparaison avec un modèle issu d'une étude théorique donnant la relation entre probabilité de désorption et énergie cinétique reçue, qui confirme que la tendance dessinée par les données expérimentales est la bonne.

L'hypothèse du mécanisme de collision d'atome d'hydrogène/deutérium (aussi parfois appelé mécanisme de « kick-out ») est donc ainsi pleinement confirmée par ces expériences.

La désorption induite n'a pas livré tous ses secrets

Pouvoir élucider sans ambiguïté le mécanisme de désorption induite est peu fréquent, et le fait que dans le cas présent le mécanisme soit relativement simple aide certainement. Ce n'est cependant pas la seule chose que l'on peut étudier sur la désorption induite. Le fait de quantifier le processus est une étape très importante pour apporter aux astrochimistes ou dynamistes du vide les chiffres dont ils ont besoin dans leurs

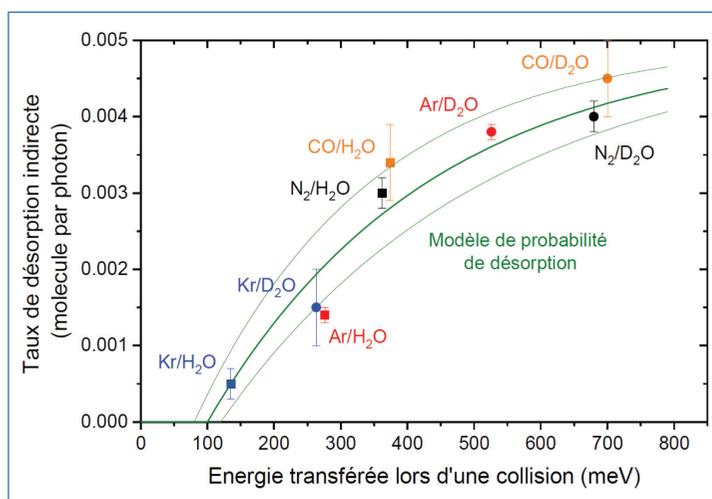


Figure 4 - Taux de désorption indirecte pour chacun des systèmes étudiés en fonction de l'énergie transférée lors d'une collision entre l'adsorbate et un atome H/D (calculé comme une simple collision de sphères dures). Un modèle théorique de la probabilité de désorption en fonction de l'énergie cinétique reçue est aussi tracé. Ce modèle théorique reproduit bien la tendance expérimentale observée.

modèles. S'intéresser à de nombreux systèmes différents et les comparer entre eux permet de dégager des tendances, comme l'effet de la taille des molécules ou de leur propension à être dissociées plus ou moins facilement. On peut aussi étudier d'autres types de rayonnements que les rayons UV (les plus étudiés ces dernières années), comme les rayons X [4] ou les électrons [5], et comparer les effets des différents rayonnements. Enfin, on peut aussi tenter de mettre au point des dispositifs expérimentaux nouveaux, qui permettent de sonder encore plus dans le détail les phénomènes de désorption induite, par exemple en s'intéressant aux états quantiques (rotationnels, vibrationnels, électroniques...) des molécules désorbées.

- [1] A.G.G.M. Tielens, The molecular universe, *Rev. Mod. Phys.*, **2013**, 85, p. 1021-81.
- [2] E.A.C. Boogert, P.A. Gerakines, D.C.B. Whittet, Observations of the icy universe, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **2015**, 53, p. 541-581.
- [3] R. Dupuy *et al.*, Mechanism of indirect photon-induced desorption at the water ice surface, *Phys. Rev. Lett.*, **2021**, 126, 156001.
- [4] R. Dupuy *et al.*, X-ray photodesorption from water ice in protoplanetary disks and X-ray-dominated regions, *Nat. Astron.*, **2018**, 2, p. 796-801.
- [5] R. Dupuy, M. Haubner, B. Henrist, J.-H. Fillion, V. Baglin, Electron-stimulated desorption from molecular ices in the 0.15- keV regime, *J. Appl. Phys.*, **2020**, 128, 175304.
- [6] A.J. Dempster, A new method of positive ray analysis, *Phys. Rev.*, **1918**, 11, p. 316-325.
- [7] P.A. Redhead, Interaction of slow electrons with chemisorbed oxygen, *Can. J. Phys.*, **1964**, 42, p. 886-905.
- [8] D. Menzel, R. Gomer, Desorption from metal surfaces by low-energy electrons, *J. Chem. Phys.*, **1964**, 41, p. 3311-3328.
- [9] *Desorption Induced by Electronic Transitions DIET: Proceedings of the First International Workshop* (Williamsburg, Virginia, E.-U., 12-14 mai 1982), N.H. Tolk, M.M. Traum, J.C. Tully, T.E. Madey (eds), Springer-Verlag, **1983**.

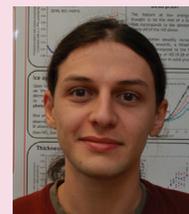
Rémi DUPUY,

Postdoctorant au Fritz Häber Institute (Berlin).

Il a effectué sa thèse sous la direction de Jean-Hugues Fillion au Laboratoire d'Études du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères (LERMA, Sorbonne Université, Paris).

Il a reçu le prix de thèse de la division Chimie physique (DCP) de la Société Chimique de France en 2020.

* dupuy@fhi-berlin.mpg.de



Une solution pour valoriser des déchets plastiques en oléfines légères

Résumé La gestion des déchets plastiques est aujourd'hui une préoccupation majeure de la société et nécessite de nouvelles ruptures technologiques. Cet article traite du développement d'une nouvelle approche singulière pour la valorisation de ces déchets en oléfines. Cette approche implique le prétraitement des plastiques usagés, leur gazéification (avec la dernière technologie de réacteur Vortex), la purification du gaz de synthèse, et enfin la synthèse Fischer-Tropsch couplée à une modélisation cinétique. Cette voie prometteuse de valorisation des déchets plastiques et de production durable d'oléfines légères est susceptible de remettre en question les technologies conventionnelles telles que le craquage des fractions d'hydrocarbures et la technologie de transformation du méthanol en oléfines. Le savoir-faire généré par les partenaires universitaires dans ce projet est transféré à des entreprises européennes en France et en Belgique.

Mots-clés **Économie circulaire, déchets plastiques, recyclage, oléfines légères, réacteur Vortex, synthèse Fischer-Tropsch, microcinétique.**

Abstract **A solution to recover plastic waste into light olefins**

The management of plastic waste is nowadays a major concern of society and requires new technological breakthroughs. This paper addresses development of a new and unique approach for valorization of plastic waste into olefins. This approach involves their pre-treatment, their gasification (using the latest Vortex reactor technology), the syngas purification, and finally the Fischer-Tropsch synthesis combined with kinetic modeling. This promising route to the valorization of plastic waste and sustainable production of light olefins is likely to challenge conventional technologies such as naphtha cracking and methanol-to-olefins technology. The know-how generated by the academic partners in this project is transferred to European companies in France and Belgium.

Keywords **Circular economy, plastic waste, recycling, light olefins, Vortex reactor, Fischer-Tropsch, microkinetics.**

Les plastiques sont omniprésents dans notre économie et notre vie quotidienne en raison de leur prix abordable et de leur large éventail de propriétés, telles que leur faible densité, leur solidité, leur durabilité, leur conception facile et leur résistance à la corrosion. Dans de nombreux domaines, les plastiques ont supplanté des matériaux conventionnels, comme le bois, les métaux et la céramique [1]. Au cours des cinq dernières décennies, la production mondiale de plastiques n'a cessé d'augmenter [2], atteignant 322 millions de tonnes (Mt) en 2015, et elle devrait doubler au cours des vingt prochaines années (figure 1).

Le projet PSYCHE

Seuls 30 % des plastiques usagés sont actuellement recyclés en France et en Belgique. Un grand volume de déchets plastiques est encore mis en décharge ou brûlé, entraînant un impact destructeur sur l'environnement et générant un coût financier important. Les préoccupations environnementales croissantes ont ainsi encouragé différentes stratégies de gestion de ces déchets.

La plupart des méthodes de recyclage se concentrent sur le recyclage en boucle ouverte, qui génère des matières plastiques de moindre valeur par rapport à leurs homologues initiaux, appelées « matières déclassées » (« downcycling »). En ce sens, la réutilisation des plastiques en circuit ouvert n'évite pas l'exigence des matériaux qui ne sont pas usagés, puisque les marchés haut de gamme ont toujours besoin de matières premières vierges. En outre, les besoins commerciaux en plastiques « déclassés » ne sont pas illimités. Dans ce contexte, le recyclage en boucle fermée, qui peut maintenir ou même



augmenter la valeur des plastiques usagés, est un véritable choix durable.

L'économie circulaire, dans laquelle les plastiques usagés sont réutilisés, recyclés et réintégrés, est de plus en plus encouragée par la Commission européenne, les régulateurs gouvernementaux et la société civile. En Europe notamment, de nombreux projets sont financés, comme le projet Interreg PSYCHE « Conversion des déchets plastiques en composants chimiques via un procédé de gazéification », qui a conduit au partenariat franco-belge constitué du Centre national de la recherche scientifique (CNRS), de l'Institut Centrale Lille, de l'Université de Gand, de l'Université catholique de Louvain

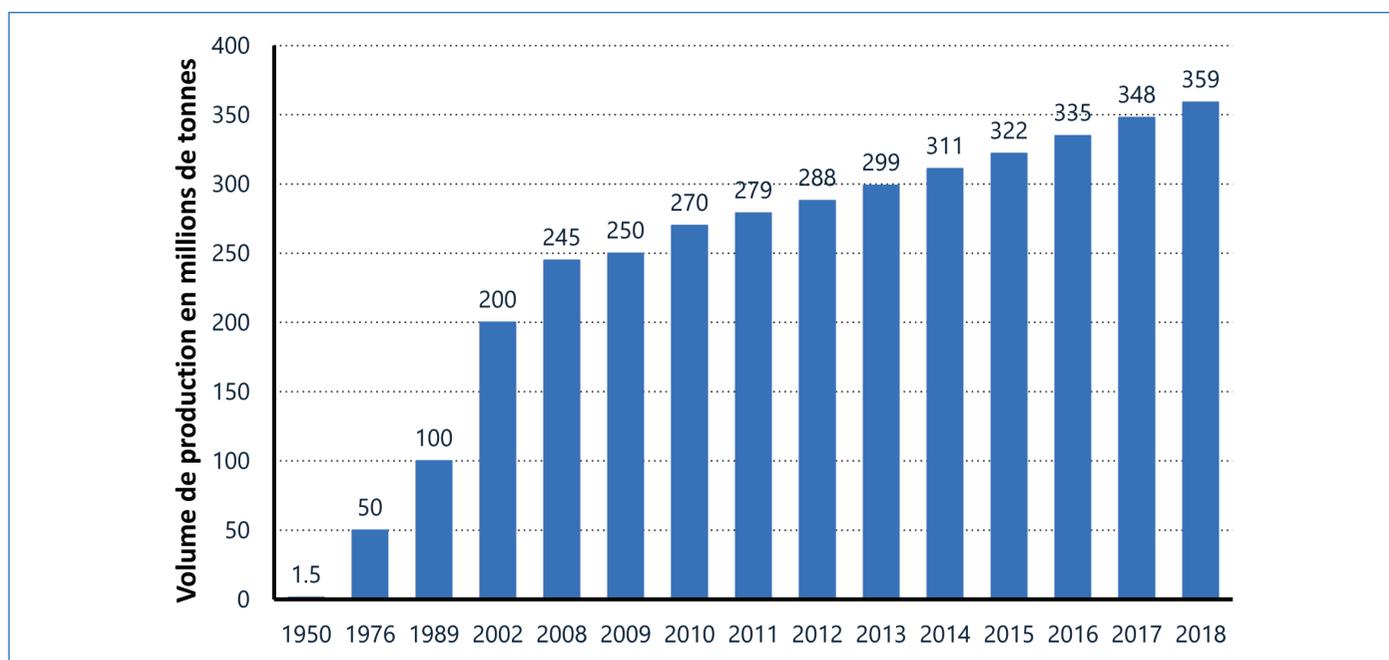


Figure 1- Production mondiale de plastiques (Plastics Europe (PEMRG) [2]).



Figure 2 -Technologie intégrale de recyclage des plastiques élaborée dans le cadre du projet PSYCHE.

(UCL) et de CERTECH (plateforme R & D) (figure 2). La nouvelle approche singulière élaborée dans ce projet permet la production durable d'oléfines légères à partir de déchets plastiques. Elle implique le prétraitement des plastiques, leur gazéification (en utilisant la dernière technologie de réacteur Vortex), la purification du gaz de synthèse, et enfin la synthèse Fischer-Tropsch couplée à la modélisation cinétique par « single-event microkinetic » (SEMK).

Le recyclage du plastique

Dans le monde, les déchets plastiques font partie des déchets solides et représentent un mélange impur et diversifié de différents matériaux polymères. Le tri préalable des plastiques

avant leur recyclage est coûteux, demande du temps et aboutit souvent à des polymères de mauvaise qualité. Parmi les méthodes de gestion de ces déchets, la plus économique et la plus utilisée est la mise en décharge. Cependant, comme la matière plastique se dégrade très lentement, ce n'est pas une solution durable, en raison de l'espace limité des décharges et des conséquences environnementales dont la pollution des eaux souterraines, la dégradation de la végétation et la pollution atmosphérique. L'utilisation énergétique directe des plastiques peut être une alternative à la mise en décharge, comme par exemple la production de chaleur ou d'énergie par incinération. Malheureusement, les émissions toxiques produites lors de leur incinération entravent considérablement l'utilisation de cette technologie.

Une autre façon de gérer le problème des déchets plastiques est de les recycler. Plusieurs approches ont été envisagées et mises en œuvre au fil des années (figure 3). Le recyclage primaire des plastiques, également appelé ré-extrusion, consiste à réintroduire des déchets, des résidus industriels ou des mono-polymères lors de la polymérisation, afin de générer des produits de qualité similaire à celle du matériau d'origine [3]. Ce type de réutilisation n'est possible qu'avec des déchets semi-propres, soit non contaminés.

D'autre part, le recyclage mécanique secondaire (appelé recyclage secondaire), qui comprend la collecte, le tri, le lavage et la granulation des déchets, est l'une des stratégies de recyclage les plus intéressantes, car elle permet d'utiliser les plastiques comme matières premières dans d'autres processus de recyclage. Les plastiques doivent être triés avant le recyclage mécanique. Néanmoins, ce dernier type de recyclage n'est viable que pour les matériaux fabriqués à partir de plastique mono-polymère, par exemple polyéthylène, polypropylène, polystyrène, etc. Plus les déchets plastiques sont complexes et contaminés, plus leur recyclage mécanique est difficile.

Enfin, le recyclage chimique (tertiaire) permet de convertir les déchets plastiques en molécules plus courtes, généralement en liquides ou en gaz. Ces molécules peuvent être utilisées comme matières premières pour la génération de nouveaux produits pétrochimiques et plastiques. Récemment, l'intérêt

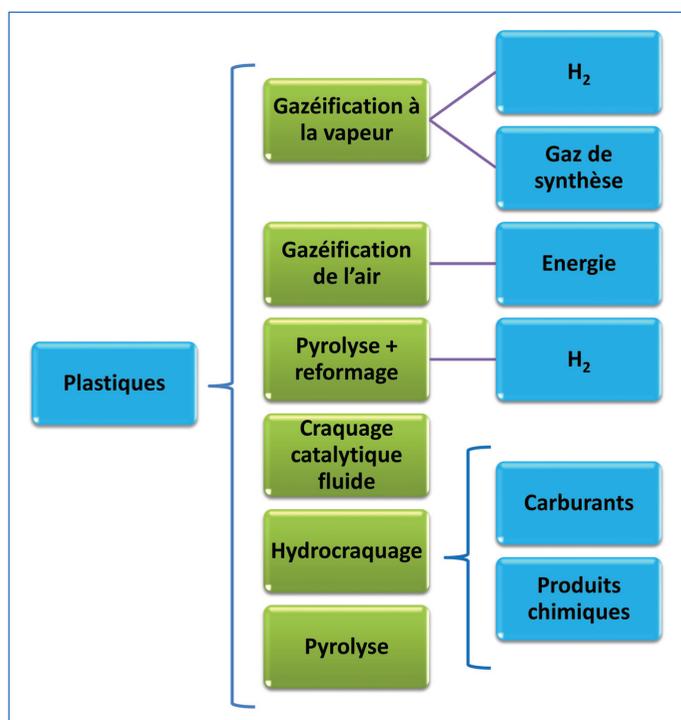


Figure 3 - Voies de valorisation chimique des déchets plastiques.

pour le recyclage chimique afin de fabriquer différentes fractions d'hydrocarbures à partir de déchets plastiques solides a considérablement augmenté. Bien que le recyclage chimique soit coûteux et nécessite de grandes quantités de plastiques usagés pour être économiquement viable, il est plus tolérant aux impuretés que le recyclage secondaire [4]. Dans le cadre du projet PSYCHE, l'Université de Gand se concentre sur le prétraitement des déchets plastiques. Les chercheurs travaillent actuellement sur des méthodes d'extraction d'additifs par solvants, sur la délamination des multicouches flexibles de films d'emballage par l'emploi d'acides carboxyliques, et sur le recyclage en boucle fermée de déchets plastiques polytéréphtalate d'éthylène multicouches et colorés par hydrolyse alcaline.

La gazéification des plastiques

Les partenaires du projet PSYCHE de l'Université de Gand et de l'Université catholique de Louvain travaillent sur la gazéification des déchets plastiques. Le principal avantage de ce procédé réside dans la possibilité de traiter des polymères hétérogènes, mixtes et contaminés en limitant le prétraitement des plastiques. Pendant plusieurs décennies, les matières premières de la biomasse [5] et du charbon [6] ont principalement été utilisées pour la gazéification. Cependant, l'utilisation de la gazéification pour le traitement des déchets plastiques a été rarement abordée dans la littérature.

Les technologies de gazéification les plus courantes utilisent des réacteurs fonctionnant à des températures supérieures à 800 °C [7]. Ce procédé convertit presque tous les plastiques en un gaz combustible, également appelé gaz de synthèse, qui se compose principalement de CO et de H₂ avec quelques quantités de CO₂, de CH₄, d'hydrocarbures légers et de nombreuses impuretés [8].

Les principales réactions de la gazéification sont endothermiques et l'énergie nécessaire à leur déroulement est généralement fournie par l'oxydation d'une partie des matières alimentant le réacteur [9]. La gazéification peut être considérée

comme une séquence en plusieurs étapes, dont les principales sont les suivantes :

- le séchage (étape endothermique),
- l'oxydation (étape exothermique),
- la pyrolyse (étape endothermique),
- la réduction (étape endothermique).

Le séchage implique la vaporisation de l'eau incluse dans les matières premières. La quantité d'énergie nécessaire à cette étape est corrélée à la teneur en humidité. L'énergie nécessaire au séchage provient d'autres étapes de la gazéification. L'étape de pyrolyse implique un fractionnement thermochimique des composants carbonés de la matrice. Le clivage des liaisons chimiques se produit avec la génération de molécules de poids moléculaire inférieur. Selon les conditions, la pyrolyse produit différentes proportions de produits solides, liquides et gazeux.

L'étape d'oxydation génère du CO₂, de l'eau et d'autres produits d'oxydation. L'énergie thermique est nécessaire pour les étapes endothermiques et pour maintenir la température opérationnelle à la valeur souhaitée. L'oxydation est réalisée en déficit d'oxygène afin d'oxyder seulement une fraction des plastiques.

Enfin, lors de l'étape de réduction, les produits gazeux, liquides et solides réagissent en générant du gaz de synthèse. La gazéification des plastiques présente des particularités par rapport à la gazéification plus classique de la biomasse ou du charbon. Les propriétés spécifiques des déchets plastiques, en particulier le comportement « collant », la faible conductivité thermique, la formation importante de goudron et le contenu volatil élevé peuvent représenter un problème majeur pour l'exécution du processus. Au fil du temps, les réacteurs à lit fluidisé ont été largement utilisés pour la gazéification des déchets plastiques. En outre, d'autres types de réacteurs, comme les lits fixes, les lits à écoulement et les réacteurs à plasma ont aussi été testés.

À l'Université de Gand, la dernière technologie de réacteur Vortex a été élaborée pour cette étape de gazéification. Récemment, des chercheurs de l'Université catholique de Louvain ont découvert que les limitations des réacteurs à lits fluidisés classiques pouvaient être diminuées en fluidisant contre un champ de haute gravité (« high-G ») à l'aide de chambres Vortex [10] (figure 4). Dans le réacteur Vortex, pour

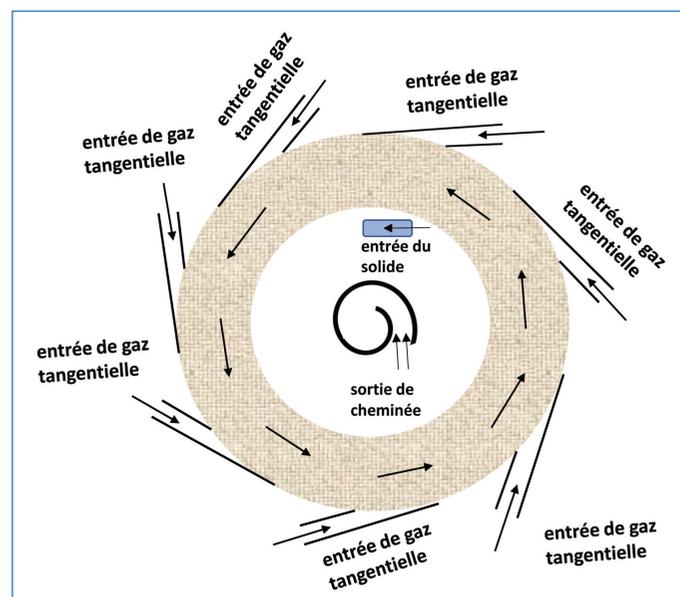


Figure 4 - Réacteur à un lit fluidisé rotatif dans une chambre à vortex statique.

induire un mouvement de rotation, le gaz de fluidisation est injecté tangentiellement via de multiples fentes sur la paroi cylindrique externe de la chambre de fluidisation. À cause de la force de traînée tangentielle gaz-solide, les particules solides dans la chambre de fluidisation tournent également et subissent une force centrifuge radiale vers l'extérieur.

Les principaux avantages de ces lits fluidisés à haute gravité sont résumés ainsi [10-11] :

- ils peuvent fonctionner à une vitesse de glissement gaz-solide plus élevée et intensifient le transfert interfacial de masse, de quantité de mouvement et de chaleur ;
- le fonctionnement à « high-G » permet de réaliser le procédé avec un rapport élevé entre la largeur et la hauteur du lit du réacteur ;
- des temps de contact gaz-solide extraordinairement courts sont réalisables.

Malgré tous ses avantages, la gazéification des plastiques reste confrontée à plusieurs problèmes techniques et économiques. Le gaz de synthèse généré par le procédé peut avoir différentes concentrations d'hydrogène et de CO, ainsi que contenir diverses impuretés telles que goudrons, halogènes, soufre, particules, métaux lourds et composés alcalins.

Principaux composés et impuretés

La gazéification des plastiques effectuée avec ajout d'air en tant qu'agent oxydant produit un gaz de synthèse dont le pouvoir calorifique est d'environ 6,5-8,2 MJ m⁻³ [12]. La principale utilisation de ce gaz riche en azote est la combustion, et donc la production d'énergie. Par contre, la gazéification des plastiques effectuée avec de la vapeur en tant qu'agent oxydant permet de générer un gaz de synthèse sans azote, avec un pouvoir calorifique supérieur à 15 MJ m⁻³. Cette composition est appropriée pour les réactions chimiques [13]. Le rapport H₂/CO du gaz de synthèse dépend de la composition chimique des plastiques et des paramètres de gazéification. Le *tableau I* résume les teneurs des principales impuretés constituant le gaz de synthèse après gazéification. Il contient également du CO₂, du méthane, des hydrocarbures légers et plusieurs impuretés, telles que HCl, HCN, NH₃, H₂S, et des goudrons condensables. Ces impuretés peuvent fortement affecter l'activité des catalyseurs pour la synthèse Fischer-Tropsch ; par exemple, le soufre empoisonne de manière irréversible les catalyseurs à base de fer et de cobalt car il adhère fortement aux atomes métalliques de surface (*tableau I*).

Purification et conditionnement du gaz de synthèse

En raison de la grande sensibilité du catalyseur aux impuretés, les spécifications du gaz de synthèse sont particulièrement restrictives pour la synthèse Fischer-Tropsch. Une purification poussée du gaz de synthèse est indispensable pour atteindre les normes industrielles pour la conversion chimique. Cette tâche du projet est réalisée sur la plateforme R & D Certech.

Le gaz de synthèse peut être purifié à haute et à basse température. Les procédés d'épuration à chaud, qui se produisent à une température supérieure à 300 °C, sont d'une importance significative. Ils impliquent l'élimination des particules, qui se fait dans des cyclones, des filtres à lit mobile, des filtres céramiques, ainsi que la destruction des goudrons. En général, deux types d'approches sont prises en compte pour réduire le niveau des goudrons dans le gaz [14]. La première concerne l'optimisation de l'étape de gazéification elle-même. La température utilisée pour l'étape de réduction lors de la gazéification des plastiques a une fonction primordiale dans la détermination des propriétés du gaz de synthèse. Des températures plus élevées réduisent la formation de goudron. Cependant, elles pourraient favoriser le frittage des cendres et diminuer le contenu énergétique du gaz [15].

La seconde concerne les procédés de post-traitement qui opèrent en aval de la gazéification et qui peuvent inclure différents procédés tels que le craquage à haute température, les procédés catalytiques et l'épuration physique (filtration, lavage humide et précipitation électrostatique) [16].

L'épuration à froid du gaz de synthèse est la méthode traditionnelle, en raison de sa fiabilité reconnue et de sa grande efficacité pour l'élimination des impuretés. Elle peut être réalisée par voie « humide » ou « sèche ». Parmi ces deux méthodes, l'épuration du gaz froid par voie humide est le plus souvent choisie en raison de l'élimination facile et simultanée de multiples contaminants tels que HCl, NH₃ et H₂S, qui sont solubles dans l'eau. Par conséquent, des tours de lavage, des épurateurs et des cyclones fonctionnant avec des solutions aqueuses éliminent toutes ces impuretés en fonction de leur solubilité [17]. Les amines substituées, les carbonates et les solutions alcalines sont généralement utilisés pour le nettoyage par voie humide. Enfin, les impuretés résiduelles du gaz de synthèse peuvent être éliminées par adsorption à l'aide d'oxydes métalliques.

Tableau I - Contaminants présents dans le gaz de synthèse après gazéification des matières plastiques et leurs valeurs maximales autorisées pour la synthèse Fischer-Tropsch.

| Contaminants | Teneur après gazéification (ppm) | Teneur maximal acceptable pour une application en Fischer-Tropsch (ppb) |
|----------------------------|----------------------------------|---|
| Silice (SiO ₂) | 10 000 | 0 |
| Cendres | 13 300 | 0 |
| S (H ₂ S) | 500 | 10 |
| Hydrocyanure (HCN) | 1 000 | 10 |
| Cl (HCl) | 1 000 | 10 |
| Ammoniac | 1 000 | 10 |
| Aromatiques | 10 000 | 0 |
| Dioxine | 5 000 | 0 |
| Goudrons | 2 000 | 0 |

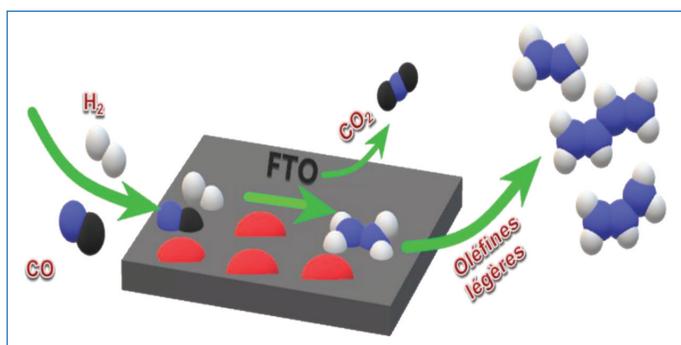
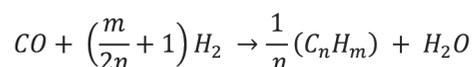


Figure 5 - Représentation simplifiée de la réaction FTO.

Une fois la purification du gaz de synthèse finalisée, il est souhaitable d'ajuster le rapport H_2/CO . En fonction des produits cibles et des catalyseurs de la synthèse Fischer-Tropsch, le rapport H_2/CO dans le gaz de synthèse doit être compris entre 1 et 2,2. Ce rapport peut être ajusté à l'aide d'une unité dédiée à la réaction « water-gas-shift » (WGS) ou survenir *in situ* pendant la réaction Fischer-Tropsch sur des catalyseurs à base de fer dont l'une des principales propriétés est leur activité en réaction WGS. La réaction de WGS fournit de l'hydrogène supplémentaire pour la synthèse Fischer-Tropsch [18] qui se produit selon l'équation suivante :



Promoteurs mobiles pour la synthèse d'oléfines légères à partir de gaz de synthèse

Les oléfines légères (éthylène, propylène et butylène) sont des molécules de base de l'industrie chimique et sont largement utilisées pour synthétiser des produits chimiques en bout de chaîne, comme les peintures, les solvants et les polymères [19]. Dans les technologies classiques [20], ces oléfines sont produites à partir du vapocraquage du naphta, du craquage de l'éthane et des procédés de transformation du méthanol en oléfines (« methanol-to-olefins », MTO) [21]. Dans le vapocraquage du naphta, la sélectivité en oléfines spécifiques est faible. Le craquage de l'éthane nécessite une température très élevée et ne produit que de l'éthylène. Le MTO présente une sélectivité élevée pour les oléfines légères, mais la technologie est multi-étape et implique la synthèse de produits intermédiaires. En outre, le catalyseur subit une désactivation rapide. Un nouveau procédé OX-ZEO fondé sur l'utilisation d'un seul catalyseur bifonctionnel combinant la synthèse du méthanol et le MTO a été récemment rapporté par des scientifiques chinois [22-23]. Les défis de la technologie OX-ZEO demeurent d'une part des rendements en oléfines insuffisants et d'autre part des conversions de CO très faibles.

Les oléfines légères peuvent être générées directement à partir du gaz de synthèse via la synthèse Fischer-Tropsch ; cette voie est connue sous le nom de FTO (« Fischer-Tropsch to olefins ») (figure 5). Les catalyseurs à base de fer ont un prix raisonnable et sont des catalyseurs de choix pour cette technologie. Leurs performances peuvent être considérablement améliorées par l'ajout de petites quantités de différents éléments, appelés « promoteurs de catalyseur ».

Récemment, dans le cadre du projet PSYCHE, nous avons découvert un nouveau type de promoteurs mobiles (en raison de leur faible point de fusion) [24-26]. La promotion avec l'étain et l'antimoine conduit à l'augmentation de la vitesse de

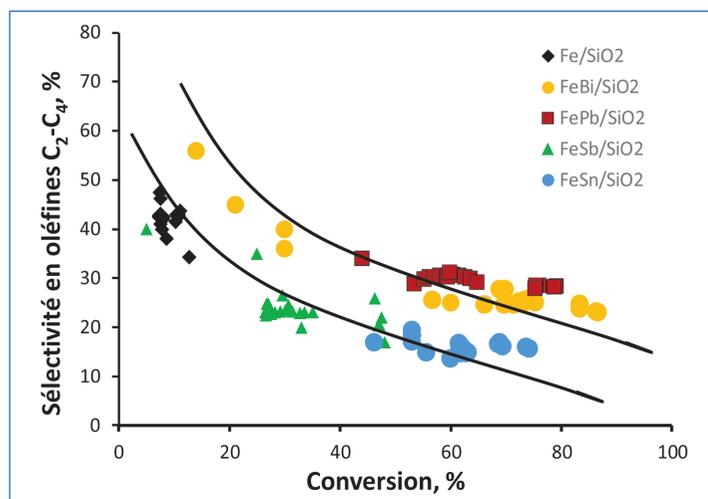


Figure 6 - Sélectivité des oléfines légères pour les catalyseurs promus par Bi, Pb, Sn et Sb à différentes conversions de CO.

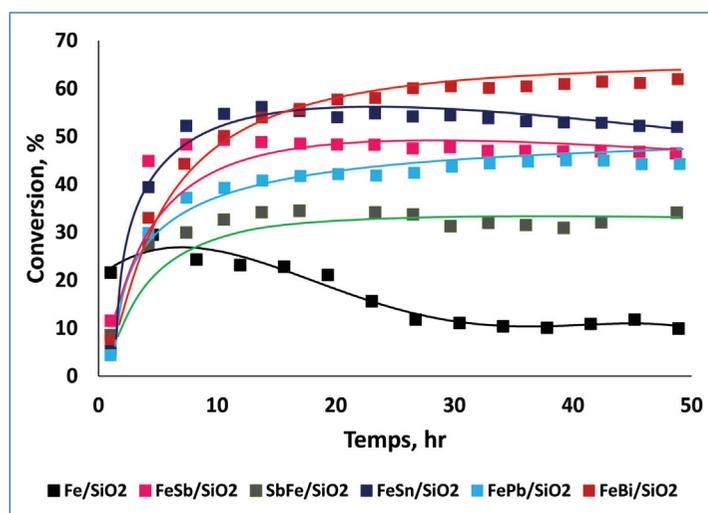


Figure 7 - Conversion du CO en fonction du temps pour les catalyseurs de fer promus avec Sn, Sb, Bi et Pb.

réaction Fischer-Tropsch, tandis que la sélectivité en oléfines légères n'est pas très affectée [27] (figure 6). D'autre part, la promotion avec le bismuth et le plomb conduit aussi bien à l'augmentation de la vitesse de réaction Fischer-Tropsch qu'à l'augmentation de la sélectivité en oléfines légères (atteignant presque 60 %). Cette amélioration de la performance catalytique a été attribuée au contact étroit des promoteurs avec les carbures de fer, qui pourrait faciliter la dissociation du CO et améliorer la carburation et la réductibilité du fer [28].

Une autre caractéristique importante à prendre en compte est la stabilité du catalyseur. Sa désactivation entraîne une perte de l'activité catalytique au cours du temps, une baisse de la productivité et la nécessité de son remplacement, son recyclage ou sa régénération. Les catalyseurs de fer promus avec les métaux mobiles ont atteint des conversions de CO stables après 10 h de réaction et ne présentent pas de désactivation après 50 h de fonctionnement (figure 7). Cette meilleure stabilité des catalyseurs à base de fer et des promoteurs Sn, Sb, Bi et Pb a été attribuée à un frittage moins important du fer [25].

Les travaux du laboratoire UCCS du CNRS et de l'Institut Centrale Lille dans le cadre du projet PSYCHE se sont principalement concentrés sur les catalyseurs de fer promus par le bismuth. En raison de leur toxicité, les catalyseurs contenant

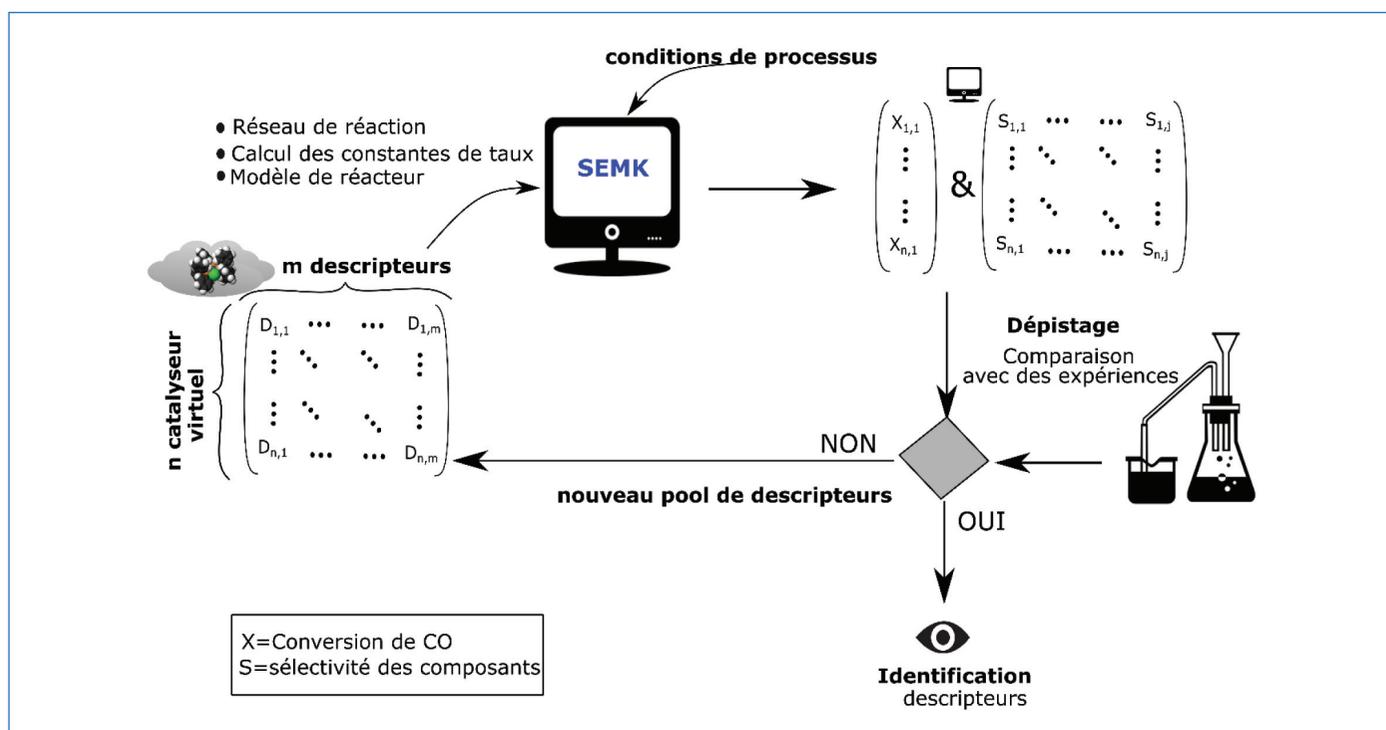


Figure 8 - Identification des descripteurs de catalyseurs durant la simulation SEMK, expliquant les résultats expérimentaux pour une production améliorée d'oléfines légères.

du plomb et de l'antimoine sont principalement considérés à titre de comparaison.

Le développement de ces nouveaux catalyseurs et les procédés pour la production d'oléfines légères reposent également sur une modélisation cinétique appropriée. La méthodologie SEMK (« single-event microkinetic ») utilisée dans le cadre du projet PSYCHE est un outil polyvalent permettant d'évaluer des réseaux réactionnels complexes englobant des séries homologues d'hydrocarbures, idéalement adapté à la synthèse Fischer-Tropsch catalysée par des métaux. Nous utilisons la capacité du modèle SEMK via une approche de catalyseur virtuel afin de déterminer les effets du promoteur sur sa performance en synthèse Fischer Tropsch (figure 8).

Une version étendue de la méthodologie SEMK utilisant une bibliothèque de catalyseurs virtuels basée sur la simulation nous a permis de déterminer les descripteurs de catalyseurs [29]. La simulation est comparée à l'activité expérimentale (avec des catalyseurs modèles) [30], ainsi qu'à la sélectivité en oléfines légères.

En accord avec les hypothèses du SEMK, seuls les descripteurs catalytiques – c'est-à-dire les enthalpies de chimisorption atomique de l'hydrogène Q_H , du carbone Q_C et de l'oxygène Q_O (tous dans la phase carbure) – sont autorisés à varier lors de l'évaluation des effets du promoteur (tableau II).

Tableau II - Enthalpies de chimisorption atomique de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène pour les catalyseurs Fe/CNT, FeBi/CNT et FePb/CNT.

| Enthalpies de chimisorption atomique | Fe/CNT (kJ/mol) | FeBi/CNT (kJ/mol) | FePb/CNT (kJ/mol) |
|--------------------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| QH (Fe_xC-H) | 249 | 247 | 248 |
| QC (Fe_xC-C) | 644 | 630 | 640 |
| QO (Fe_xC-O) | 601 | 588 | 578 |

PSYCHE, un pari gagnant ?

Nous considérons la technologie élaborée dans le cadre du projet PSYCHE comme la plus susceptible de remettre en question les technologies conventionnelles. Cette technologie offre d'un part des procédés innovants pour le prétraitement, la gazéification de différents flux de déchets plastiques, l'épuration du gaz de synthèse, et d'autre part des catalyseurs sélectifs de transformation catalytique du gaz de synthèse en oléfines légères par la réaction Fischer-Tropsch. Le savoir-faire généré dans ce projet est transféré à des entreprises en France et en Belgique avec l'aide des pôles de compétitivité Catalisti, Greenwin et Euramaterials et le Conseil consultatif de PSYCHE composé de plus de dix-sept entreprises.

Les auteurs remercient le Fonds européen de développement régional (FEDER) via le projet PSYCHE (Interreg France-Wallonie-Vlaanderen) pour leur soutien financier, avec le cofinancement des provinces de Flandre orientale et occidentale, de la région wallonne et du SPW/DGO6 (Économie, Emploi, Recherche).

- [1] P.M. Subramanian, *Plastics recycling and waste management in the US, Resour. Conserv. Recycl.*, **2000**, 28(3-4), p. 253-263.
- [2] PlasticsEurope (PEMRG); www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950
- [3] Y. Richardson, J. Blin, A. Julbe, A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: catalytic strategies, process intensification and new concepts, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2012**, 38(6), p. 765-781.
- [4] R. Siddique, J. Khatib, I. Kaur, Use of recycled plastic in concrete: a review, *Waste Manag.*, **2008**, 28(10), p. 1835-52.
- [5] F. Pinto, C. Franco, R.N. André, M. Miranda, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes, *Fuel*, **2002**, 81(3), p. 291-297.
- [6] S. Consonni, F. Viganò, Waste gasification vs. conventional waste-to-energy: a comparative evaluation of two commercial technologies, *Waste Manag.*, **2012**, 32(4), p. 653-666.
- [7] A. Erkiaga, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, Syngas from steam gasification of polyethylene in a conical spouted bed reactor, *Fuel*, **2013**, 109, p. 461-469.
- [8] J.-W. Kim, T.-Y. Mun, J.-O. Kim, J.-S. Kim, Air gasification of mixed plastic wastes using a two-stage gasifier for the production of producer gas with low Ttr and a high calorific value, *Fuel*, **2011**, 90(6), p. 2266-72.

- [9] A. Prakash, On the effects of syngas composition and water-gas-shift reaction rate on Ft synthesis over iron based catalyst in a slurry reactor, *Chem. Eng. Commun.*, **1994**, 128(1), p. 143-158.
- [10] J. De Wilde, A. de Broqueville, Rotating fluidized beds in a static geometry: experimental proof of concept, *AIChE J.*, **2007**, 53(4), p. 793-810.
- [11] L.A. Vandewalle, A. Gonzalez-Quiroga, P. Perreault, K.M. Van Geem, G.B. Marin, Process intensification in a gas-solid vortex unit: computational fluid dynamics model based analysis and design, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58(28), p. 12751-765.
- [12] J. Sancho, J. Toledo, P. Aznar, Catalytic air gasification of plastic waste (polypropylene) in fluidized bed. Part I: Use of in-gasifier bed additives, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, p. 1005-10.
- [13] V. Wilk, H. Hofbauer, Conversion of mixed plastic wastes in a dual fluidized bed steam gasifier, *Fuel*, **2013**, 107, p. 787-799.
- [14] L. Devi, K.J. Ptasiński, F.J.J.G. Janssen, A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, **2003**, 24, p. 125-140.
- [15] D. Chiche, C. Diverchy, A. Lucquin, F. Porcheron, F. Defoort, Synthesis gas purification, *Oil Gas Sci. Technol.*, **2013**, 68(4), p. 707-723.
- [16] E. Van Eygen, D. Laner, J. Fellner, Circular economy of plastic packaging: current practice and perspectives in Austria, *Waste Manag.*, **2018**, 72, p. 55-64.
- [17] S. Ügdüler, K.M. Van Geem, M. Roosen, E.I.P. Delbeke, S. De Meester, Challenges and opportunities of solvent-based additive extraction methods for plastic recycling, *Waste Manag.*, **2020**, 104, p. 148-182.
- [18] H. Chen, T. Namioka, K. Yoshikawa, Characteristics of tar, NO_x precursors and their absorption performance with different scrubbing solvents during the pyrolysis of sewage sludge, *Appl. Energy*, **2011**, 88(12), p. 5032-41.
- [19] H.M. Torres Galvis, K.P. De Jong, Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: a review, *ACS Catal.*, **2013**, 3(9), p. 2130-49.
- [20] A. Corma, F.V. Melo, L. Sauvanaud, F. Ortega, Light cracked naphtha processing: controlling chemistry for maximum propylene production, *Catal. Today*, **2005**, 107-108, p. 699-706.
- [21] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization, *ACS Catal.*, **2015**, 5(3), p. 1922-38.
- [22] F. Jiao, J. Li, X. Pan, J. Xiao, H. Li *et al.*, Selective conversion of syngas to light olefins, *Science*, **2016**, 351(6277), p. 1065-68.
- [23] K. Cheng, B. Gu, X. Liu, J. Kang, Q. Zhang, Y. Wang, Direct and highly selective conversion of synthesis gas into lower olefins: design of a bifunctional catalyst combining methanol synthesis and carbon-carbon coupling, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2016**, 55(15), p. 4725-28.
- [24] V.V. Ordonsky, Y. Luo, B. Gu, A. Carvalho, P.A. Chernavskii, K. Cheng, A.Y. Khodakov, Soldering of iron catalysts for direct synthesis of light olefins from syngas under mild reaction conditions, *ACS Catal.*, **2017**, 7(10), p. 6445-52.
- [25] A.J. Barrios, A.Y. Khodakov *et al.*, Identification of efficient promoters and selectivity trends in high temperature Fischer-Tropsch synthesis over supported iron catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, **2020**, 273, 119028.
- [26] B. Gu, E. Marceau, V.V. Ordonsky, A.Y. Khodakov *et al.*, Mobility and versatility of the liquid bismuth promoter in the working iron catalysts for light olefin synthesis from syngas, *Chem. Sci.*, **2020**, 11, p. 6167-82.
- [27] D.V. Peron, A.J. Barrios, A. Taschin, I. Dugulan, A.Y. Khodakov *et al.*, Active phases for high temperature Fischer-Tropsch synthesis in the silica supported iron catalysts promoted with antimony and tin, *Appl. Catal. B Environ.*, **2021**, 292, 120141.
- [28] V.V. Ordonsky, Y. Luo, B. Gu, A. Carvalho, P.A. Chernavskii, K. Cheng, A.Y. Khodakov, Soldering of iron catalysts for direct synthesis of light olefins from syngas under mild reaction conditions, *ACS Catal.*, **2017**, 7(10), p. 6445-52.
- [29] A. Chakkingal, L. Pirro, A.R. Costa da Cruz, A.J. Barrios, M. Virginie, A.Y. Khodakov, J.W. Thybaut, Unravelling the influence of catalyst properties on light olefin production via Fischer-Tropsch synthesis: a descriptor space investigation using single-event microkinetics, *Chem. Eng. J.*, **2021**, 419, 129633.
- [30] B. Gu, V.V. Ordonsky, M. Bahri, O. Ersen, P.A. Chernavskii, D. Filimonov, A.Y. Khodakov, Effects of the promotion with bismuth and lead on direct synthesis of light olefins from syngas over carbon nanotube supported iron catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, **2018**, 234, p. 153-166.

Alan J. BARRIOS^{a,b}, doctorant, **Anoop CHAKKINGAL**^{a,b}, doctorant, **Deizi V. PERON**^a, postdoctorante, **Mirella VIRGINIE**^a, maître de conférences, **Robert WOJCIESZAK**^a, chargé de recherches, **Elisabeth DELBEKE**^b, coordinatrice « Chimie durable », **Kevin M. VAN GEEM**^b, professeur, **Joris THYBAUT**^b, professeur, et **Andrei Y. KHODAKOV**^{*a}, directeur de recherche.

^aUniversité de Lille, CNRS, Centrale Lille, Université d'Artois, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), Lille.

^bLaboratory for Chemical Technology (LCT), Department of Materials, Textiles and Chemical Engineering, Ghent University, Ghent (Belgique).

* andrei.khodakov@univ-lille.fr



50 ANS
DU GROUPE FRANÇAIS
DES POLYMÈRES
15 - 19 Novembre 2021

7 sessions de conférences + 3 sessions poster

- 1) Ingénierie macromoléculaire: chimie et procédés
- 2) Physique des polymères, physique avec des polymères
- 3) Polymères pour la santé
- 4) Polymères pour la transition énergétique
- 5) Polymères et environnement
- 6) Polymères et industrie
- 7) Histoire(s) des polymères: 50 ans du GFP

**CONGRES
EN FORMAT VIRTUEL**

Inscrivez vous !!!

<http://gfp2021.univ-lyon1.fr/fr>

Le recyclage des plastiques de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)

Tri et compatibilisation des matières

Résumé Les technologies actuelles de tri spectroscopique industriel des plastiques comme le proche infrarouge sont inefficaces sur des plastiques de couleurs sombres. Cela est dû au pigment actuellement utilisé, à la fois pour limiter le vieillissement de ces matières et colorer le matériau : le noir de carbone. Ces plastiques, qui représentent une grande majorité des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), sont donc difficilement recyclables et recyclés puisque des plastiques de natures différentes ne peuvent se mélanger facilement. Cet article s'intéresse aux fondamentaux d'une nouvelle technologie de tri industriel pouvant surpasser cet obstacle : l'imagerie hyperspectrale en moyen infrarouge (HSI-MIR). Cependant, même si une nouvelle technologie révolutionne le marché, des puretés à 100 % seront impossibles à atteindre. L'impact de quelques pourcents d'impuretés sur la qualité des plastiques recyclés dans le cas particulier des DEEE est ainsi étudié.

Mots-clés Recyclage, plastiques, polymères, spectroscopie infrarouge, DEEE, compatibilisation.

Abstract Recycling plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): materials sorting and compatibilization

Current industrial plastics spectroscopic sorting technologies such as near infrared are ineffective on dark colored plastics. This is due to the pigment currently used to limit the ageing of these materials and to color them: carbon black. These plastics, which represent the vast majority of waste electrical and electronic equipment (WEEE), are therefore impossible to recycle and are difficult to recycle since plastics of different types cannot be mixed easily. This article is about the fundamentals of a new industrial sorting technology, which could overcome this issue: mid-infrared hyperspectral imagery (MIR-HSI). However, even if a new technology revolutionizes the market, 100% purities will still be out of reach. Thus the impact of a few percent of impurities on the quality of recycled plastics, in the specific case of plastics commonly found in WEEE, is studied.

Keywords Recycling, plastics, polymers, infrared spectroscopy, WEEE, compatibilization.

Les difficultés du recyclage des plastiques de DEEE

Nos travaux se sont intéressés à la recyclabilité des plastiques de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE ou D3E) et plus accessoirement à ceux de véhicules hors d'usage (VHU). Ces déchets sont issus des parties en plastiques rigides de nos télévisions, ordinateurs, smartphones, imprimantes, mais aussi réfrigérateurs, machines à laver, cafetières, etc., formant très fréquemment « l'habillage » de ces appareils. Les parties souples, comme les gaines de câbles électriques ou les boutons des télécommandes, sont des élastomères, terme plus général et technique que « caoutchouc ». Ces élastomères étant difficiles à faire fondre dans des conditions classiques, leur recyclage classique, dit « recyclage mécanique » est impossible ; leur étude est donc un tout autre sujet.

Pour les VHU, sont concernées un certain nombre de pièces d'intérieur (tableau de bord, intérieur de portes, tous types de caches...), sous capot (conduites en polyamides) et également certaines pièces d'habillage extérieur (carter de rétroviseur, essuie-glaces) et même les pare-chocs.

Quel semble être le principal point commun de tous ces plastiques ? La majorité d'entre eux sont de couleur sombre, fréquemment noire. Le problème est que le pigment le plus utilisé pour obtenir ces teintes est le noir de carbone. Même à moins de 0,1 % [1], cet additif a tendance malheureusement à « aveugler » les caméras spéciales utilisées pour trier les plastiques en vue de leur recyclage. Les plastiques sont en effet de natures nombreuses et variées – PEBD, PEHD, PET, PS,



PVC, etc. – et la majorité d'entre eux sont dits « incompatibles » [2]. Cela signifie que leurs mélanges mènent à des propriétés médiocres, en particulier du point de vue de leur résistance mécanique. En conclusion, en plus d'être séparés des autres matériaux (métaux, verre, papier, carton...), les plastiques doivent être triés selon leurs natures.

De nombreuses technologies de tri industriel existent selon le type de matériaux à trier, comme les trommels, la flottaison, les courants de Foucault, les overbands, etc. [3]. Pour les plastiques, le tri par imagerie hyperspectrale en proche infrarouge (NIR-HSI : « near-infrared hyperspectral imagery »)⁽¹⁾

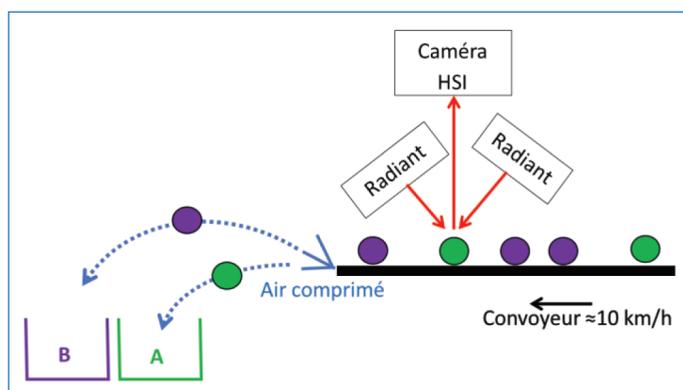


Figure 1 - Principe de fonctionnement d'un tri optique.

est une technologie centrale qui permet de discriminer finement les natures de matières selon leur « signature » spectrale en proche infrarouge [1].

Comme illustrée sur la *figure 1*, une ligne de tri NIR-HSI consiste en un tapis convoyeur de plus d'un mètre de large, allant typiquement entre 3 et 10 km/h, sur lequel sont répartis des objets de taille réduite. Juste après un barreau de radiants, émettant ici en proche infrarouge, une caméra dite hyperspectrale fait l'acquisition d'images où chaque pixel est accompagné d'un spectre. Après traitement et identification, des buses alimentées en air comprimé permettent une éjection de certaines natures de polymères vers un bac particulier ; les autres poursuivent leur trajectoire balistique. Aujourd'hui, les « flux » de DEEE et de VHU sont plutôt bien développés en raison de l'aspect assez polluant de ces déchets et de la forte valorisation possible des autres matériaux les constituant, très principalement les métaux, en particulier les métaux précieux en ce qui concerne les DEEE. Faute de débouchés, le tri des plastiques – étape primordiale pour une valorisation de qualité – reste encore limité.

D'après un rapport de l'ADEME de 2019 [4], les plastiques représenteraient 18 % des presque 800 000 tonnes de DEEE collectées en France en 2018 (pour 1,9 million de tonnes de produits commercialisés dans la même année), soit 144 000 tonnes de plastiques de DEEE français par an. Pour les VHU, il a été estimé en 2017 qu'un véhicule comporte 150 kg de plastiques [5]. Puisque 1,3 million de VHU sont produits en France annuellement en 2021 [6], le total s'élèverait à 195 000 tonnes de plastiques de VHU. Les plastiques de DEEE et de VHU représenteraient par conséquent près de 339 000 tonnes annuelles en France !

Il est donc important d'aider à la valorisation de ces déchets. Pour cela, il faut que les matériaux obtenus après recyclage soient de qualité intéressante et à des coûts abordables, ce qui signifie un meilleur tri de ces matières en fonction de leurs natures. Il peut être aussi nécessaire que des additifs soient ajoutés pour se rapprocher encore plus des matières vierges. C'est dans ces objectifs que notre laboratoire a travaillé sur la spectroscopie moyen infrarouge vis-à-vis du tri, puis sur des stratégies de compatibilisation entre l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) et le polypropylène (PP), deux constituants majeurs des DEEE.

Une nouvelle (vieille) technologie pour voir dans le (plastique) noir

Plusieurs technologies ont été proposées et sont aujourd'hui en développement pour pouvoir analyser et trier des

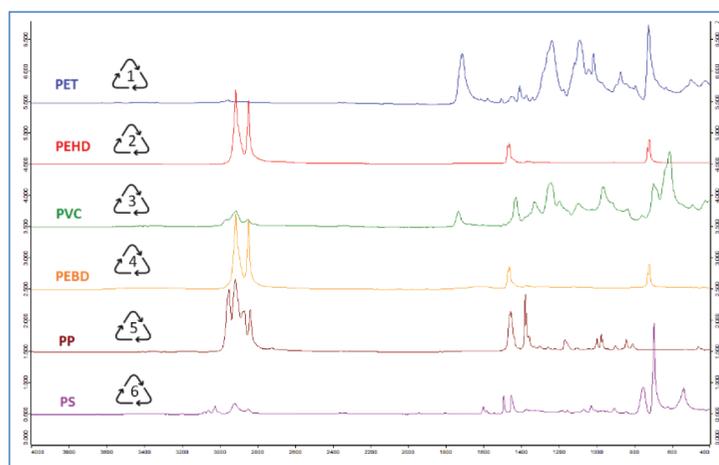


Figure 2 - Exemple de spectres en moyen infrarouge de plastiques courants.

plastiques sombres comme la spectroscopie Raman [7], le LIBS (« laser induced breakdown spectroscopy ») [8] ou encore les térahertz [9]. L'imagerie hyperspectrale en moyen infrarouge (MIR-HSI)⁽¹⁾ a été choisie car des modèles abordables de caméras commencent à entrer sur le marché.

Le moyen infrarouge est depuis longtemps utilisé en laboratoire pour la caractérisation de nombreux produits organiques, dont les polymères. Cette technologie est basée sur l'absorption de faisceaux infrarouges par les composés selon les modes de vibration de leurs liaisons covalentes ; elle est donc théoriquement capable de distinguer des polymères.

L'appareil le plus fréquemment rencontré est le spectroscope infrarouge à transformée de Fourier (IRTF, ou FTIR en anglais). La *figure 2* montre des spectres obtenus pour les principaux types de plastiques. Cependant, les caméras MIR-HSI sont fortement limitées en termes de gammes de longueurs d'ondes visibles, de résolution spectrale et de signal sur bruit en comparaison aux appareils FTIR de laboratoire. En effet, une analyse laboratoire sur un seul « spot » peut prendre plusieurs secondes là où une analyse industrielle doit se réaliser sur plusieurs objets à environ 10 km/h, à distance et en quelques millisecondes pour assurer le rendement machine. Des essais préliminaires de dégradation artificielle des conditions d'acquisition en FTIR ont été réalisés pour évaluer l'impact d'une résolution et d'un temps d'acquisition dégradés. Sans surprise, ils ont montré qu'un temps d'acquisition réduit amène à la diminution du rapport signal/bruit, amenant des signaux de faible amplitude à disparaître. Également, la dégradation de résolution spectrale amène des signaux proches à se confondre progressivement et des signaux faibles à « se fondre » dans la ligne de base comme montré sur la *figure 3*.

Nos travaux de recherche se sont donc concentrés sur un inventaire de tous les signaux distinctifs d'une vingtaine de polymères, parfois de natures très proches, afin de mettre en évidence les risques de confusion et les signaux importants pour la discrimination des natures de polymères.

Il existe de nombreuses tables de corrélation pour la spectroscopie infrarouge ; elles référencent des types de vibrations moléculaires en fonction du nombre d'ondes, et donc les liaisons covalentes associées. L'idée centrale de nos travaux a été de créer des tables de corrélation spécifiques à des natures de polymères.

Ainsi, chaque ligne du tableau de la *figure 4* correspond à une nature, et chaque colonne à une plage de nombre d'ondes de 10 cm^{-1} . Pour simplifier le tableau et le garder relativement

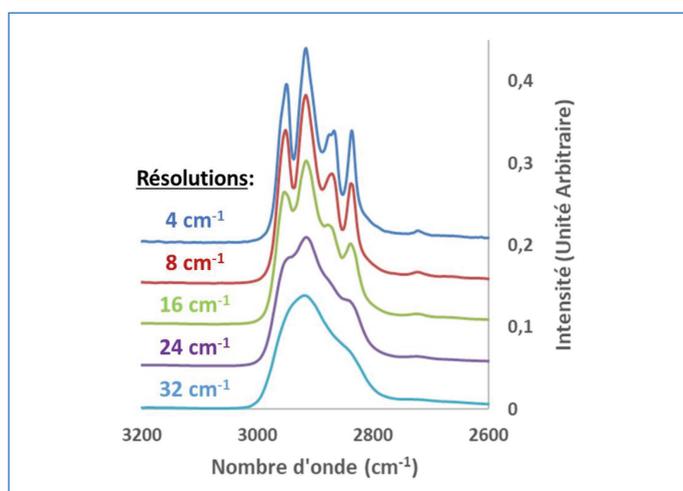


Figure 3 - Effet de la baisse de résolution sur des spectres FTIR de polypropylène.

compact, aucune colonne vide n'a été créée. Il n'y a donc aucune colonne entre 2 840 et 2 370 cm^{-1} puisqu'aucun signal significatif n'a été observé sur l'ensemble des spectres considérés. Ce regroupement à 10 cm^{-1} par colonne simule en quelque sorte une résolution de 10 cm^{-1} . Si la résolution se retrouve encore moins bonne, il suffit alors de fusionner les colonnes. Finalement, les limites en nombre d'ondes de ces tableaux ont été choisies pour correspondre aux gammes spectrales des différentes caméras MIR-HSI existant sur le marché.

Les couleurs des cases correspondent arbitrairement à des intensités relatives vis-à-vis du signal le plus intense de la gamme considérée pour le spectre considéré. Ainsi, le rouge du polyéthylène (PE) entre 2 000 et 3 000 cm^{-1} n'est comparable ni au rouge du PP dans cette gamme, ni au rouge du PE entre 700 et 1 500 cm^{-1} . Le jaune, l'orange et le rouge correspondent respectivement à « faible/f », « moyen/m » et « fort/F » qui sont fréquemment trouvés dans les tables de corrélation. Le bleu indique ici que l'intensité est variable selon les conditions.

À l'aide de ces tableaux, les signaux caractéristiques d'une matière sont rapidement identifiables par le fait que les colonnes les contenant sont vides. Par exemple, la colonne

à 2 840 cm^{-1} correspond uniquement au polypropylène, bien que le signal soit faible.

Prévus initialement comme support de base à des algorithmes d'identification en vue d'un tri industriel, ces tableaux se sont aussi révélés très utiles en laboratoire. Ils permettent d'identifier rapidement des matrices polymères, mais également des « faux-amis » en repérant des signaux parasites indiquant en réalité un alliage ou un additif. Ainsi, les signaux de la calcite et du talc ont été rencontrés presque systématiquement dans des échantillons de déchets réels identifiés comme PE ou PP. Ces travaux ont démontré que la MIR-HSI est théoriquement capable de trier des plastiques de couleur sombre, contrairement à la NIR-HSI. Les points forts et points faibles de cette technologie ont été évalués et des outils ont été développés afin d'aider son utilisation, « manuelle » ou automatisée en vue de son application industrielle. Cependant, on ne peut pas s'attendre à des puretés de 100 %, même après plusieurs années de développement technologique, à la fois pour des raisons fondamentales (limites spectroscopiques) comme techniques (besoin de cadence).

Marier des plastiques qui ne se supportent pas

Les impuretés ayant subsisté après tri industriel peuvent malheureusement porter atteinte aux propriétés mécaniques. Nous allons nous intéresser spécifiquement au cas de l'ABS contenant des impuretés de PP, puisque les plastiques de DEEE contiennent principalement de l'ABS, de l'HIPS (polystyrène choc) et du PP [10]. Plusieurs études ont déjà porté sur des mélanges ABS/HIPS [11], mais il est probable qu'une incompatibilité plus forte soit présente entre ABS et PP en raison de leurs natures chimiques différentes, comme pour le cas HIPS/PP [12].

En première partie, des quantités grandissantes de PP ont été ajoutées à de l'ABS en extrusion afin de déterminer quel taux d'impuretés maximal pouvait être considéré comme acceptable et donc servir comme objectif à atteindre pour une machine de tri. L'étude a été réalisée sur des échantillons vierges afin de ne pas accumuler des sources d'effets.

Les propriétés au choc Charpy entaillé ont montré une baisse significative des propriétés dès les plus petits pourcentages

| Polymère | 3300 | 3080 | 3070 | 3060 | 3025 | 2995 | 2965 | 2950 | 2930 | 2920 | 2870 | 2860 | 2850 | 2840 | 2370 | 2340 | 2240 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| PE, EVA, PEX | | | | | | | | | | 2915 | | | 2847 | | | | |
| PP | | | | | | | | 2950 | | 2916 | 2867 | | | 2837 | | | |
| PVC | | | | | | | 2964 | | | 2912 | | | 2850 | | | | |
| HIPS | | 3081 | | 3059 | 3025 | | | | | 2920 | | | 2848 | | | | |
| ABS | | 3084 | | 3060 | 3026 | | | | | 2922 | | | 2850 | | | | 2237 |
| ABS-PC | | | | 3060 | 3027 | | 2967 | | 2927 | 2872 | | 2851 | | | | | 2237 |
| PC | | | | | | | 2968 | | 2932 | | 2872 | | | | | | |
| PET | | | | | | | 2960 | | | 2932 | | | 2851 | | | | |
| PMMA | | | | | | 2993 | | 2950 | | | | | 2847 | | | | |
| PA6, PA66 | 3296 | | 3073 | | | | | | 2932 | | | 2860 | | | | | |
| CO ₂ | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Figure 4 - Extrait d'une table de corrélation polymères/signaux MIR.

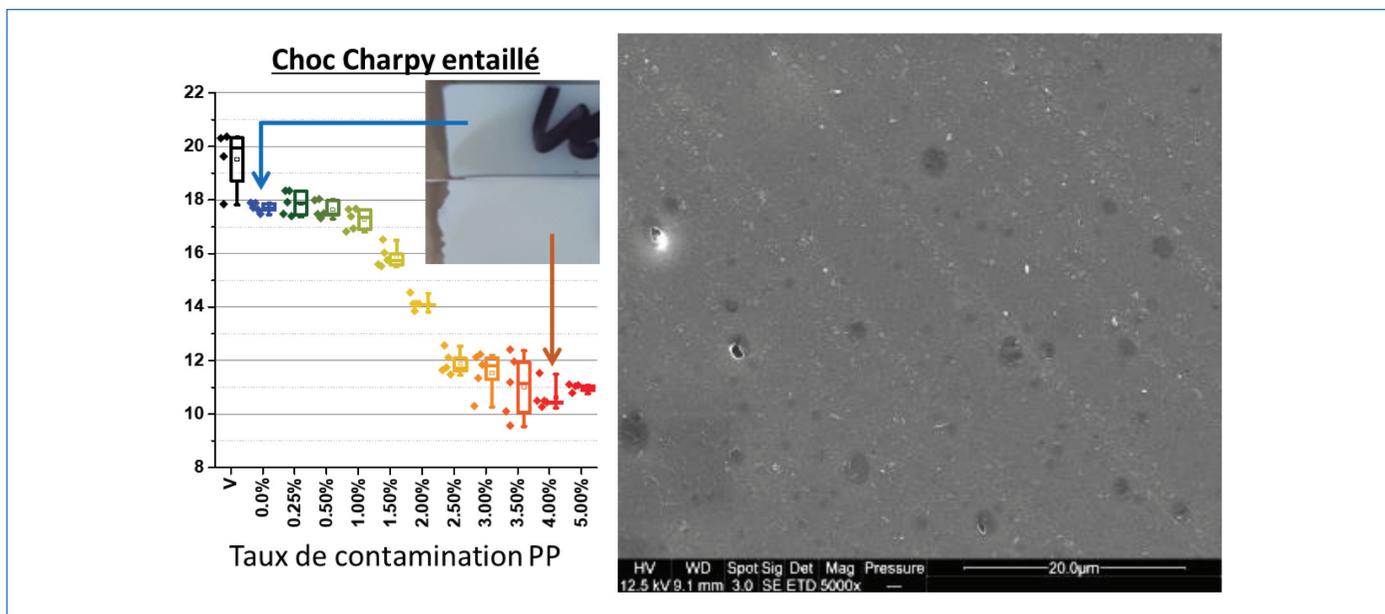


Figure 5 - Effets de la présence de PP dans de l'ABS : à gauche, les résultats de choc Charpy entaillé ; à droite, 4 % de PP sous forme de nodules (taches sombres) dans de l'ABS (observation MEB sur échantillon ultracrymicitomé).

d'insertion comme visible sur la gauche de la figure 5. On note qu'elles atteignent un minimum à 4 % de PP et qu'elles avaient déjà baissé de moitié à 2 %. Des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) montrent que le PP s'organise sous forme nodulaire et que la taille mais surtout la concentration des nodules augmentent avec le pourcentage de PP. Ces nodules présentant peu de cohésion avec la matrice ABS, ils forment des points faibles où la fissuration peut s'initier ou se propager rapidement, fragilisant considérablement le matériau dans sa globalité.

Des taux d'impuretés inférieurs à 4 % paraissent difficiles à atteindre pour des machines de tri industriel [1]; il est donc nécessaire d'utiliser des « compatibilisants ». Des essais ont été réalisés sur sept candidats à la compatibilisation.

Les espèces chimiques choisies sont toutes de nature amphiphile, comme pour les tensioactifs. Là où un tensioactif présente une fonctionnalité hydrophile et une autre lipophile, ces composants vont présenter une partie ayant des « affinités » avec la matrice, ici l'ABS, et une partie ayant des « affinités » avec l'impureté, ici le PP. Ces « affinités » reposent très principalement sur des principes de polarités (apolarité pour le PP) et d'aromaticité (pour l'ABS et les styréniques en général). Théoriquement, le meilleur compatibilisant entre un polymère A et un polymère B est donc un copolymère bloc A-B ou un polymère A greffé avec des chaînes de B.

Le rôle de ces compatibilisants va donc être de réduire la taille de la phase dispersée, mais également de renforcer la cohésion interfaciale. Ce manque de cohésion est fréquemment le « maillon faible » sous sollicitation et va donc provoquer des ruptures prématurées. Également, une taille plus faible de nodules sera favorable à la dissipation des contraintes au sein du matériau.

Parmi les candidats à la compatibilisation choisis, certains présentent également des propriétés élastomériques; ils peuvent donc jouer le rôle de « modificateur d'impact » et ainsi améliorer les propriétés finales sans avoir à améliorer la compatibilité entre matériaux.

Les résultats se sont révélés probants pour un simple ajout de l'ordre du pourcent de SEBS (styrène-éthylène-butylène-styrène) ou de PP-g-MA (polypropylène greffé anhydride

maléique), avec une récupération totale des performances. Dans le SEBS, on peut s'attendre à ce que les parties styrène soient compatibles avec l'ABS et les parties éthylène-butylène avec le PP, et dans le PP-g-MA, à ce que la partie anhydride maléique présente une certaine affinité avec les groupements nitriles de l'ABS.

Ces deux candidats se sont révélés les plus intéressants puisqu'ils sont assez courants sur le marché, en particulier le PP-g-MA, contrairement aux autres. Le SEBS étant un agent d'impact, il a également permis d'améliorer les propriétés au-delà de celles de l'ABS vierge, comme on peut le voir sur la figure 6. Il a également été vérifié que cela n'avait pas d'incidence sur les autres propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young (rigidité).

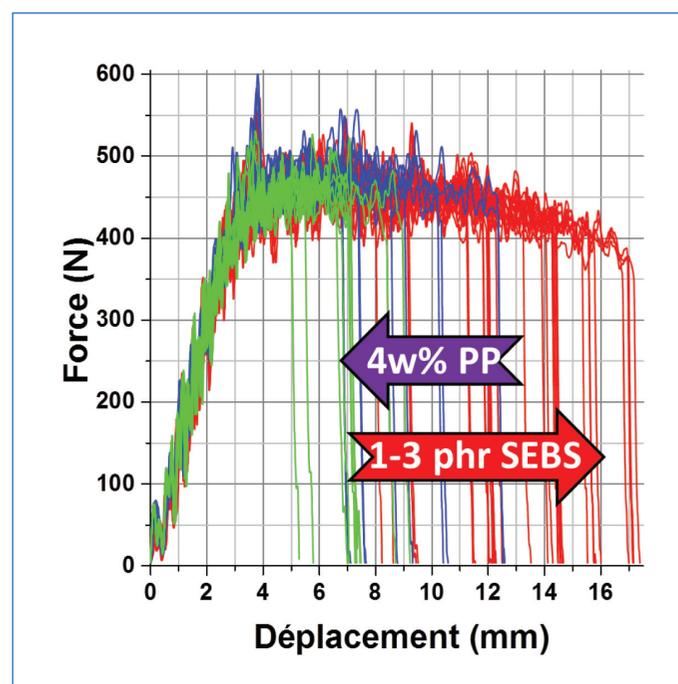


Figure 6 - Essai de choc Charpy instrumenté sur éprouvette non entaillée : en bleu, les essais sur de l'ABS vierge ayant subi la même extrusion ; en vert, les essais sur de l'ABS contaminé à 4 % de PP ; en rouge, de l'ABS contaminé à 4 % de PP et additivé en SEBS.

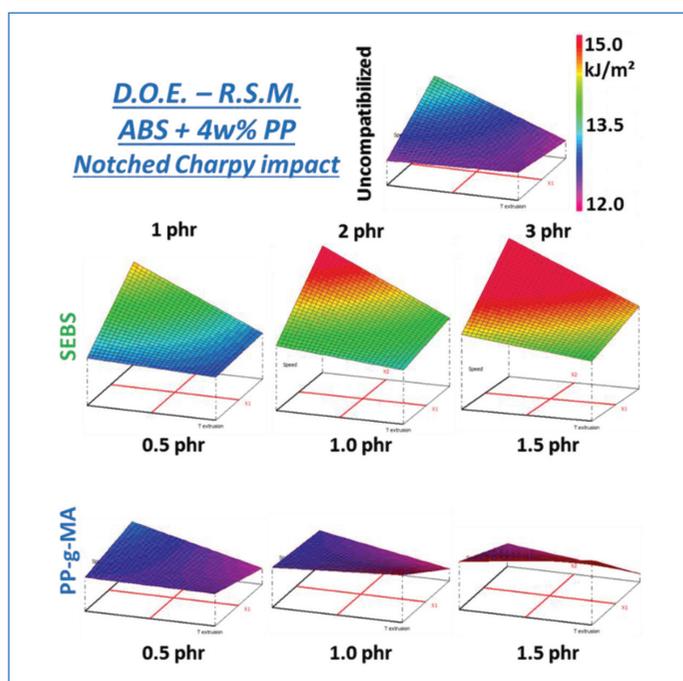


Figure 7 - Plans d'expériences avec méthodologie de surface de réponse (DOE-RSM) sur des systèmes ABS contaminés à 4% de PP. Effet des vitesses et températures d'extrusion, des compatibilisants utilisés et leur taux d'incorporation.

Après cette sélection, une méthodologie de stratégie expérimentale par plans d'expériences a été appliquée afin d'optimiser les paramètres d'extrusion appliqués ainsi que les taux d'ajout des additifs à travers une modélisation des réponses observées, ici la résistance au choc Charpy. Une méthodologie de surface de réponse (RSM en anglais) est appliquée pour mieux appréhender ces résultats. La température d'extrusion, la vitesse de vis et le taux d'ajout ont été les trois paramètres observés.

La figure 7 montre ces surfaces de réponse avec une augmentation de la vitesse d'extrusion en allant vers l'arrière des tracés, et une augmentation de la température en allant sur la droite. On observe donc une amélioration non négligeable des propriétés d'un système ABS contaminé PP mais non compatibilisé en augmentant la vitesse de vis et en diminuant la température. Cela peut s'expliquer par un cisaillement plus important, qui va mieux disperser l'impureté, et une dégradation thermique modérée.

Les systèmes compatibilisés au SEBS présentent un même comportement avec une amélioration générale des propriétés, notamment avec le taux de SEBS qui joue son rôle de modificateur d'impact. Les systèmes au PP-g-MA dérivent de ce comportement et on observe que l'augmentation du taux semble avoir un effet néfaste. Il est très probable que ce compatibilisant soit ajouté en excès et que, paradoxalement, il joue à son tour le rôle d'impureté.

Il a donc été trouvé que des taux faibles de PP au sein de l'ABS entraînent déjà des pertes importantes de propriétés au choc. Cependant, l'utilisation de PP-g-MA ou de SEBS et une adaptation des paramètres d'extrusion permettent de compenser ces effets négatifs pour retrouver des propriétés proches du vierge, voire supérieures.

En résumé...

Ces travaux ont montré que l'utilisation de l'imagerie MIR-HSI pouvait théoriquement répondre à la problématique du tri

industriel des plastiques sombres trouvés en grandes quantités dans les DEEE (ABS, HIPS et PP principalement). Un inventaire de nombreuses natures de plastiques, de leurs additifs et de l'effet du vieillissement a été réalisé, donnant lieu à la création de tables de corrélation spectrale appliquée aux polymères. Ces éléments ont servi de preuve de concept et de base de développement pour des machines de tri industriel. Des travaux supplémentaires peuvent être réalisés pour élargir les bases de données, notamment avec des mélanges de polymères et différents additifs comme les retardateurs de flamme.

Il a été observé que les propriétés au choc de l'ABS sont extrêmement sensibles à la contamination par du PP qui se présente alors sous forme de nodules. Les puretés obtenues après tri automatisé ne pouvant être de 100 %, il paraît inévitable d'avoir à compatibiliser les matières afin d'obtenir des propriétés compétitives. Des candidats intéressants à la compatibilisation (SEBS et PP-g-MA) ont été sélectionnés. Il a également été mis en évidence le rôle primordial des conditions d'extrusion, ayant déjà un effet comparable aux additifs et surtout une interaction forte avec eux.

Ces travaux sont à étendre à des mélanges plus complexes (ABS-HIPS-PP) puis à essayer sur des gisements réels de déchets qui combinent également des problématiques de vieillissement et de différences de grades afin d'envisager une application industrielle.

Pour aller plus loin

Les travaux de spectroscopie présentés ici ont fait l'objet d'articles scientifiques traitant respectivement des polymères styréniques et leurs alliages [13], des polyoléfinés et polymères proches [14] ; de l'impact du vieillissement sur la reconnaissance [15], de « l'altération spectrale », c'est-à-dire l'impact des paramètres d'acquisition et de la formulation, notamment le noir de carbone [16].

Une seconde thèse a été réalisée sur cette problématique (2017-2021), avec un point de vue mathématiques/informatique [17]. Ces travaux, intitulés « Traitement de données incertaines : application au tri des matières plastiques », abordent la question de l'algorithme de classification, élément clé du processus de tri industriel. Plusieurs articles en ont découlé [18-20].

Concernant les systèmes ABS/PP, l'ensemble des résultats de compatibilisation ainsi qu'une étude de modélisation en éléments finis du comportement mécanique de ce système ont été publiés dans la revue *Polymers* (MDPI) [21-22]. Enfin, un dernier article portant sur l'impact du vieillissement photochimique sur la recyclabilité de matériaux styréniques a été publié dans *Journal of Polymers and the Environment* [23].

Les travaux de thèse de Charles Signoret ont été réalisés au sein du C2MA (Centre des Matériaux des Mines d'Alès) sous la direction de Didier Perrin et Patrick Jenny. Intitulé « Valorisation de matières premières secondaires thermoplastiques issues de tri optique en ligne », ce projet de recherche a été réalisé en partenariat avec les entreprises Suez et Pellenc ST sous financement FUI (Fonds unique interministériel) attribué par BPI France. Les auteurs remercient Alexandre Cheron, Marie Edo, Benjamin Galard, Pierre Girard, Dominique Lafon, Agathe Le Guen, Robert Lorquet, Matthias Merle Mounier, Jean-Claude Roux et Arthur Tremeau pour leur participation à ces travaux, et plus généralement toute l'équipe du C2MA.

(1) MIR (« mid-infrared »), moyen infrarouge : $4\,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ou $2,5\text{--}25,0\text{ }\mu\text{m}$. NIR (« near-infrared ») : $12\,500\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$ ou $0,8\text{--}2,5\text{ }\mu\text{m}$ /PIR : proche infrarouge.

[1] J. Beigbeder, D. Perrin, J.-F. Mascaro, J.-M. Lopez-Cuesta, Study of the physico-chemical properties of recycled polymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE) sorted by high resolution near infrared devices, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2013**, *78*, p. 105-114.

[2] L.A. Utracki, *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic Publishers, **2002**.

[3] S.P. Gundupalli, S. Hait, A. Thakur, A review on automated sorting of source-separated municipal solid waste for recycling, *Waste Manag.*, **2017**, *60*, p. 56-74.

[4] E. Fangeat, A. Depouw, M. Jover, M. Borie, O. Tonsart, *Rapport annuel du registre des déchets d'équipements électriques et électroniques*, ADEME, **2019**, p. 1-112.

[5] A.H. Tullo, Plastics makers plot the future of the car, *Chem. Engineering News*, **2017**, <https://cen.acs.org/articles/95/i45/Plastics-makers-plot-future-car.html>

[6] Véhicules hors d'usage, Ministère de la Transition Ecologique, **2021**, www.ecologie.gouv.fr/vehicules-hors-dusage

[7] S.-B. Roh, S.-K. Oh, E.-K. Park, W.Z. Choi, Identification of black plastics realized with the aid of Raman spectroscopy and fuzzy radial basis function neural networks classifier, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **2017**, *19*, p. 1093-1105.

[8] V.C. Costa, F.W.B. Aquino, C.M. Paranhos, E.R. Pereira-Filho, Identification and classification of polymer e-waste using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and chemometric tools, *Polym. Test.*, **2017**, *59*, p. 390-395.

[9] A. Küter, S. Reible, T. Geibig, D. Nüßler, N. Pohl, THz imaging for recycling of black plastics, *Tm - Tech. Mess.*, **2018**, *85*, p. 191-201.

[10] E. Maris, P. Botané, P. Wavrer, D. Froelich, Characterizing plastics originating from WEEE: a case study in France, *Miner. Eng.*, **2015**, *76*, p. 28-37.

[11] D. Hirayama, C. Saron, Morphologic and mechanical properties of blends from recycled acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene, *Polym.*, **2018**, *135*, p. 271-278.

[12] D. Perrin, O. Mantoux, P. Ienny, R. Léger, M. Dumon, J.-M. Lopez-Cuesta, Influence of impurities on the performances of HIPS recycled from waste electric and electronic equipment (WEEE), *Waste Manag.*, **2016**, *56*, p. 438-445.

[13] C. Signoret, A.-S. Caro-Bretelle, J.-M. Lopez-Cuesta, P. Ienny, D. Perrin, MIR spectral characterization of plastic to enable discrimination in an industrial recycling context: I. Specific case of styrenic polymers, *Waste Manag.*, **2019**, *95*, p. 513-525.

[14] C. Signoret, A.-S. Caro-Bretelle, J.-M. Lopez-Cuesta, P. Ienny, D. Perrin, MIR spectral characterization of plastic to enable discrimination in an industrial recycling context: II. Specific case of polyolefins, *Waste Manag.*, **2019**, *98*, p. 160-172.

[15] C. Signoret, M. Edo, A.-S. Caro-Bretelle, J.-M. Lopez-Cuesta, P. Ienny, D. Perrin, MIR spectral characterization of plastic to enable discrimination in an industrial recycling context: III. Anticipating impacts of ageing on identification, *Waste Manag.*, **2020**, *109*, p. 51-64.

[16] C. Signoret, A.S. Caro-Bretelle, J.-M. Lopez-Cuesta, P. Ienny, D. Perrin, Alterations of plastics spectra in MIR and the potential impacts on identification towards recycling, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2020**, *161*, 104980.

[17] Thèse réalisée par Lucie Jacquin au CERIS (Centre d'enseignement et de recherche d'IMT Mines Alès) sous la direction de Jacky Montmain et Didier Perrin.

[18] L. Jacquin, A. Imoussaten, F. Trouset, J. Montmain, D. Perrin, Evidential classification of incomplete data via imprecise relabelling: application to plastic sorting, in *Scalable Uncertainty Management* (13th Int. Conf. SUM 2019, Compiègne), Springer, **2019**, p. 122-135.

[19] L. Jacquin, A. Imoussaten, F. Trouset, D. Perrin, J. Montmain, Control of waste fragment sorting process based on MIR imaging coupled with cautious classification, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2021**, *168*, 105258.

[20] L. Jacquin, A. Imoussaten, S. Destercke, F. Trouset, J. Montmain, D. Perrin, Manipulating focal sets on the unit simplex: application to plastic sorting, in *2020 IEEE Int. Conf. Fuzzy Syst.*, IEEE, **2020**, p. 1-7.

[21] C. Signoret, P. Girard, A. Le Guen, A.-S. Caro-Bretelle, J.-M. Lopez-Cuesta, P. Ienny, D. Perrin, Degradation of styrenic plastics during recycling: accommodation of PP within ABS after WEEE plastics imperfect sorting, *Polymers*, **2021**, *13*, 1439.

[22] C. Signoret, A.-S. Caro-Bretelle, J.-M. Lopez-Cuesta, P. Ienny, D. Perrin, C. Mechanical, M. Aspects, Impact of PP impurities on ABS tensile properties: computational mechanical modelling aspects, *Polymers*, **2021**, *13*, 1647.

[23] C. Signoret, M. Edo, D. Lafon, A.-S. Caro-Bretelle, J.-M. Lopez-Cuesta, P. Ienny, D. Perrin, Degradation of styrenic plastics during recycling: impact of reprocessing photodegraded material on aspect and mechanical properties, *J. Polym. Environ.*, **2020**, *28*, p. 2055-077.

Charles SIGNORET*, docteur-ingénieur, **Anne-Sophie CARO-BRETELLE**, enseignante-chercheuse, **José-Marie LOPEZ-CUESTA**, enseignante-chercheuse, **Patrick IENNY**, enseignant-chercheur, et **Didier PERRIN**, enseignant-chercheur. C2MA, IMT Mines Alès, Université de Montpellier, Alès.

Charles SIGNORET a reçu le prix de thèse SCF Occitanie Méditerranée en 2020.



C. Signoret

* charles.van.signoret@orange.fr

45
21

Sc 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>

Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

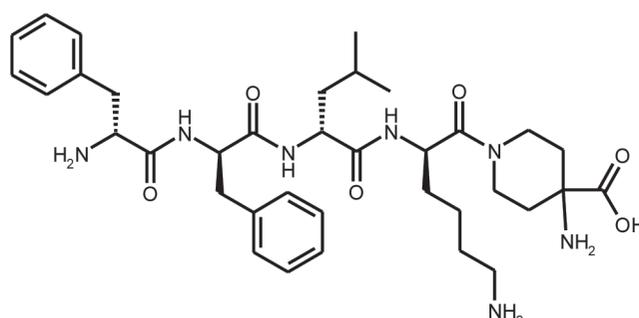
Bilan des approbations FDA en août 2021

Au cours de cette période, deux nouvelles molécules de synthèse et trois nouvelles molécules biologiques ont été approuvées.

Molécules de synthèse

| Principe actif | Compagnie | Indication |
|-----------------------|------------------------|---|
| Belzutifan | Merck Sharp & Dohme | Certains types de tumeurs associées à la maladie de von Hippel-Lindau |
| Difelikefalin acetate | Cara Therapeutics Inc. | Prurit modéré à sévère |

La **difelikaline**, un dérivé amide d'un térapeptide constitué d'acides-amino de configuration D (les acides-amino protéinogènes sont de configuration L), est un analgésique approuvé pour le traitement du prurit modéré à sévère ; d'autres indications dans le domaine de la douleur sont en cours d'essais cliniques. C'est un agoniste hautement sélectif et spécifique du récepteur opioïde périphérique (KOR) qui n'a pas d'action au niveau du système nerveux central, et ne présente donc pas les effets secondaires des analgésiques précédents agissant sur le récepteur KOR (hallucinations, dysphorie, sédation...). Ce produit est administré par voie intraveineuse.



Structure de la difelikefaline.

N° CAS : 1024828-77-0 ; nomenclature (peptidique) : 4-amino-1-(D-phenylalanyl-D-phenylalanyl-D-leucyl-D-lysyl)piperidine-4-carboxylic acid.

Molécules d'origine biologique

| Principe actif | Type de molécule | Compagnie | Indication |
|---------------------------|----------------------|--|---|
| Avalglucosidase alfa-ngpt | Enzyme | Genzyme Corp. (Sanofi group) | Forme tardive de la maladie de Pompe |
| Dostarlimab-gxly | Anticorps monoclonal | GlaxoSmithKline LLC | Cancer de l'endomètre à tumeurs solides récurrentes ou avancées |
| Lonapegsomatropin-tcgd | Protéine pégylée | Ascendis Pharma Endocrinology Division | Retard de croissance de l'enfant |

La maladie de Pompe se caractérise par une détérioration irréductible et invalidante des muscles, entraînant une diminution de la fonction respiratoire et de la mobilité. L'**avalglucosidase alpha** est un traitement enzymatique substitutif conçu pour améliorer le transport de l'enzyme alpha-glucosidase acide vers les cellules musculaires.

La **lonapegsomatropine** est une prodrogue à action prolongée qui libère de la somatropine, hormone de croissance endogène. Le traitement consiste en une injection hebdomadaire, alors que l'utilisation de la somatropine nécessite une injection journalière.

Nouvelles substances actives phytopharmaceutiques

Fin d'utilisation et retraits

Le *Bulletin* de septembre de l'ANSES rappelle que les produits à base de fenbuconazole seront interdits d'utilisation après le 30 avril 2022, tandis que les produits à base de terbuthylazine seront réduits à une application tous les trois ans.

Sont retirés du marché trente-cinq spécialités professionnelles : dix-huit fongicides, onze substances et régulateurs de croissance, quatre insecticides et deux herbicides. Les substances actives concernées sont respectivement le cyproconazole associé à l'azoxystrobine, le folpel associé au cuivre, le fenbuconazole, le prochloraze associé au cyproconazole, le myclobutanil (fongicides), le chlorure de chlorméquat associé ou non (régulateurs de croissance), le fénoxycarb (insecticides), le propyzamide et le carbétamide (herbicides).

Nouvelles autorisations

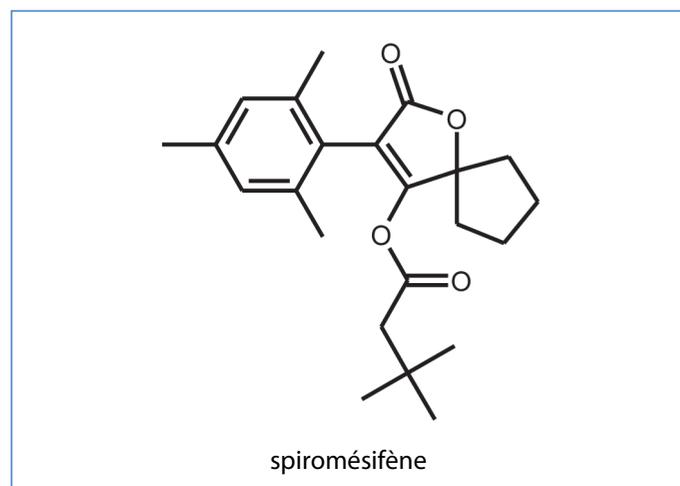
Quatorze AMM sont délivrées pour usages professionnels à quatre attractifs phéromones agissant par confusion sexuelle, à trois insecticides, à un régulateur de croissance, à deux herbicides et quatre fongicides. Les attractifs phéromones sont à base de (E,E)-8,10-dodécadien-1-ol, en suspension de capsules ou générateur d'aérosol, d'acétate de (E/Z)-8-dodécényle associé au (Z)-8-dodécénol, en suspension de capsules, en arboriculture, et d'acétate de (E/Z)-7,9-dodécadien-1-yle associé à l'acétate de (Z)-9-dodécen-1-yle sous forme de produit diffuseur de vapeur, en viticulture. Les insecticides sont à base de deltaméthrine sous forme de piège prêt à l'emploi en arboriculture, viticulture et cultures légumières, et de sels de potassium d'acides gras C7 à C18 et C18 insaturé aussi acaricide, en concentré soluble, pour cultures légumières. Le régulateur de croissance est à base de p- et o-nitrophénolate de sodium associé au 5-nitroguaiacolate de sodium en concentré soluble pour grandes cultures et arboriculture. Les herbicides sont, l'un à base de quizalofop-P-éthyl sous forme de concentré émulsionnable pour grandes cultures, et l'autre à base de sel d'isopropylamine de glyphosate associé au diflufénicanil en suspension concentrée pour zones non agricoles et cultures porte-graines et tropicales, plantes à parfum, aromatiques, médicinales et condimentaires. Les fongicides sont à base de spiroxamine associée au prothioconazole en concentré émulsionnable pour grandes cultures et cultures porte-graines et tropicales, plantes à parfum, aromatiques, médicinales et condimentaires, à base de pyraclostrobine sous forme de granulés dispersables pour grandes cultures et cultures légumières, de pyriméthanol en suspension concentrée pour arboriculture, et à base d'une souche de *Trichoderma atroviride* en poudre mouillable pour viticulture.

Renouvellements et extensions d'usage

Deux adjuvants pour bouillie herbicide sont renouvelés respectivement à base de sulfate d'ammonium après modification des conditions d'emploi, et à base d'esters méthyliques d'acides gras pour extension d'usage. Un adjuvant à base

d'esters méthyliques d'acides gras d'huile de colza est renouvelé après modification des conditions d'emploi. Un insecticide à base de spiromésifène est renouvelé avec la mention abeille. Le renouvellement d'un herbicide à base de napropamide fait suite à la ré-approbation de la substance active. Un herbicide à base de propyzamide est renouvelé après retrait d'usage. Quatre fongicides sont renouvelés avec extension d'usage majeur : ils sont à base d'acide phosphoreux, de boscalide associé au krésoxime-méthyle, ou de phosphonates de potassium. Un fongicide à base d'une souche de *Streptomyces* subit une extension d'usage mineur. Un fongicide à base de boscalide associé à la pyraclostrobine est renouvelé avec modification des conditions d'emploi. Deux fongicides à base de métalaxyl-M, seul ou associé au cymoxanil et au fludioxonil, subissent un retrait d'usage. Un fongicide à base de difénoconazole est renouvelé après ré-approbation de substance active.

Le **spiromésifène** est un acaricide insecticide de contact, découvert par Bayer CropScience, inhibiteur de l'acétyl-CoA carboxylase (catalyseur de la biosynthèse des acides gras), à persistance limitée dans les sols et à faible toxicité orale aiguë pour les abeilles, mais très toxique pour les poissons d'eau douce.



N° CAS : 283594-90-1.

Voir T. Bretschneider *et al.*, Spirodiclofen and Spiromesifen – Novel acaricidal and insecticidal tetronic acid derivatives with a new mode of action, *Chimia*, **2003**, 57(11), p. 697-701.

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

Chimie durable : quels sont les besoins en recherche pour les dix-quinze prochaines années ?

Dans le cadre de la fédération de recherche CNRS INCREASE [1], les industriels partenaires – ARD, Greentech, L'Oréal, Pennakem et Solvay – ont organisé en juillet dernier une rencontre à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers. L'objectif était d'informer les chercheurs sur les verrous technologiques auxquels font face les industriels, ainsi que sur leurs attentes et besoins en termes de recherche exploratoire sur les dix-quinze prochaines années.

Quelques grands principes de précaution

Avec la surexploitation des ressources et la prise de conscience de l'impact de notre société sur la planète, l'industrie chimique fait face aujourd'hui à deux grands défis [2] :

- la substitution du carbone fossile par du carbone renouvelable (biomasse, carbone recyclé) ;
- la recherche de nouvelles technologies toujours plus performantes, sécuritaires et respectueuses de l'environnement.

L'utilisation de la biomasse ou du carbone recyclé n'est en aucun cas un gage de durabilité et une analyse complète du cycle de vie (origine des matières premières, procédés de transformation, fin de vie) doit impérativement être réalisée afin de s'assurer de la pertinence de la voie envisagée ou développée en termes de développement durable. Sauf en cas de réglementation bannissant l'utilisation du carbone fossile, il est aujourd'hui préférable, plutôt que de faire du « pétro-identique » (filère dite « drop in »), de tirer profit de la fonctionnalité chimique présente dans la biomasse ou dans le carbone recyclé, afin d'amener de nouvelles propriétés/performances par rapport à l'existant, et donc d'ouvrir potentiellement de nouveaux marchés.

En effet, la filière « drop-in » présente l'avantage de ne pas perturber les procédés aval mais fait face aux procédés de production éprouvés de la filière issue du carbone fossile, rendant aujourd'hui les produits biosourcés encore trop peu concurrentiels économiquement pour les utilisateurs finaux. Par ailleurs, lorsqu'on veut substituer une matière première fossile par une ressource renouvelable, il est impératif de choisir une cible où le ratio $C_{\text{ressource}}/C_{\text{énergie}}$ sera maximal, l'énergie étant aujourd'hui principalement fossile à l'échelle de la planète. Ainsi, la mise sur le marché d'un produit chimique est toujours un compromis entre performance, profit et impact environnemental/sociétal.

Les différentes réglementations et législations permettent l'émergence de produits chimiques durables sur le marché en interdisant les produits chimiques nocifs pour la santé humaine et l'environnement, même ceux qui génèrent aujourd'hui des profits substantiels. Cependant, le processus d'enregistrement est lent et très coûteux, ce qui limite parfois la prise de risque dans le développement de nouveaux produits.

Quelles sont les attentes des industriels en termes de technologies et/ou d'outils ?

- **Le développement d'outils de modélisation**, pour prédire avec précision les performances techniques et applicatives, l'efficacité économique, les performances environnementales et sociétales d'un produit biosourcé ou d'origine recyclée. En effet,



Réacteur photocatalytique pour l'oxydation de sucres d'origine végétale.
© Cyril FRESILLON/IC2MP/INCREASE/CNRS Photothèque.

ces aspects doivent être anticipés le plus en amont possible des projets de recherche. Dans ce contexte, des progrès sont attendus dans le domaine de la modélisation prédictive et de l'intelligence artificielle. Des actions communes entre les mondes académique et industriel ont démarré, le rapprochement avec celui des sciences mathématiques et informatiques étant une priorité.

- **Un effort important sur des réactions et procédés performants de transformation de la biomasse** : s'il existe aujourd'hui une quantité importante de publications sur la synthèse de produits chimiques biosourcés ou d'origine recyclée, le nombre d'exemples atteignant le stade pilote et/ou commercial reste très faible. En effet, de manière à contrôler plus finement la sélectivité des réactions, mais également pour éviter la désactivation des (bio)catalyseurs, les processus de transformation étudiés à l'échelle académique ont généralement lieu en milieu très dilué (< 5 % en poids). Si des rendements et des sélectivités en phase avec les attentes industrielles sont obtenus, la productivité des réactions mises en œuvre reste quant à elle trop faible par rapport aux attentes des industriels. Ainsi, le développement de procédés/réactions capables de convertir **sélectivement** des solutions concentrées de substrats renouvelables (> 10-15 % en poids) est un verrou important à lever pour favoriser l'émergence de produits renouvelables sur le marché. Des progrès sont ainsi attendus sur la recherche de nouveaux (bio)catalyseurs, disponibles à grande échelle, stables en phase aqueuse, résistant aux

variations de pH, actifs à basses températures, et bien entendu sélectifs. Des progrès dans le couplage de la catalyse « chimique » à la catalyse enzymatique sont également attendus, en gardant à l'esprit que pour certaines applications, l'utilisation d'enzymes OGM est interdite.

- **Repenser le mode d'activation des substrats biosourcés ou d'origine recyclée** est également un domaine pour lequel des avancées scientifiques et technologiques sont attendues. En particulier, le développement de technologies alternatives issues de la physique telles que le broyage, les ultrasons, le plasma, l'électrochimie, la photochimie, les fluides supercritiques, l'extrusion, les micro-ondes, etc., conduit à des résultats prometteurs car ces technologies permettent bien souvent de limiter la quantité de solvant utilisé, de raccourcir les temps de réactions, etc. Cependant, si ces technologies permettent d'activer des substrats à plus basses températures que les procédés chimiques plus classiques, elles coûtent quand même en énergie et mettent en œuvre des espèces très réactives (ions, électrons, photons...), rendant complexe un contrôle fin de la sélectivité des réactions. Ainsi, des innovations importantes sont également attendues dans le couplage de ces technologies émergentes avec la (bio)catalyse, de manière à tirer profit d'un effet de synergie entre activation à basse température et sélectivité (concept de catalyse assistée).

- **Minimiser la dépense énergétique des procédés** est bien souvent au cœur des problématiques industrielles. La miniaturisation des procédés, et plus globalement l'intensification des procédés vers des systèmes continus en phase liquide ou vapeur (préférentiellement liquide), reste une problématique pour laquelle les besoins industriels en termes d'innovation sont importants.

Quelles sont les réactions/procédés cibles ?

- Les procédés de fractionnement de la biomasse lignocellulosique pour un accès aux sucres et à de potentiels aromatiques : sont recherchés plus particulièrement de nouvelles voies d'accès à plus faible CAPEX pour accéder à des jus sucrés plus concentrés, obtenir des productivités de réacteur et des sélectivités plus élevées, et améliorer les procédés de purification.

- Des catalyseurs stables, productifs et sélectifs pour des réactions d'hydrolyse, d'acylation, d'estérification et autres réactions dans l'eau, et pour les réactions d'hydrogénation, d'hydrogénolyse, d'amination et d'oxydation ménagée.

- Des solvants biosourcés, pour remplacer les solvants pétrosourcés en synthèse organique ou process pharma.

- Des technologies de recyclage/« upcycling » des polymères.

- Des procédés de bioremédiation pour les composés organiques persistants.

Quelles sont les grandes familles de molécules cibles ?

- Les tensioactifs biosourcés, issus d'approvisionnements différents (sans huile de palme, déchets valorisés, etc.), conduisant à de nouvelles structures avec des performances, des coûts et un profil environnemental supérieurs aux pétrosourcés.

- Les synthons aromatiques biosourcés, incluant les composés (poly)phénoliques, qui sont une cible industrielle stratégique.

- La synthèse de polymères biodégradables pour lesquels il y a une forte demande (poly- et oligosaccharides par exemple), ainsi que le développement de nouvelles technologies « propres » permettant leur fonctionnalisation sélective (oxydation, amination), l'objectif ultime étant de mettre au point des produits à dégradabilité contrôlée et déclenchable par une sollicitation chimique ou physique.

- Les furanes, cibles de grand intérêt, notamment le furfural et ses dérivés pour la synthèse de solvants ou de monomères biosourcés. En matière d'innovation, les industriels ont des besoins dans la recherche de nouveaux procédés de fonctionnalisation en position 2 et 5, l'ouverture catalytique et sélective du cycle furanique mono- ou disubstitué pour obtenir des composés d'intérêt (alcool, diols, cétones, etc.), et dans la recherche de catalyseurs d'hydrogénation, d'hydrogénolyse, d'amination et d'oxydation modérée plus performants. L'acide lévulinique et le 5-hydroxyméthylfurfural sont des molécules d'intérêt mais les procédés actuels ne sont pas compétitifs en termes de sélectivité, conversion, productivité et purification ; des innovations sont également attendues dans ce domaine.

- Des synthons issus de matières premières recyclées.

- De nouvelles phases minérales pour la synthèse de produits durables avec des propriétés optiques (pigments, photoprotection, etc.), électromagnétiques, ou pour des applications matériaux/procédés tels que la silice, les carbonates, etc.

Bilan et actions

Cette rencontre a permis de mettre en lumière l'importance, voire la nécessité, que les mondes académique et industriel échan- gent ensemble de manière plus importante sur les probléma- tiques de recherche en amont (et non uniquement de transfert). L'émergence d'une chimie plus durable nécessite de surmonter de nombreux verrous scientifiques et technologiques, et cela prendra du temps. Faciliter les échanges public-privé sur ces questions de recherches exploratoires est indispensable pour accélérer l'émergence d'une chimie plus durable. Nous sommes tous intimement convaincus que l'innovation scientifique émergera à la frontière de plusieurs champs disciplinaires, mais faut-il encore apprendre à se parler avec un vocabulaire parfois différent. Par exemple au sein même de la chimie, on parle de chimie verte, bleue, blanche... mais la chimie n'a pas de couleur, elle est durable ou elle ne l'est pas, et cela se mesure avec précision désormais. Par ailleurs, des actions doivent être également menées vers le grand public qui a besoin d'être rassuré et informé sur les futures innova- tions scientifiques. Dans le cadre de la mise en place d'une écono- mie circulaire, la chimie peut devenir une science participative ; c'est le cas par exemple au travers du tri des déchets ménagers, mais peu de personnes en sont conscientes. Il est urgent d'infor- mer le grand public que la chimie joue un rôle central dans la mise en place d'un développement plus durable de notre société ; la chimie est d'ailleurs l'une des rares sciences associée au mot durable. Un produit, aussi vertueux, rentable et performant soit-il, ne pourra émerger sur le marché sans que le consommateur ne soit convaincu.

[1] Créé par le CNRS avec le soutien de la Région Aquitaine Limousin Poitou-Charentes et inauguré en 2016 à Poitiers, INCREASE est un réseau collaboratif public-privé dédié à l'écoconception et aux ressources renouvelables. Il réunit aujourd'hui près de cent chercheurs issus de huit laboratoires de recherche, et des industriels de la chimie dans des secteurs comme la cosmétique, l'agroalimentaire ou la detergence (<https://increase-research.fr>).

[2] P. Marion, B. Bernela, A. Piccirilli, B. Estrine, N. Patouillard, J. Guilbot, F. Jérôme, Sustainable chemistry: how to produce better and more from less?, *Green Chem.*, **2017**, 19, p. 4973-989.

François JÉRÔME*,

Directeur de recherche, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, et directeur de la fédération de recherche FR CNRS INCREASE.

Patrick MAESTRO,

Directeur scientifique Recherche et Innovation chez Solvay, animateur du club d'industriels de la FR CNRS INCREASE.

* francois.jerome@univ-poitiers.fr

Biocatalyse et catalyse : quelles synergies pour la synthèse chimique ?

Le pôle de compétitivité AXELERA [1] a organisé en octobre 2020 une journée technique sur l'association des catalyses chimique et biologique, ainsi que sur l'émergence du concept de catalyse hybride [2-3] ; en voici les grandes lignes.

Accéder à une large diversité d'enzymes

Juliette Martin (Protéus by Seqens) et Pascal Fongarland (LGPC, CPE Lyon) ont salué les progrès dans le domaine des biotechnologies : le séquençage de génomes microbiens et les avancées en synthèse de gènes permettent maintenant d'accéder beaucoup plus rapidement à des enzymes plus performantes et thermostables. Les **enzymes « à façon »** sont aujourd'hui une réalité industrielle et leur spécificité permet de réduire le nombre d'étapes de protection/déprotection et de limiter les opérations de purification, ce qui laisse espérer l'avènement d'une nouvelle génération de procédés de synthèse.

Le **génie des procédés** favorise le rapprochement de la catalyse chimique avec la biocatalyse grâce au développement de nouveaux réacteurs et au potentiel des écoulements segmentés (en cours d'étude au LGPC), notamment pour des couplages « réaction-réaction-séparation ».

La **combinaison de catalyses chimique et biologique** pour la valorisation de molécules biosourcées a été abordée par Damien Delcroix (IFPEN), qui a présenté les résultats d'une étude menée en collaboration entre l'UCCS et BioEcoAgro de Lille concernant la production du 5-hydroxyméthylfural (HMF), l'une des douze molécules biosourcées jugées prometteuses et prioritaires selon (par exemple) le Département de l'Énergie des États-Unis. Cette molécule permet d'accéder à des intermédiaires d'intérêt comme le 2,5-dihydroxyméthylfuran (DHMF), le 2,5-dicarboxaldéhydefurane (DCAF), l'acide 5-hydroxyméthyl-2-furancarboxylique (HFCA) ou l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA), et donc à la production de polymères biosourcés tels que le polyéthylène furanoate (PEF) [4-6]. Afin d'optimiser la production du HMF à partir de glucose, l'équipe a développé un nouveau réacteur qui permet de réaliser la combinaison d'une glucose isomérase (enzyme) et d'une résine acide sulfonique (catalyseur chimique) selon un nouveau concept triphasique [7]. L'équilibre de la réaction d'isomérisation du glucose en fructose est alors déplacé, puisque ce dernier est transféré dans la phase intermédiaire organique, puis pris en charge dans la seconde phase aqueuse par le catalyseur chimique, conduisant à un rendement d'isomérisation de 79 % et à un rendement final en HMF de 31 % [2].

Un autre exemple de catalyse hybride a été présenté par Egon Heuson (REALCAT, BioEcoAgro, UCCS) au travers de la **valorisation du HMF en furfurylamines** qui ont un potentiel applicatif comme monomères biosourcés pour la production de polyamides. Pour réaliser cette synthèse, l'équipe a couplé l'action de nanoparticules de platine immobilisées sur billes de silice

avec celle d'une transaminase elle aussi immobilisée. Ainsi, l'HMF est oxydé en acide 5-aldéhyde-2-furancarboxylique (AFCA), et l'amination réductrice de ce dernier conduit ensuite à l'acide 5-aminométhyl-2-furancarboxylique (AMFC) [8].

L'approche choisie pour réaliser cette synthèse est une réaction en « one-pot/two-steps », les températures de réaction de l'enzyme et du platine étant respectivement de 30 et 60 °C. Une stratégie « one-pot/one-step », permettant aux deux catalyseurs d'agir de manière simultanée dans les mêmes conditions réactionnelles (enzyme active à 60 °C), est actuellement à l'étude.

Toujours dans la logique de combiner catalyseurs chimique et biocatalyse, Christine Guérard-Hélaïne et Vanessa Prévot (ICCF, Université Clermont Auvergne) ont présenté de récents travaux portant plus particulièrement sur la co-immobilisation de la glucose oxydase et d'une porphyrine au manganèse pour l'oxydation du cyclo-octène, et l'immobilisation combinée dans un HDL d'une aldolase thermostable et d'un complexe carbène à l'or pour la synthèse « one-pot/two-steps » de désoxymonosaccharides optiquement purs.

À la lumière de ces récents exemples, la communauté scientifique française met bien en évidence les synergies possibles entre les différents types de catalyses. Cependant, des verrous scientifiques et techniques importants subsistent si l'on veut démocratiser la mise en œuvre de la catalyse hybride et le développement de procédés industriels.

Verrous des différents types de catalyse et témoignages d'industriels

Le projet VALCOUPENZ, porté par l'ICBMS et présenté par Nicolas Duguet, propose un procédé efficient permettant de fonctionnaliser des huiles végétales. L'originalité de ce projet repose sur la combinaison d'une première étape chimique d'oxydation des insaturations de chaînes hydroxy-cétones avec une seconde étape bioinspirée utilisant un dérivé de la vitamine B1 (cofacteur de l'enzyme transcétolase) pour convertir les hydroxy-cétones en aldéhydes. Ces aldéhydes trouvent ensuite des applications en tant que surfactants biosourcés, polyesters ou polyamides (après réduction en alcools et conversion en amines).

Le second projet, intitulé COLORNAT, porté par SENSIENT Cosmetic Technologies, a pour objectif de produire par voie biotechnologique et à partir de sucre, trois précurseurs de synthèse de molécules colorantes pour des applications en cosmétique (coloration capillaire et maquillage). Ce procédé fermentaire repose sur l'exploitation d'une bactérie dont le patrimoine génétique a été modifié pour l'objectif recherché. Le travail d'ingénierie cellulaire est assuré par Bgene Genetics tandis que TWB développe à l'échelle pilote le procédé fermentaire. Au stade actuel du projet, les molécules plateformes obtenues sont des anthraquinones et une étape de post-modification par hydroxylation incluant des solutions biocatalytiques est à l'étude.



La plateforme REALCAT a été développée dans le but de réaliser la combinaison de catalyseurs chimiques et biologiques à travers le criblage à haut-débit d'un large panel de conditions réactionnelles. © Egon Heuson/Centrale Lille & Cyril Frésillon/CNRS.

Retours d'expériences avec Arkema et Solvay

George Fremy, conseiller scientifique au sein d'Arkema, a présenté un procédé industriel étudié en collaboration avec CheilJedang (entreprise sud-coréenne) visant à produire la *L*-méthionine, acide aminé essentiel pour l'alimentation animale. Les deux intermédiaires réactionnels sont le méthyl mercaptan synthétisé par catalyse hétérogène à partir de méthanol et la *L*-*o*-acétylhomosérine obtenue par fermentation de sucre. Une réaction enzymatique permet alors d'associer ces deux molécules et d'obtenir la *L*-méthionine avec un rendement et une stéréosélectivité de 100 %. Cet exemple illustre parfaitement les complémentarités possibles entre catalyse chimique et biocatalyse puisque le procédé de synthèse en trois étapes couple fermentation, catalyse chimique et catalyse enzymatique. Il permet aujourd'hui de produire plus de 100 000 t/an de *L*-méthionine.

Les performances de l'étape enzymatique ont été tellement concluantes qu'Arkema a décidé d'étudier plus avant la biocatalyse pour synthétiser d'autres produits dans de nouveaux laboratoires de recherche dédiés à Lacq. Quant à l'avenir potentiel de la catalyse hybride au niveau industriel, si selon G. Fremy le potentiel est important (sélectivité des réactions et régénération des cofacteurs dans le cas de réactions biocatalysées), le principal verrou scientifique et technique concerne l'adéquation des conditions réactionnelles d'étapes de catalyse chimique et de biocatalyse. Ces critères conduisent pour le moment à choisir des voies « two-pots/two-steps » permettant de mieux optimiser chaque étape. G. Fremy note l'existence d'un second verrou plus culturel qui concerne le peu de concertation entre catalyse

chimique, biocatalyse, voire également avec le génie des procédés. Il remarque cependant que depuis une dizaine d'années, des interactions se développent au niveau R & D et que des formations spécifiques universitaires ou en école d'ingénieurs sont également proposées.

Enfin, concernant l'intérêt d'Arkema pour ces nouveaux procédés de catalyse hybride, il confirme que la société est ouverte à toute nouvelle technologie, mentionnant également que le groupe participe au projet européen PhotoBioCat (depuis trois ans), combinant photocatalyse et catalyse enzymatique.

Philippe Marion (Solvay) a également émis quelques réserves sur une intégration à court terme de la catalyse hybride dans des procédés industriels. Il confirme la pertinence des deux approches différentes présentées lors de la journée :

- la coexistence de catalyses chimiques conventionnelles avec des biotransformations dans des étapes indépendantes (c'est-à-dire en séquentiel) qui est, selon lui, complètement mature et correspond à la recherche permanente de la meilleure technologie pour transformer une matière première en un produit en plusieurs étapes.

- une véritable catalyse hybride, c'est-à-dire la coexistence des deux types de catalyse dans un même réacteur en une même étape. Cette approche est beaucoup moins mature et, à sa connaissance, aucun exemple industriel basé sur ce type d'approche n'a encore été développé. Pour ce type de procédé hybride, il est essentiel d'assurer au préalable la compatibilité, la robustesse et la performance de l'ensemble par rapport à celles de procédés plus conventionnels. Ce type de procédé pourrait donc être développé pour une cible

Encadré

Exemples de nouveaux procédés éco-efficaces

- La transformation de sucre en éthanol par fermentation, suivie par une déshydratation de l'éthanol en éthylène, effectuée par **Braskem** (200 000 t/an).

- La transformation par des micro-organismes de gaz de synthèse ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$) en éthanol (50 000 t/an) effectuée par **LanzaTech**. L'entreprise s'est de plus intéressée à la conversion de l'éthanol ainsi généré en carburant d'aviation. Cette conversion en paraffines est rendue possible par des opérations unitaires classiques de la chimie (déshydratation, oligomérisation, hydrogénation, fractionnement).

- La conversion de sucre en isobutanol (procédé fermentaire) réalisée par **Gevo** (4 500 t/an), pour ensuite produire un carburant via une catalyse chimique (200 t/an), ou encore celle de **Global BioEnergies** de production d'isobutène.

- La conversion de sucre en farnésène, réalisée par **Amyris**, pouvant ensuite être valorisé en diesel, squalène, polymères ou encore en tensioactifs.

Quel que soit l'exemple considéré, il convient de noter que tous ces procédés industriels mettent en œuvre une étape biocatalytique de type « fermentation » et une deuxième étape de catalyse chimique indépendante de la première. Ceci montre que les enzymes ne peuvent pas pour le moment être utilisées dans les mêmes conditions et dans les mêmes réacteurs au niveau industriel que ceux des autres étapes de catalyse chimique.

à très fort enjeu économique permettant de justifier des coûts de développement élevés. De fait, l'entreprise Solvay collabore déjà avec le monde académique dans une démarche de type prospectif sur des sujets de catalyse hybride pour la synthèse de composés difficilement accessibles par voie conventionnelle.

Le rapprochement : une clé de la réussite

Force est de constater que le rapprochement de la catalyse biologique et de la catalyse chimique a bien débuté et commence à prendre de l'ampleur. En particulier, le concept de catalyse hybride devrait conduire à la mise au point de nouvelles stratégies de synthèse, *a minima* à l'échelle du laboratoire (voir encadré). L'effort de recherche doit être poursuivi et soutenu, en particulier au niveau académique, afin de permettre l'avènement de nouveaux procédés éco-efficaces et industrialisables.

Egon Heuson remercie Pierre-Antoine Bouillon, Damien Delcroix, Franck Dumeignil, Pascal Fongarland, George Fremy, Cédric Gastaldi, Christine Guérard-Hélaine, Antoine Lancien, Philippe Le Thuault, Philippe Marion, Juliette Martin et Vanessa Prévot pour leur contribution à la rédaction de cet article.

[1] www.axelera.org/fr

[2] E. Heuson, R. Froidevaux, I. Itabaiana Jr, R. Wojcieszak, M. Capron *et al.*, Des réactions multi-catalytiques au concept de catalyse hybride, *L'Act. Chim.*, **2020**, p. 11-17.

[3] E. Heuson, F. Dumeignil, The various levels of integration of chemo- and bio-catalysis towards hybrid catalysis, *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, *10*, p. 7082-100.

[4] M.M. Cajnko, U. Novak, M. Grilc, B. Likozar, Enzymatic conversion reactions of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to bio-based 2,5-diformylfuran (DFF) and 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) with air: mechanisms, pathways and synthesis selectivity, *Biotechnol. Biofuels*, **2020**, *13*, 66.

[5] F. Drault, Y. Snoussi, S. Paul, I. Itabaiana, R. Wojcieszak, Recent advances in carboxylation of furoic acid into 2,5-furandicarboxylic acid: pathways towards bio-based polymers, *ChemSusChem*, **2020**, *13*, p. 5164-172.

[6] L. Hu, A. He, X. Liu, J. Xia, J. Xu *et al.*, Biocatalytic transformation of 5-hydroxymethylfurfural into high-value derivatives: recent advances and future aspects, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, *6*, p. 15915-935.

[7] A. Gimbernat, M. Guehl, N. Lopes Ferreira, E. Heuson, P. Dhulster *et al.*, From a sequential chemo-enzymatic approach to a continuous process for HMF production from glucose, *Catalysts*, **2018**, *8*, 335.

[8] A. Lancien, R. Wojcieszak, E. Cuvelier, M. Duban, P. Dhulster *et al.*, Hybrid conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 5-aminomethyl-2-furancarboxylic acid: toward new bio-sourced polymers, *ChemCatChem*, **2020**, *13*, p. 247-259, DOI 10.1002/cctc.202001446.

Egon HEUSON,

Chargé de recherche, Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Université d'Artois, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR 8181), Lille.

* egon.heuson@centralelille.fr



Toute l'actualité de la
Société Chimique de France

et bien plus...

societechimiquedefrance.fr

histoire de la chimie

Une histoire des solutions aqueuses

Résumé Jusqu'à la fin du XVIII^e siècle, il y a confusion entre dissolution et réaction chimique. C'est ainsi que Lavoisier et Wenzel étudient la dissolution des métaux par les acides et que parmi les idées fondamentales de Berthollet, il en est une, qui conduira à sa querelle avec Proust, selon laquelle il y a une identité complète entre la dissolution et la réaction chimique. Ce n'est que suite à la théorie atomique de Dalton que la distinction entre mélange physique et combinaison chimique sera réalisée. Mais si nous considérons le phénomène de dissolution proprement dit (dissolution dans l'eau d'un sel, du sucre...), comment ont évolué les conceptions ?

Mots-clés Histoire, solutions, ions, électrolytes, dissociation, liaison hydrogène.

Abstract A history of aqueous solutions

Until the end of the 18th century, there was confusion between dissolution and chemical reaction. Thus Lavoisier and Wenzel studied the dissolution of metals by acids and that among the fundamental ideas of Berthollet there was one, which led to his quarrel with Proust, according to which there is a complete identity between dissolution and chemical reaction. It is only following Dalton's atomic theory that the distinction between physical and chemical combinations will be made. But if we consider the phenomenon of dissolution itself (dissolution in water of a salt, sugar...), how have the conceptions evolved?

Keywords History, solutions, ions, electrolytes, dissociation, hydrogen bond.

Le mécanisme de la dissolution

Pour les cartésiens (Descartes, Lémery, Stahl), une dissolution résulte de l'interposition des particules du corps dissous aux particules de solvant. Par exemple pour René Descartes (1596-1650), dans l'eau de mer, parmi les particules allongées, lisses, flexibles et glissantes comme de petites anguilles qui constituent proprement l'eau douce, se trouvent des bâtonnets rigides et aigus qui sont les parties constituantes du sel marin ; la forme et la grosseur de ces particules, deux éléments qui constituent l'eau de mer, en expliquent à souhait toutes les propriétés [1, p. 21]. Pour Georg Ernst Stahl (1659-1734), en 1720, la dissolution, qui entraîne la désagrégation des corps, résulte de la pénétration dans les pores des corps d'un dissolvant supposé continu. C'est un mécanisme nécessitant l'adéquation entre les figures du dissolvant et des pores des corps (et vice versa). Hermann Boerhaave (1668-1738) a souligné en 1732 la différence entre la dissolution par un menstrue⁽¹⁾ et le simple mélange, et il remarque la symétrie de l'action des deux réactifs : « (quand) un menstrue agit sur un corps, il se dissout également comme le corps qu'il est occupé à dissoudre » [2, p. 281]. Boerhaave, comme Stahl et ses disciples, conçoit le mouvement comme une condition nécessaire au mécanisme de la réaction : « La propriété dissolvante d'un menstrue consiste donc en ce que ses particules s'appliquent de tous côtés à celles du corps qui doit être dissous, s'insinuent, se mettent entre et, par là même, les divisent » [2, p. 281]. Il souligne de plus que l'action d'un menstrue n'altère pas les particules ultimes du corps qu'il dissout [3, p. 94].

Les newtoniens donnent des interprétations de la dissolution faisant intervenir des forces qui contrarient les attractions de cohésion. Pour Isaac Newton (1643-1727), la dissolution des sels ou du vitriol⁽²⁾ résulte de l'existence d'une force répulsive entre les parties de sels ou de vitriol : « par laquelle elles se fuient mutuellement, ou du moins qu'elles attirent l'eau plus fortement qu'elles ne s'attirent les unes les autres ? » [4, p. 469]. Pieter van Musschenbroek (1692-1761) avance des arguments

identiques pour interpréter la dissolution des sels dans l'eau [5, p. 331].

Pour les cartésiens comme pour les newtoniens, la dissolution ne modifie par l'identité des corps. La dissolution peut être qualifiée d'union agrégative au sens de Stahl. Par contre pour l'école empirique, il en va autrement. C'est ce que montrent les écrits de Gabriel Venel (1723-1775) dans les articles « mixte »⁽³⁾ et « mixtion » de l'Encyclopédie (1751-1780) : « [...] Une certaine quantité d'eau s'unit par le lien d'une vraie mixtion à une quantité déterminée de sel, et constitue un liquide aqueux qui est un vrai mixte » [6, p. 595].

Même s'il utilise le terme dissolution dans un sens différent de celui actuellement admis, Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) fait bien la différence entre la « solution » d'un sel et la « dissolution des métaux par les acides » : « Dans la solution des sels, les molécules salines sont simplement écartées les unes des autres, mais ni le sel, ni l'eau n'éprouvent aucune décomposition, et on peut les retrouver l'un et l'autre en même quantité qu'avant l'opération » ; alors que dans la dissolution des métaux : « Aucune des substances après la dissolution n'est dans le même état où elle était auparavant » [7, tome 2, p. 423]. Claude Louis Berthollet (1748-1822) adopte le point de vue de Venel en établissant une identité entre la dissolution d'un sel et la réaction chimique : « Toute action chimique entre deux substances différentes... forme ou tend à former entre elles une union... C'est à cette réunion des deux substances, ainsi qu'à l'acte qui l'a produite, que l'on donne le nom de combinaison ». Mais le plus souvent, la dissolution n'est due « qu'à une faible combinaison qui n'a pas fait disparaître les propriétés caractéristiques du corps dissous » [8, p. 59-60].

Louis Jacques Thenard (1777-1857) s'interroge en 1834 sur le mécanisme de la dissolution : « Comment se fait-il, par exemple, que le sel se dissolve dans l'eau ? C'est que la force de cohésion du sel est moins grande que son affinité pour l'eau, et que les atomes intégrants⁽⁴⁾ du nouveau composé se placent à une telle distance les uns des autres que ce composé affecte l'état liquide » [9, p. 505-506]. Les fondateurs de la « mécanique chimique »,

comme Henri Sainte Claire Deville (1818-1881), adopteront le point de vue de Berthollet selon lequel : « [...] la combinaison et la dissolution ne peuvent être caractérisées que par un changement d'état » [10, p. 5]. Restait à préciser en quoi consiste ce changement d'état pour les sels ? Comment se produit la dissociation ? Un nouveau domaine de recherche, l'électrochimie, né suite à la découverte de la pile de Volta, se consacra à la recherche des réponses à ces questions.

La composition des solutions aqueuses

La décomposition des solutions par électrolyse

Le 20 mars 1800, Alessandro Volta (1745-1827) adresse une lettre à Joseph Banks (1743-1820), président de la Royal Society de Londres, à propos de la pile qu'il venait de construire. Pour lui, la tension observée était générée au contact métal-métal entre les disques de zinc et d'argent. Entre sa réception et sa publication, Banks a fait connaître le manuscrit de Volta à quelques-uns de ses amis de la Royal Society. Parmi eux, Anthony Carlisle (1768-1840), un chirurgien de l'hôpital de Westminster, prend l'initiative de confectionner sa propre pile. Il invite ensuite son ami William Nicholson (1753-1815) à étudier en sa compagnie les effets du nouvel objet sur la décomposition de l'eau par l'action du courant. Ils mettent en évidence le dégagement d'un gaz au pôle supérieur de la pile (le zinc), qu'ils pensèrent être de l'hydrogène. Johan William Ritter (1776-1810) confirma leurs résultats en observant la formation d'hydrogène et d'oxygène (figure 1).

Au début du XIX^e siècle, plusieurs savants portent leur attention sur la décomposition électrochimique obtenue avec la pile de Volta, avec comme objectif d'élucider les causes de la décomposition des corps par l'électricité. Antoine Fourcroy (1755-1809) pensait que le fluide galvanique⁽⁵⁾ (différent de l'électricité) allait de la borne positive à la borne négative de la pile. En quittant la borne positive, ce fluide décomposait l'eau, se combinait à l'hydrogène pour donner un liquide et l'oxygène se dégageait. Ce fluide passait ensuite à la borne négative où il abandonnait son hydrogène qui se dégageait également. Berthollet interprète en 1803 la décomposition de l'eau par l'électricité de la pile avec beaucoup de circonspections en supposant simplement que « l'électricité positive »⁽⁶⁾ a la propriété de favoriser plus le dégagement de l'oxygène et « l'électricité négative » d'être plus favorable au dégagement de l'hydrogène.

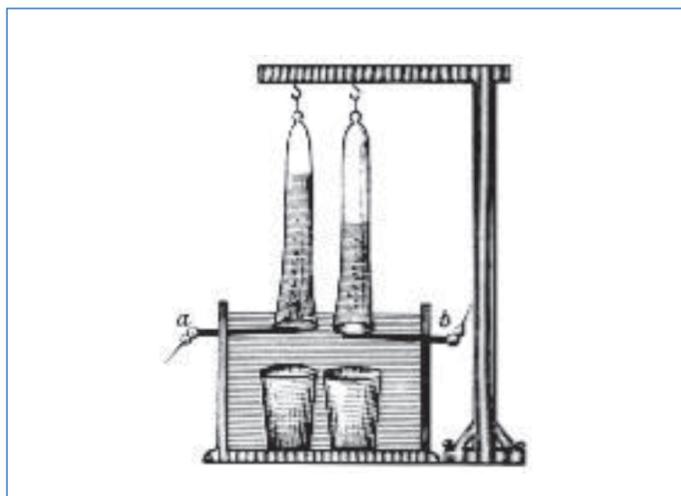


Figure 1 - Illustration de l'électrolyse de l'eau par Ritter.

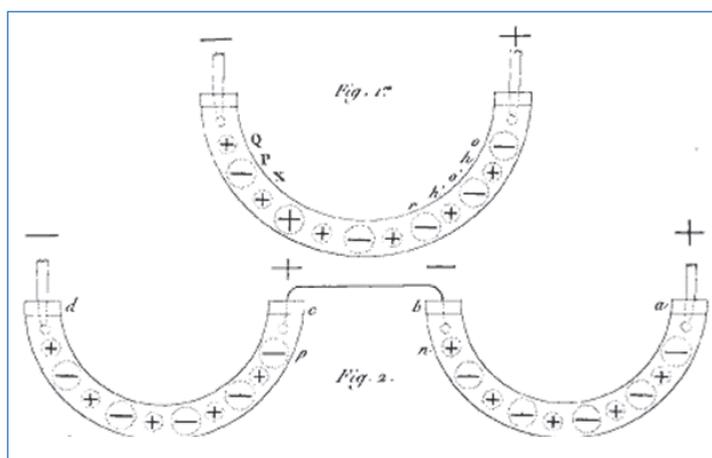


Figure 2 - Représentation par Grotthuss du déplacement du courant dans une cellule à électrolyse simple (Fig. 1) ou double (Fig. 2). Le signe + représente l'hydrogène ; le signe - l'oxygène (avec une erreur Fig. 1).

Restait à expliquer comment s'effectuait le transport invisible des éléments entre les deux pôles où s'effectuait la décomposition de l'eau. Christian Theodor Johann von Grotthuss (1785-1822) chercha à résoudre cette énigme. Sa théorie est présentée dans deux mémoires parus en 1806 et 1807. On en donnera une présentation simplifiée tirée de l'ouvrage de Pierre Bianco [11] et de la thèse d'Axel Petit [12] :

- il existe une polarité entre les molécules d'eau sollicitées par l'agent électrique, comme il existe un pôle positif et un pôle négatif dans la colonne de Volta ;
- au moment de la décomposition de l'eau, il s'opère un partage de l'électricité entre l'hydrogène qui doit acquérir une charge positive et l'oxygène qui se charge négativement ;
- l'oxygène est attiré par le pôle positif de la pile, l'hydrogène par le pôle négatif ;
- il en résulte que lorsque la molécule d'eau représentée par HO cède son oxygène au fil+, son hydrogène se trouve ré-oxygéné par l'arrivée d'une autre molécule d'oxygène O [...], le même phénomène ayant lieu en sens contraire à l'autre pôle (figure 2).

Dans ces conditions, « on conçoit, écrit Grotthuss [13, p. 368], que [...] les molécules d'eau situées aux extrémités des fil conducteurs seront seules décomposées tandis que toutes celles placées intermédiairement, échangeront réciproquement et alternativement leurs principes composant, sans changer de nature ».

C'est avec l'étude de l'action de la pile sur les solutions salines que la théorie des solutions s'est construite. Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) et Wilhelm Hisinger (1766-1852) publient en 1803 les résultats de leurs travaux sur les solutions salines. Ayant constaté que [14, p. 72] : « [...] les éléments de ce liquide se séparent, l'oxygène et les acides sont repoussés du pôle négatif vers le positif, et les corps combustibles, ainsi que les bases salifiables le sont du pôle positif vers le négatif », Berzelius affirme que « les corps qui sont près de se composer montrent des électricités libres opposées ». Il considère les sels comme formés d'un acide et d'une base ; les acides étant des oxydes électro-négatifs et les bases des oxydes électro-positifs [14, p. 80]. C'est la base de la théorie du « dualisme électrochimique » qui sera étendue à tous les corps [14, p. 85] : « [...] en admettant que les corps sont composés d'atomes, nous pouvons nous représenter que chacun des atomes possède une polarité électrique d'où dépendent les phénomènes électrochimiques et leur réunion et dont l'inégale intensité est la cause de la différence de force avec

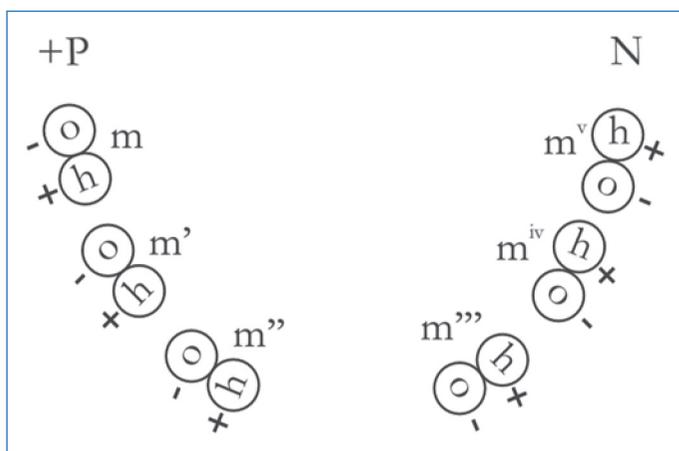


Figure 3 - Représentation de la conduction du courant par Ampère.

laquelle s'exercent leurs affinités ». Berzelius se fait également une idée précise de la manière dont l'électricité est portée par les corps électropositifs et électronégatifs. Il établit une analogie entre les corps électrisés macroscopiques et les atomes et molécules, invisibles à l'œil nu : « car on ne peut pas concevoir une portion d'un corps élémentaire qui n'ait point les propriétés du tout » [14, p. 85]. Partant de sa conviction que les corps macroscopiques sont dotés d'une polarité, et selon son analogie macroscopique microscopique, tous les atomes sont dotés d'une polarité qui influe sur les phénomènes électrochimiques. Berzelius défend ainsi une électrochimie atomiste. Enfin, comme Davy et à la différence de Volta, Berzelius affirme en 1831 que l'origine de la force électrochimique est due à l'action chimique. Ce point de vue est également défendu par André Marie Ampère (1775-1836). Pour expliquer la conduction du courant dans la cellule d'électrolyse, Ampère, qui adopte les substances électropositives et électronégatives de Berzelius, partage en outre l'idée de Grotthuss d'une succession de décompositions et de recompositions des molécules d'eau (figure 3).

Les ions en solution [12, 15]

Avec Michael Faraday (1791-1867), élève et successeur de Davy, et avec l'aide de son médecin personnel, Whitlock Nicoll (1786-1838), puis d'un spécialiste de terminologie scientifique, William Whewell (1794-1866), l'électrochimie va se doter d'une terminologie précise :

- les pôles sont remplacés par les électrodes (qui sont les surfaces par lesquelles le courant entre et sort de la solution) ;
- les solutions ou composés soumis à la décomposition sont appelés électrolytes ;
- le pôle négatif devient l'anode (le chemin par lequel entre le courant) ;
- le pôle positif, la cathode (le chemin par lequel sort le courant) ;
- les substances électronégatives ou électropositives de Berzelius sont remplacées par les anions (ceux qui se dirigent vers l'anode : qui remontent) et les cations (ceux qui vont vers la cathode : qui descendent) ;
- anions et cations prendront l'appellation générique d'ions.

Ces ions sont donc conçus comme des entités non atomiques capables de se déplacer suivant le courant électrique. Ils n'ont qu'une propriété, celle de se mouvoir. En outre, Faraday adopte le point de vue de Davy selon lequel il existe un lien intime entre l'affinité et l'électricité. C'est ainsi qu'il résume sa conception de la propagation du courant électrique dans les

électrolytes de la manière suivante : « Je suppose que les effets sont dus à une modification, par le courant électrique, de l'affinité chimique des particules à travers lesquelles ou par lesquelles le courant passe, leur donnant le pouvoir d'agir plus vigoureusement dans une direction que dans l'autre, et par conséquent leur faisant voyager par une série de décompositions et recompositions successives dans des directions opposées, et finalement causant leur expulsion ou exclusion aux frontières du corps en décomposition, dans la direction du courant, et ce dans des quantités plus ou moins importantes, selon que le courant est plus ou moins puissant » [12], p. 91. Donc pour Faraday, dans une cellule électrochimique, les anions et les cations se déplacent dans des sens opposés.

Restait à élucider la composition des ions de Faraday. Celui-ci était disposé à considérer que pour les chlorures métalliques, composés favoris de ses expériences, les seuls ions possibles dont on puisse admettre l'existence sont le métal et le chlore. Par contre pour les sels alcalins, fidèle au point de vue de Berzelius, les ions seraient l'acide et la base. Les travaux entrepris autour de l'année 1839 par John Frederic Daniell (1790-1845), professeur de chimie du King's College de Londres et ami de Faraday, vont contribuer à préciser cette notion d'ion. Daniell cherche à déterminer quelle part d'électricité est portée respectivement par les ions de l'eau et par ceux issus d'un sel dissous. Il arrive à la conclusion que l'électricité portée par les ions dissous entraîne les ions de l'eau. Il cherche ensuite à déterminer les formules des ions des sels. Rejetant la différence alors admise entre les sels halogénés et les sels oxygénés, il revint à l'opinion déjà admise par Davy que le métal forme un des ions et l'ensemble des autres éléments, le second ion. Par exemple, dans le cas du sulfate de cuivre, il faut considérer comme cation le cuivre et comme anion le groupement sulfate, qu'il appelle sulfatanion ou sulfation. Sa formule sera alors CuSO_4 et non $(\text{CuO}, \text{SO}^3)$, comme le suggérait la théorie de Berzelius [16].

Avec Johannes Wilhelm Hittorf (1824-1914), qui développa entre les années 1853 et 1859 une approche cinétique de comportement des solutions, et Friedrich Wilhelm Kohlrausch (1840-1910), c'est l'effet macroscopique du mouvement des ions qui est pris en considération. L'ion ne sert que d'outil conceptuel pour interpréter la conduction électrolytique.

La dissociation électrolytique

Mais une question se pose : s'il existe un lien intime entre l'affinité et la force électromotrice, comment se fait-il que la moindre force électromotrice produise un courant ? Il semble donc que des ions sont déjà présents dans la solution. Pour interpréter cela, en s'inspirant des travaux d'Alexander William Williamson (1824-1904) sur les équilibres chimiques, Rudolf Clausius (1822-1888) fait une hypothèse reposant sur un dynamisme moléculaire : les molécules sont en mouvement permanent dans la solution, sous l'action de la chaleur, et leurs collisions entraînent une décomposition partielle des molécules qui aboutit à un état d'équilibre entre les « molécules totales » d'un électrolyte et les « molécules partielles » chargées. Cette décomposition est de plus favorisée par l'application de la force électrique. Émerge ainsi l'idée que la dissolution a pour résultat de donner aux éléments des corps dissous une indépendance réciproque. Hermann Ludwig Helmholtz (1821-1894), dans un discours qu'il prononce en 1881 en l'honneur de Faraday, se représente les ions comme constitués par des atomes matériels, dont chacun transporte une particule indivisible d'électricité



Figure 4 - Svante Arrhenius et Wilhelm Ostwald.

(ou plusieurs, s'il est plurivalent). Les ions sont donc conçus comme des entités porteuses d'une charge électrique.

À Uppsala, Svante Arrhenius (1859-1927), un étudiant tout juste diplômé, souhaite alors approfondir un sujet qui lui semble particulièrement porteur : celui de la relation entre électricité et chimie. Il soutient une thèse de doctorat en 1884 avec un mémoire intitulé « Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes » qui annonce sa théorie de la dissociation. Il y considère en effet que dans les solutions, en accord avec l'hypothèse de Williamson et de Clausius ainsi que de la loi de Cato Guldberg (1836-1902) et Peter Waage (1833-1900), il y a formation par collision de deux types de molécules, les unes actives, les autres inactives, analogue à un équilibre chimique. À la fin de l'année 1885, après l'obtention d'une bourse de voyage, il se rend chez Wilhelm Ostwald (1853-1932) à Riga pour effectuer des mesures précises de conductivité (figure 4), chez Jacobus van't Hoff (1852-1911) à Amsterdam et chez Kohlrausch, désormais installé à Würzburg. À Würzburg, Arrhenius fait également la rencontre d'un jeune Prussien nommé Walther Nernst (1864-1941), avec qui il noue rapidement des relations amicales. À la fin de février 1887, Arrhenius reçoit un mémoire de van't Hoff sur la pression osmotique développant une analogie entre les gaz et les liquides ; il s'en enthousiasme puis il lui confie qu'il lui a inspiré sa théorie de la dissociation électrolytique [12, p. 214]. En effet, il généralisera les travaux de van't Hoff en faisant l'hypothèse suivante : « Dans le but d'expliquer les phénomènes électriques, nous pouvons affirmer avec Clausius que certaines molécules d'un électrolyte sont dissociées en leurs ions, qui se déplacent indépendamment les uns des autres [...] », avant de formuler la loi de dissociation : « Tous les électrolytes (en solution aqueuse) sont constitués de molécules actives (du point de vue électrique et chimique), et partiellement de molécules inactives, ces dernières devenant actives lorsque la dilution augmente, de telle façon que pour les solutions infiniment diluées seules les molécules actives existent » [17]⁽⁷⁾. Enfin, pour faire face aux objections qui peuvent être faites à sa théorie de la dissociation, il différencie la dissociation d'un électrolyte en ses ions, particules chargées, de la dissociation d'un non-électrolyte. Cette théorie de la dissociation fut utilisée par Ostwald en 1888 pour établir sa « loi de dilution » selon laquelle plus les électrolytes sont dilués, plus les molécules sont dissociées en ions. Nernst développe, comme Ostwald, des idées visant à renforcer la théorie de la dissociation ionique. Il travaille alors sur une théorie de la diffusion des ions. En 1889, il émet l'idée que les ions peuvent être chargés

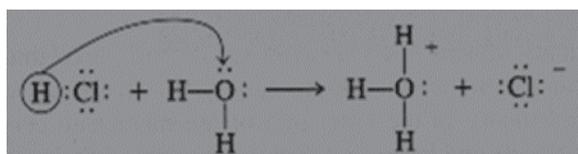
électriquement. Il écrit alors les ions selon un formalisme tout à fait original, avec les signes + et - en exposant. Il estime par exemple que la réaction de dissociation électrolytique du chlorure d'ammonium prend la forme $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$. Cependant, cette théorie ne fait pas l'unanimité parmi la communauté scientifique internationale, en particulier en Grande-Bretagne, par exemple au sein du comité sur l'électrolyse de la British Association créé par Henry Edward Armstrong (1848-1937). Celui-ci, qui a longtemps travaillé sur la chimie de l'eau, s'oppose aux interprétations de la conduction conférant aux ions l'essentiel de la conduction électrolytique. Il ne voit pas comment l'eau peut être considérée comme un élément passif dans ce phénomène. De plus, comment une molécule aussi stable que le chlorure de sodium peut-elle être dissociée si facilement par sa mise en solution, et comment une espèce chimique comme le sodium peut exister en solution alors que le sodium solide réagit vivement avec l'eau ? Il voit une alternative à la dissociation dans une théorie élaborée au début des années 1886 par Dimitri Mendeleïev (1834-1907). Ce dernier définit les solutions « *comme des combinaisons chimiques définies, instables, liquides, à l'état de dissociation* » [18, p. 175]. Il justifie cette définition en introduisant la « solvation » et l'existence d'hydrates en solution : « Lorsque l'on dissout dans l'eau une substance A, ses molécules forment avec celles de l'eau des systèmes $\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui sont si peu stables qu'ils se décomposent et se reforment dans le milieu constitué par les molécules d'eau ».

Nouveau point de vue sur le mécanisme de la dissolution

Quelle est la nature des interactions, envisagées par Boerhaave, Musschenbroek, Venel et les Newtoniens, entre « les particules du solvant avec celles du corps qu'il a dissous » ? Quelle est la nature du système formé entre l'eau et les « molécules » de la substance dissoute dont parle Mendeleïev ? Les développements rapides dans la compréhension de la nature et du comportement des solutions ont eu lieu au cours de la première décennie du XX^e siècle, lorsque Nernst et d'autres se sont posés la question de savoir si les ions sont associés à des molécules d'eau, c'est-à-dire si les ions sont hydratés. Les réponses à ces différentes questions vont découler de la compréhension de la structure électronique des atomes et molécules.

Il a fallu attendre la découverte de l'électron et la proposition en 1904 par Joseph John Thomson (1856-1940) d'un modèle atomique pour comprendre le phénomène d'ionisation des atomes. Les chimistes vont alors s'attacher à élaborer un modèle de l'atome en accord avec le tableau périodique de Mendeleïev, capable d'interpréter la valence variable des éléments et les liaisons entre les atomes. En 1914, Thomson fixera le nombre maximum d'électrons par orbite à 8 et émettra l'idée d'une mise en relation entre la périodicité observée dans la classification des éléments et un arrangement possible des électrons dans l'atome. Cette idée avait déjà été émise dans des notes rédigées en 1902 par Gilbert Newton Lewis (1875-1946), dont il ne rendra public le contenu qu'en 1916, et sera reprise de façon indépendante, toujours en 1916 par Walther Kossel (1888-1956). Pour ces auteurs, chaque espèce atomique tend à aménager sa structure électronique par gain ou perte d'électrons du niveau périphérique, pour aboutir en fin de processus à celle du gaz rare le plus proche. Alors que Kossel s'intéresse aux liaisons

polaires électrostatiques entre ions, Lewis considère un mode de liaison apolaire, par paire d'électrons, mais « *les deux électrons communs peuvent s'accrocher plus fermement parfois à l'un des atomes, parfois à l'autre, produisant ainsi une certaine dissymétrie dans la molécule dans son ensemble, et un atome aura un léger excès de charge positive, l'autre de négatif* » [19, p. 775], en précisant que ces atomes n'ont pas un nombre intégral d'unité de charge. Lewis est ainsi le premier à indiquer que l'eau est une molécule polaire. L'application de ce modèle à la molécule d'eau entraîne que : « *Dans une substance comme l'eau les électrons sont tirés de l'hydrogène à l'oxygène et nous avons dans le cas limitatif un certain nombre d'atomes d'hydrogène qui sont complètement séparés en ion d'hydrogène* » [19, p. 782]. Ce qui explique l'autoprotolyse de l'eau. Dans le cas d'un composé ionique tel que NaCl, Nevil Vincent Sidgwick (1873-1952) dans son ouvrage de 1927, *The Electronic Theory of Valency*, note que l'eau est un solvant qui a une forte constante diélectrique lui permettant de diminuer les interactions entre les ions d'un solide ionique. Les interactions ion-dipôles entre un grand nombre de molécules d'eau, solvant polaire et les ions Na^+ et Cl^- vont alors permettre d'expliquer le mécanisme de la dissolution des cristaux ioniques ainsi que le processus de solvatation des ions. Dans le cas d'une substance gazeuse, Thomas Martin Lowry (1874-1936) explique, en 1923, le fait que le chlorure d'hydrogène devient un acide quand il est mélangé avec l'eau de la façon suivante : « *Cela peut s'expliquer par l'extrême réticence d'un noyau d'hydrogène à avoir une existence isolée [...] L'effet du mélange du chlorure d'hydrogène avec l'eau est probablement de fournir un accepteur au noyau d'hydrogène de telle façon que l'ionisation de l'acide conduise au transfert d'un proton d'un octet à un autre* » [20]. L'équation qui schématise ce transfert est alors la suivante :



Reste à expliquer la solubilité des composés non ioniques, comme le sucre, dans l'eau. D'où l'importance de l'introduction de la liaison hydrogène soulignée par Lewis en 1923 : « *Il me semble que l'addition la plus importante à ma théorie de la Valence réside dans la suggestion de ce qui est devenu connu comme le lien hydrogène. L'idée a d'abord été suggérée par le Dr. M.L. Huggins, et a également été avancé par Latimer et Rodebush... Cette suggestion est qu'un atome d'hydrogène peut parfois être attaché à deux paires d'électrons de deux atomes différents, agissant ainsi comme une liaison lâche entre ces atomes* » [21]. C'est en effet Maurice Loyal Huggins (1897-1981) qui a le premier fait état de telles « unions faibles » en 1919 dans sa thèse passée sous la direction de Lewis à Berkeley. Cependant, sa première publication sur le sujet n'est parue qu'en 1922 où il déclare que : « *Un atome de charge positive ne contenant aucun électron dans sa couche de valence réagissant avec un atome contenant une seule paire de valence peut former une liaison faible* » [22]. Entre temps, Wendell Mitchell Latimer (1893-1955), étudiant de Lewis, et son camarade de l'Université du Kansas, Worth Huff Rodebush (1887-1959), publient un article où ils mentionnent que « [...] une paire d'électrons libres d'une molécule d'eau pourrait être capable d'exercer une force suffisante sur un hydrogène tenu par une paire d'électrons sur une autre molécule d'eau pour lier les deux molécules ensemble [...] » [23]⁽⁸⁾. De telles interactions

faibles, entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et son doublet libre et/ou de l'atome d'hydrogène et son déficit d'électron permettront d'expliquer le comportement des molécules d'eau ainsi que la solubilité de substances non ioniques.

Dans la continuité des travaux de Lewis, Linus Pauling (1901-1992) va publier entre 1931 et 1933 une série d'articles intitulés « *The nature of the chemical bond* » qui donnera naissance à un ouvrage publié en 1938 [24] ; ouvrage qui va contribuer au développement des théories électroniques qui seront élaborées dans les décennies suivantes (liaison chimique, structure des molécules et ions complexes, etc.). Notons que dans cet ouvrage est précisé le caractère polaire de la molécule d'eau. L'eau a une structure coudée dont l'angle entre les liaisons OH est de $104,5^\circ$ [25] ; liaisons qui, avec une différence d'électronégativité de 1,4 entre les atomes, présentent une valeur élevée du moment dipolaire de liaison.

En ce qui concerne la dissociation ionique, il se trouve que les solutions d'électrolytes forts présentent un comportement anormal. D'autres travaux vont permettre de mieux comprendre le comportement des solutions aqueuses. En 1909, Niels Bjerrum (1879-1958) propose une nouvelle forme de la théorie de dissociation électrolytique selon laquelle certains acides, hydroxydes et sels sont totalement dissociés en ions à l'état dissous. En 1918, il interprète le comportement anormal des électrolytes forts en termes d'association des ions, formation de paires d'ions lorsque la concentration augmente. Influencés par Bjerrum, Peter Debye (1884-1966) et Erich Hückel (1896-1980) développent en 1923 leur théorie des solutions électrolytiques, en tenant compte des interactions électrostatiques entre les ions afin d'expliquer la variation de leur conductivité électrique.

(1) Menstrue : liqueur propre à dissoudre les corps solides.

(2) Vitriol : terme utilisé principalement pour le sulfate ferreux FeSO_4 , mais également terme générique utilisé pour les sulfates.

(3) Mixtes : les corps chimiques, formés par l'union de divers principes quelconques.

(4) Le terme de « molécule intégrante » (Avogadro) ou d'atome intégrant (Thenard) est attribué à un corps composé. Pour plus d'informations, voir M. Scheidecker-Chevalier, L'hypothèse d'Avogadro (1811) et d'Ampère (1814) : la distinction atome/molécule et la théorie de la combinaison chimique, *Revue d'Histoire des Sciences*, 1997, 50/1-2, p. 159-194 (www.persee.fr/doc/rhs_0151-4105_1997_num_50_1_1277).

(5) Ainsi désigné depuis l'interprétation électrique des phénomènes physiologiques, qu'avait donnée le médecin italien Luigi Galvani à la fin du XVIII^e siècle.

(6) À cette époque, le courant électrique était supposé être la résultante du déplacement de deux fluides : l'électricité positive et l'électricité négative (voir www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/index.php).

(7) Les citations référencées [16, 18 à 22], ont été traduites de l'anglais par l'auteur.

(8) Ils font référence à Huggins dans une note de bas de page.

[1] P. Duhem, *Le Mixte et la Combinaison chimique*, Fayard, Paris, 1902.

[2] H. Metzger, *Newton, Stahl, Boerhaave et la Doctrine chimique*, 1930, nouveau tirage, 1974, A. Blanchard, Paris.

[3] H. Boerhaave, *Eléments de Chimie*, 1732, vol. 5, *Traité des menstrues*, trad. française d'Allamant, Paris, 1754 (Gallica).

[4] I. Newton, *Traité d'Optique*, 1722, Question XXXI, trad. P. Coste, reproduction en fac-similé de l'édition originale, A. Blanchard, Paris, 1955.

[5] P. va, *Musschenbroek, Essai de Physique par Mr. Piere von Musschenbroek, professeur de Philosophie et de Mathématiques à Utrecht*, 1736-1739, tome 1, trad. du hollandais par P. Massuet, 2^e éd., Leyde, 1751 (Gallica et archives.org).

[6] D. Diderot, J. D'Alembert, *Encyclopédie, ou Dictionnaire raisonné des Sciences, des Arts et des Métiers*, 1751-1765, vol. 10, p. 595, Briasson, Paris-Neuchâtel (enccre.academie-sciences.fr).

[7] A.L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, 1789, Cuchet Libraire, Paris, reproduction de l'édition originale, Culture et Civilisation, Bruxelles, 1965, Paris, Librairie Blanchard (Gallica et Œuvres de Lavoisier sur www.lavoisier.cnrs.fr).

[8] C.L. Berthollet, *Essai de statique chimique*, **1803**, Firmin Didot, Paris (Gallica).
 [9] L.J. Thenard, *Traité de chimie élémentaire, théorie et pratique*, **1834**, 6^e éd., tome 1, Crochard & Cie, Paris, p. 505-506 (Gallica).
 [10] H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur l'affinité, professées devant la Société Chimique* le 28 février et le 6 mars **1867** (Gallica).
 [11] P. Bianco, *De la pile de Volta à la conquête de l'espace*, **1998**, Université de Provence.
 [12] A. Petit, *Le concept d'ion au dix-neuvième siècle*, Thèse de doctorat de l'Université de Nantes, **2003** (www.theses.fr/2013NANT2087).
 [13] C.J. von Grotthuss, Mémoire sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique, *Annales de Chimie*, **1806**, *58*, p. 54-75 (Gallica).
 [14] J.J. Berzelius, *Traité de Chimie*, **1831**, vol. 4, Firmin Didot Frères, Paris (Gallica).
 [15] A. Dumon, L'évolution de la modélisation de l'oxydo réduction, *L'Act. Chim.*, **2019**, *443*, p. 54-59.
 [16] J.F. Daniell, W.A. Miller, Additional researches on the electrolysis of secondary compounds, *Philosophical Transaction of the Royal Society*, **1844**, *134*, p.1-20 (archives.org).
 [17] S. Arrhénius, Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1887**, *1*, p. 631-648 et trad. anglaise par H.C. Jones, **1899**, On the dissociation of substances dissolved in water (www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/wp-content/uploads/2016/03/Arrhe).
 [18] D.I. Mendeleïev, *Les Principes de la Chimie*, trad. de la 5^e édit. russe, 1^{ère} éd. française, **1895**, Tignol, Paris (Gallica).
 [19] G.N. Lewis, The atom and the molecule, *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, *38*, p. 762-786.

[20] T.M. Lowry, The uniqueness of hydrogen, *J. Soc. Chem. Ind.*, **1923**, *42*, p. 43-47 (archive.org).
 [21] W.B. Jensen, The Traité of the Third Chemical Revolution: A Tribute to "Valence and the Structure of Atoms and Molecules", <https://homepages.uc.edu/~jensenwb/unpublished-lectures/chemistry/05.%20G.%20N.%20Lewis%201'.pdf>
 [22] M.L. Huggins, The electronic structure of atoms, *J. Phys. Chem.*, **1922**, *26*, p. 601-625. Voir aussi *Science*, **1922**, *55*, p. 459-460.
 [23] W.M. Latimer, W.H. Rodebush, Polarity and ionization from the standpoint of the Lewis theory of valence, *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, *42*, p. 1419-433.
 [24] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, **1938**, Cornell University Press, Ithaca, New York (3^e éd., 1960, disponible sur www.academia.edu/26073847/Pauling_L_The_nature_of_the_chemical_bond_Cornell_Univ_1960_).
 [25] R. Mecke, W. Baumann, *Physikal Zeitung*, **1932**, *33*, p. 833 (cité par Pauling [23, p. 78]).

Alain DUMON,
 Professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

* alain.dumon@neuf.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les *Bup* de 1907 à ce jour
 en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
 avec impression papier trimestrielle



Consultation du *Bup* en ligne
 par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2015
- ◆ Pour les abonnés : 2016 → 2020



Un congrès organisé chaque année
 par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

| Espace Labo |
|---------------------------------|
| Textes statutaires et documents |
| Gestion du laboratoire... |

| Espace Collège |
|--------------------------|
| Actualités |
| Journée collège Udppc... |

| Espace Lycée |
|------------------------------|
| Programmes 2019-2021 |
| Réforme baccalauréat 2021... |

| Documents thématiques |
|--|
| Autour de la classification périodique |
| Métrologie... |

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
 Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr

Prix et distinctions

Prix Nobel de chimie 2021



© Nobel Prize.

Le prix Nobel de chimie a été attribué cette année à l'Allemand **Benjamin List**, directeur du Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Mülheim an der Ruhr), et à l'Américain **David W.C. MacMillan**, professeur à l'Université de Princeton, pour « le développement de l'organocatalyse asymétrique », un outil clé de la chimie verte.

L'organocatalyse asymétrique utilise de petites molécules organiques comme catalyseurs au lieu de catalyseurs traditionnels tels que les enzymes ou les métaux. Cette technique est particulièrement importante dans le processus de découverte de médicaments; les molécules biologiquement actives sont souvent chirales, et les organocatalyseurs permettent de fabriquer rapidement et efficacement des composés médicamenteux.

• Pour en savoir plus sur les lauréats :

www.kofo.mpg.de/20210910-chemistry-nobel-prize-for-ben-list?c=217279

<https://macmillan.princeton.edu/dave-macmillan>

Katalin Karikó, lauréate de la Grande Médaille 2021 de l'Académie des sciences



Académie des sciences, DR.

Distinction la plus prestigieuse remise par l'Académie des sciences, la Grande Médaille est attribuée tous les deux ans à un savant français ou étranger ayant contribué au développement de la science de façon décisive, tant par l'originalité de ses recherches personnelles que par leur rayonnement international.

D'origine hongroise, aujourd'hui vice-présidente senior chez BioNTech RNA Pharmaceuticals, Katalin Karikó est récompensée pour ses recherches pionnières ayant permis la mise au point des vaccins à ARN messager.

Katalin Karikó a débuté sa carrière au Centre de recherche de Szegeb (Hongrie), se spécialisant sur la biochimie des ARN messagers, et développant des tests antiviraux et viraux. Le centre manquant de financements, elle gagne alors les États-Unis en 1985 pour rejoindre le département de biochimie de l'Université de Temple à Philadelphie, avant de devenir professeur à la prestigieuse Université de Pennsylvanie.

Chemistry Europe Fellows

Chemistry Europe
FELLOWS

Call for Nominations
Open through December 3, 2021

www.chemistryviews.org/view/fellows.html

Dans les premières années, elle peine à convaincre de l'utilité de ses travaux sur l'ARN messager à des fins thérapeutiques, la communauté scientifique s'intéressant davantage aux recherches sur l'ADN et à la thérapie génique. Aux côtés de Drew Weissman, immunologiste à l'Université de Pennsylvanie, elle poursuit néanmoins ses recherches sur la réponse immunitaire induite par l'ARN messager, convaincue du potentiel vaccinal de ses travaux. Leurs travaux ont fortement contribué à la mise au point des vaccins utilisés aujourd'hui pour lutter contre l'épidémie de Covid-19 par Pfizer BioNtech et Moderna.

• Source : Académie des sciences, 28/09/2021.

Pour découvrir la vidéo de présentation de Katalin Karikó :

www.youtube.com/watch?v=4no08b1Qlko

Grand Prix 2022 de la Fondation de la Maison de la Chimie

Appel à candidatures

Créé en 1986, le Grand Prix de la Fondation est destiné à récompenser une œuvre originale concernant la chimie, au bénéfice de l'homme, de la vie, de la société ou de la nature. En 2022, son montant sera de 35 000 euros.

Conformément au règlement, les candidatures doivent être transmises par l'intermédiaire d'une société savante ou d'un organisme scientifique national ou international sans lien direct avec le candidat.

Le Grand Prix a été attribué ces dernières années à Ludwik Leibler (2012), Jean-Pierre Sauvage (2014), Vincenzo Balzani (2016), Thomas Ebbesen et Susumu Kitagawa (2018), et Guy Bertrand et Krzysztof Matyjaszewski (2020). En 2022, il sera décerné à une ou plusieurs personnes physiques, quelle qu'en soit la nationalité.

La remise du prix aura lieu à la Maison de la Chimie à Paris, lors d'une séance solennelle qui se déroulera au premier trimestre 2023. À cette occasion, le lauréat fera un exposé sur ses travaux.

Date limite de réception des candidatures : 30 avril 2022.

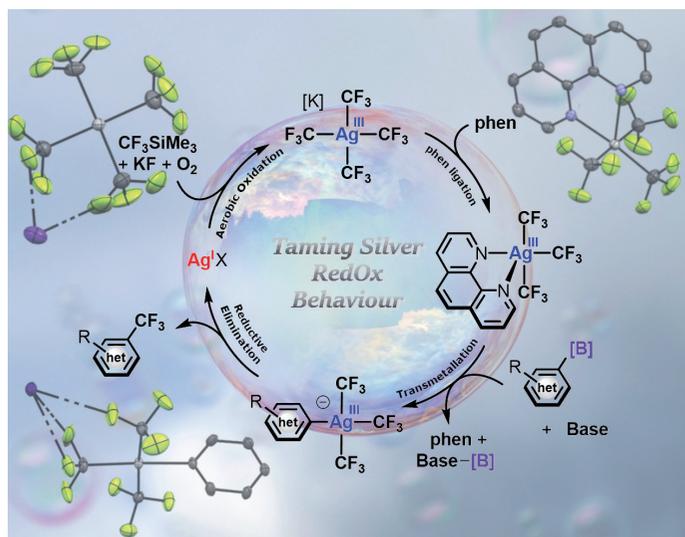
• <https://actions.maisondelachimie.com/les-prix-de-la-fondation/grand-prix-de-la-fondation>

Recherche et développement

Vers l'utilisation de nouveaux catalyseurs à base d'argent pour l'industrie pharmaceutique

Plus de 25 % des médicaments et 40 % des produits agrochimiques contiennent au moins un atome de fluor dans leur structure, principalement sous forme de groupement $-CF_3$ (trifluorométhyle). De nombreuses molécules qui contiennent un groupement trifluorométhyle sont utilisées par exemple pour traiter certains types de cancer (nilutamide, Nilandron®), la polyarthrite rhumatoïde (léflunomide, Arava®), ou en tant qu'antidépresseur (fluoxétine, Prozac®). Ces composés organofluorés aryle- CF_3 résultent de la transformation

directe de dérivés aryles borés (aryle-B(OR)₂) – précurseurs abondants, peu chers et facilement utilisables – grâce à une variante atypique de réaction dite « de couplage croisé »*. Ce type de transformation nécessite habituellement la présence d'un catalyseur à base de palladium (métal précieux et peu abondant) qui rend la production industrielle très coûteuse. Plusieurs méthodes alternatives utilisant comme catalyseurs des complexes à base de cuivre, moins coûteux, pour le couplage aryle-CF₃, ont été développées mais ne sont pas industriellement viables en raison de leur faible efficacité. D'où la proposition d'utiliser cette fois l'argent pour jouer ce rôle. En effet, malgré l'inertie chimique bien connue de ce métal, l'argent est un bon candidat car il présente, sous sa forme oxydée Ag(III), la même structure électronique que les ions Pd(II), Cu(III) et Au(III) déjà identifiés comme intermédiaires réactionnels dans d'autres réactions du même type.



© Luca Demonti.

En entourant l'argent de ligands appropriés, des scientifiques du Laboratoire Hétérochimie fondamentale et appliquée (CNRS/Université Paul Sabatier, Toulouse) ont montré sa capacité à effectuer la trifluorométhylation des dérivés aryles borés, via des intermédiaires réactionnels Ag^{III}CF₃ et aryle-Ag^{III} que l'on pensait inaccessibles chimiquement. Mieux encore, ils ont pu remplacer les oxydants forts nécessaires à la réaction, dangereux et coûteux, par de l'air, abondant et générant des sous-produits de réactions non toxiques, et ce malgré son pouvoir oxydant modéré.

Cette nouvelle chimie pourrait conduire au développement de processus catalytiques impliquant des intermédiaires Ag(III), dans des conditions douces, pour obtenir des dérivés aryle-CF₃ d'intérêt industriel.

• Source : CNRS, 12/10/2021.

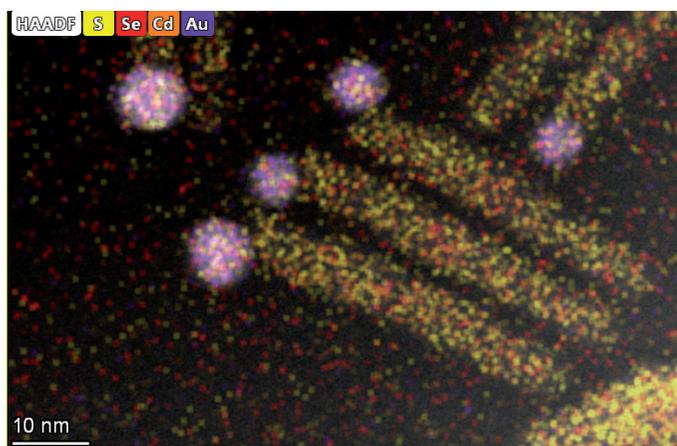
Réf. (« hot article ») : L. Demonti, N. Saffon-Merceron, N. Mézailles, N. Nebra, Cross-coupling through Ag(I)/Ag(III) redox manifold, *Chem. Eur. J.*, 2021, doi.org/10.1002/chem.202102836

*Le prix Nobel 2010 a été décerné à Akira Suzuki, Richard Heck et Ei-ichi Negishi pour leurs travaux sur les réactions de couplage croisé permettant l'obtention des aryles fonctionnalisés.

Synthèse simple de nanomatériaux hybrides métal/semi-conducteur grâce au laser focalisé

Du photovoltaïque à la photocatalyse en passant par la photodégradation, les nanomatériaux hybrides métal/semi-conducteur font partie des matériaux fonctionnels incontournables des technologies qui exploitent la lumière.

Les nanohétérodimeres métal/semi-conducteur sont des nanomatériaux hybrides qui comportent une partie semi-conductrice liée chimiquement à une partie métallique.



© Marie-Hélène Delville.

Grâce à une synergie entre les propriétés de chacun des composants, cette architecture hybride donne lieu à une forte séparation de charge induite par la lumière, qui ouvre des voies très prometteuses pour la conversion photovoltaïque, la détection de gaz, la production d'hydrogène par séparation photocatalytique directe de l'eau ou la photodégradation des contaminants organiques. Néanmoins, les méthodes de synthèse de ces nanomatériaux restent encore trop spécifiques et manquent de polyvalence.

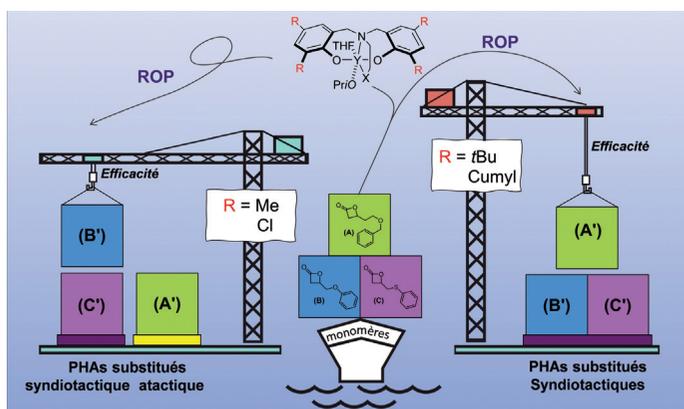
Dans ce contexte, des chercheurs de l'Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB, CNRS/Université de Bordeaux) et du Laboratoire Ondes et matière d'Aquitaine (LOMA, CNRS/Université de Bordeaux), en collaboration avec le Department of electrical and electronic engineering (Université de Shenzhen, Chine), proposent une nouvelle approche, très générale et applicable aussi bien en milieu aqueux qu'en phase organique, qui utilise la lumière très intense d'un faisceau laser focalisé. Cette approche permet la formation par photodéposition laser en solution de nanoparticules (« nanoplots ») métalliques, ici d'or, à l'extrémité de nanobâtonnets semi-conducteurs de type sulfure de cadmium avec de très bons rendements. Un modèle incluant tous les paramètres de synthèse permet même de prédire quantitativement la croissance de ces têtes ou plots métalliques sur les bâtonnets, sachant que l'optimisation de leur taille accroît significativement les rendements photocatalytiques des applications. Les chercheurs tentent à présent d'étendre cette approche à la photodéposition laser par photooxydation.

• Source : CNRS, 28/09/2021.

Réf : J. Hao, H. Liu, K. Wang, X. Wei Sun, J.-P. Delville, M.-H. Delville, Hole scavenging and electron-hole pair photoproduction rate: two mandatory key factors to control single-tip Au-CdSe/CdS nanoheterodimers, *ACS Nano*, 30 août 2021, https://doi.org/10.1021/acsnano.1c06383

Vers de nouveaux plastiques biodégradables et modulables

Les polyhydroxycanoates (PHA), polymères que l'on trouve à l'état naturel, sont produits par fermentation de sucres (sucrose, glucose...), d'amidons ou de lipides (glycérine, triglycérides) par des bactéries. Ils offrent une large gamme de propriétés thermiques, mécaniques et de (bio)dégradabilité qui dépendent essentiellement de la nature chimique des groupements latéraux de part et d'autre des chaînes qui les composent. Les PHA représentent une alternative durable aux plastiques d'origine fossile, avec notamment la commercialisation du plus commun des PHA, le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), utilisé dans l'emballage alimentaire, dans des formulations cosmétiques ou encore dans le milieu



© Rama Shakaroun.

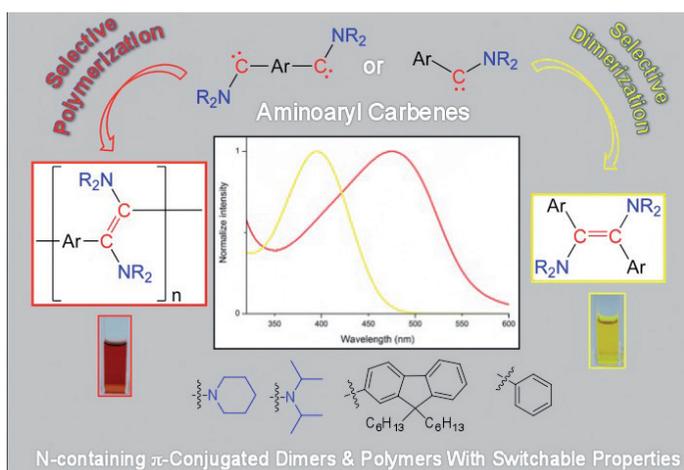
(bio)médical. La synthèse non pas naturelle mais chimique des PHA devrait permettre d'élargir encore davantage l'éventail de leurs propriétés physico-chimiques, notamment en greffant de manière contrôlée de nouveaux groupements latéraux fonctionnels différents de ceux rencontrés dans les PHA naturels.

Les chercheurs de l'Institut des sciences chimiques de Rennes (CNRS/Université de Rennes 1/ENSC Rennes/INSA Rennes) développent depuis plusieurs années de tels PHA synthétiques. Avec l'aide d'un catalyseur spécifique pour contrôler la polymérisation (amidure d'yttrium diamino- ou amino-alcoxy-bis(phénolate)), ils ont récemment produit des familles inédites de PHA appelés « syndiotactiques » (les substituants sont répartis de manière stéréorégulière, alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne). Certains des nouveaux substituants latéraux, de type CH_2ZPh ($\text{Z} = \text{O}, \text{S}, \text{CH}_2\text{OCH}_2$), que les équipes sont parvenues à greffer sur les chaînes, transforment par exemple les PHA initialement hydrophobes en polymères solubles dans l'eau, donc facilement éliminables. D'autres, biocompatibles et susceptibles de fixer des molécules d'intérêt biologique, devraient faciliter leur transport dans des milieux vivants.

• Source : CNRS, 14/09/2021.

Réf. (« hot article ») : R.M. Shakaroun, H. Li, P. Jehan, M. Blot, A. Alaaeddine, J.-F. Carpentier, S.M. Guillaume, Stereoselective ring-opening polymerization of functional β -lactones: influence of the exocyclic side-group, *Polym. Chem.*, **2021**, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/py/d1py00669j>

Les carbènes : de nouvelles briques pour la synthèse de polymères semi-conducteurs



© Joan Vignolle.

Les carbènes sont des espèces chimiques à base de carbone possédant seulement six électrons de valence, ce qui les rend très instables et donc ultra réactifs. Pour cette raison,

Rectificatif

Dans l'article consacré à l'histoire de Nermag (voir *L'Act. Chim.* n° 465), la légende de la figure 5 (p. 44) est rectifiée comme suit : « Le professeur John B. Fenn devant son Nermag R 30-10 à la Virginia Commonwealth University (VCU, Richmond, E.-U.) ».

ils ont longtemps été considérés comme des intermédiaires réactionnels fugaces, curiosités de laboratoires faisant uniquement l'objet d'études très fondamentales. Depuis que les équipes de Guy Bertrand en France et Anthony Arduengo aux États-Unis ont réussi à isoler les premiers carbènes stables, ces espèces ont connu des développements considérables. Elles sont en particulier devenues incontournables en chimie de synthèse, précisément en raison de leur réactivité singulière. Les carbènes se comportent aussi comme des catalyseurs organiques à part entière, aussi bien en synthèse moléculaire qu'en chimie des polymères.

Sans protection spécifique, un (amino)-carbène réagit avec lui-même pour former un dimère appelé (amino)-alcène. Si cette réaction est problématique pour isoler le carbène, elle constitue un moyen efficace pour lier facilement des entités carbéniques entre elles. Partant de cette idée, des scientifiques du Laboratoire de chimie des polymères organiques (LCPO, CNRS/Université de Bordeaux/ENSCP), de l'Institut des sciences moléculaires (ISM, CNRS/Université de Bordeaux/Bordeaux INP) et de l'Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux (IPREM, CNRS/Université de Pau et des Pays de l'Adour) sont parvenus à préparer de nouveaux polymères (de type amino-poly(paraphénylène vinylène) (N-PPV) où chaque double liaison est liée à deux groupements amino) par polymérisation dimérisante à partir de carbènes fonctionnalisés appelés bis-amino(aryl) carbènes. Impossibles à obtenir par des méthodes classiques, ces polymères présentent des propriétés opto-électroniques remarquables qu'il est possible de moduler par de simples modifications (protonation) des groupements amino.

Ce travail ouvre la voie à une utilisation plus large des carbènes dans le domaine des matériaux polymères qui permet d'envisager de nombreuses perspectives pour accéder simplement à des matériaux fonctionnels dont les propriétés peuvent être finement ajustées.

• Source : CNRS, 28/09/2021.

Réf. : Q. Sobczak, A. Kunche, D. Magis, D. Sosa Carrizo, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, E. Cloutet, C. Brochon, Y. Landais, D. Taton, J. Vignolle, Direct and selective access to amino-poly (phenylene vinylene)s with switchable properties by dimerizing polymerization of aminoaryl carbenes, *Nature Communications*, **2021**, www.nature.com/articles/s41467-021-24274-7

Industrie

Signature de l'avenant au contrat de filière « Chimie et matériaux »

Cette actualisation du contrat signé en 2018, qui s'inscrit dans la dynamique du Plan France Relance, vise à répondre aux enjeux actuels et futurs de la filière qui regroupe les industries de la chimie, du papier-carton, de la plasturgie et du caoutchouc. Parmi les enjeux prioritaires figurent la transition écologique (chimie de formulation, développement du recyclage chimique des plastiques, développement des plastiques recyclés aptes au contact alimentaire), le renforcement de la compétitivité et de la souveraineté de l'industrie chimique

(chimie biosourcée, biotechnologies, production de principes actifs et intermédiaires pharmaceutiques, renforcement des plateformes industrielles).

Cet avenant capitalise sur les actions déjà engagées dans France Relance, dont la baisse de la fiscalité des entreprises ou l'appui à la décarbonation de l'industrie (1,2 milliard d'euros). À ce jour, les dispositifs de soutien à l'investissement ont permis de sélectionner 340 projets (58 % de PME) dans les secteurs de la chimie, du papier/carton et de la plasturgie, pour un total de 2,7 milliards d'euros d'investissements et une aide publique de 432 millions d'euros.

Le Gouvernement dévoilera prochainement sa stratégie pour accélérer le développement des filières « Produits biosourcés et biotechnologies industrielles – Carburants durables » à travers le 4^e Programme d'investissements d'avenir. Sur les 135 projets de la branche chimie lauréats des dispositifs de soutien du plan, vingt-six relèvent de la chimie biosourcée et des biotechnologies, représentant 404 M€ d'investissements et 48 M€ d'aides.

• Source : France Chimie, Ministère de la Transition écologique, Ministère de l'Économie, des Finances et de la Relance, 08/10/2021.

« OK Compost Home » pour Carbiolice



© Carbiolice

Carbiolice a mis au point un additif enzymatique, appelé Evanesto®, qui permet de rendre compostable le PLA (acide polylactique) en conditions domestiques. Après les emballages plastiques souples (films alimentaires, opercules...), c'est au tour des emballages plastiques rigides contenant 70 % de PLA et l'additif Evanesto® d'obtenir la certification « OK compost Home » par le groupe TÜV AUSTRIA. En intégrant 5 % de cet additif, les pots de yaourts, barquettes, gobelets, pots horticoles... pourront désormais se biodégrader intégralement dans un composteur domestique en 255 jours, sans résidu ni toxicité, même à température ambiante.

Cette innovation, outil supplémentaire dans la stratégie d'éco-conception des emballages plastiques, permet d'envisager une fin de vie respectueuse des emballages au sein de l'ensemble des filières de compostage. Reconnue début 2021 comme l'une des mille solutions pour changer le monde par la Fondation Solar Impulse, elle a été labellisée Greentech Innovation par le Ministère de la Transition écologique.

• Source : Carbiolice, 02/09/2021.

Solvay annonce une solution pour recycler le PVDC

Les chercheurs de Solvay ont développé un nouveau procédé qui pourrait révolutionner l'avenir du recyclage des emballages alimentaires en PVDC (polychlorure de vinylidène). Basée sur le recyclage de déchets industriels de films d'emballage alimentaire bi-orienté contenant de l'Ixan® PVDC*, la technologie permet d'obtenir un PVDC recyclé dont la qualité répond aux exigences imposées à ce type de matériau. Ceci constitue un important pas en avant vers une plus grande durabilité et circularité des emballages et permet d'envisager d'autres possibilités comme le recyclage

Des rendements de synthèse plus élevés, des temps de réaction plus courts !

Développez vos synthèses organiques ou peptidiques avec de nouveaux outils !



Discover 2.0
Réacteur sous micro-ondes focalisées



MultiPep 1
Synthétiseur de peptides en parallèle automatisé



Liberty Blue
Synthétiseur de peptides par micro-onde automatisé

Nous créons des solutions innovantes permettant de répondre à de nombreux défis scientifiques. Nos matériels sont utilisés dans le monde entier, pour améliorer les processus de différentes analyses chimiques, contrôler la qualité des productions industrielles et accélérer la synthèse chimique au sens large qui conduira aux médicaments de demain.

Depuis 1978, de nombreuses entreprises profitent de nos technologies plus rapides, plus sûres et plus efficaces.



CEM
Tél. : +33 (0)1 69 35 57 80
info.fr@cem.com
www.cem.com

des emballages de post-consommation contenant du PVDC. Cette étape initiale et capitale étant franchie, le groupe encourage d'autres acteurs de la filière plastique à travailler ensemble pour faire du recyclage du PVDC une réalité. Il est en particulier nécessaire de mettre en place des infrastructures permettant de collecter et de trier les emballages contenant ce polymère.

• Source : Solvay, 28/09/2021.

*Ixan® : marque déposée de Solvay.

Une chaire industrielle pour recycler des polymères aromatiques

PLASTILOOP2.0, la nouvelle chaire interdisciplinaire lancée à Centrale Lille, mobilise l'excellence scientifique de quatre laboratoires de recherche (UCCS, BioEcoAgro, CRISAL et E2P2L) et de l'industriel Solvay. Combinée à la plateforme de criblage catalytique haut débit REALCAT, elle va explorer de nouvelles technologies de recyclage de polymères aromatiques – composés utilisés pour créer des matières plastiques hautes performances utilisées dans des secteurs comme l'aéronautique ou l'automobile –, dans le cadre d'applications industrielles répondant aux principes de l'économie circulaire, en exploitant les technologies numériques (data mining, IA, modélisation).

Dotée d'un budget de 1,8 million d'euros, PLASTILOOP2.0 est lauréate du programme « Chaires industrielles » dédié à la recherche partenariale de l'ANR. Du fait de ses retombées environnementales et sociales positives, la chaire s'inscrit dans

le programme « Solvay One Planet », visant à protéger le climat et à préserver les ressources de la planète.

• Source : Centrale Lille, 06/09/2021.

Du côté des producteurs européens de matières plastiques

PlasticsEurope, l'association paneuropéenne des fabricants de matières plastiques, soutient l'objectif de réduction des emballages superflus et des déchets d'emballages. Les producteurs européens sont favorables à la proposition de la Commission européenne d'incorporer 30 % de matière recyclée¹ dans les emballages d'ici à 2030, une mesure qui vise à accélérer la transition vers une économie circulaire et confirme le soutien de l'industrie au Pacte Vert européen.

Pour PlasticsEurope, la montée en puissance du recyclage chimique est cruciale pour atteindre une telle obligation. Ses membres prévoient d'investir en Europe dans le déploiement de cette technologie 2,6 milliards d'euros d'ici 2025 et 7,2 milliards d'ici 2030.

• Source : PlasticsEurope, 09/09/2021.

¹Selon la définition du recyclage de la Directive Déchets et déchets d'emballage, article 3(7).

Des textiles du futur pour les pneumatiques des véhicules électriques



© Otego.

Dans le contexte de l'arrivée massive des véhicules électriques, dont le pneu est un enjeu clé – ces véhicules sont 25 à 30 % plus lourds du fait de leurs batteries –, **OTEGO***, PME de la région

lyonnaise, leader mondial des textiles techniques, a mis au point un textile innovant pour faire face aux contraintes de poids et de frottements. Utilisés par les plus grands fabricants de pneumatiques mondiaux, les intercalaires OTEGO permettent d'optimiser la transformation du caoutchouc dans les différents processus comme le calandrage, l'extrusion ou l'assemblage du pneu. Ils permettent également de limiter fortement les pertes de gommages, tout en améliorant les performances en termes d'empreinte carbone.

• Source : OTEGO, 02/09/2021.

*Si 100 % de sa production est 100 % made in France, 90 % de son chiffre d'affaires est réalisé à l'export (dont la moitié hors d'Europe), avec 3 000 clients dans 110 pays. OTEGO emploie 80 salariés et dispose de bureaux à Chicago (États-Unis), Buenos Aires (Argentine), Pune (Inde), Taipei (Taiwan) et Shanghai (Chine). Signataire de la Charte Mondiale « Responsible Care », OTEGO vient d'obtenir le label « Ecovadis Sustainability Rating Gold ».

Pollutec Innovation Awards 2021

Créés en 2016, les Pollutec Innovation Awards co-organisés avec le PEXE*, anciennement nommés « Vitrine de l'Innovation », récompensent les innovations d'entreprises éco-innovantes françaises et internationales.

Les trois lauréats 2021 ont été dévoilés en octobre dernier lors du Salon Pollutec (le salon des solutions environnementales et énergétiques) : **WeeeCycling**, pour la mise au point d'un procédé permettant de produire du cuivre de haute pureté issu à 100 % des déchets d'une usine ; le cuivre ainsi produit est directement ré-injectable dans les process de cette même usine, créant de fait un circuit fermé « vertueux » ; **Cycl-add**, qui produit en réponse à la problématique de la

recyclabilité des plastiques usagés de nouvelles matières plastiques recyclées par renforcement de leurs propriétés et stabilisation ; **Circular Materials SRL**, pour le développement d'un procédé capable de récupérer les métaux lourds dans l'eau en couplant synthèse hydrothermale continue (CHFS) et eau supercritique ; cette technologie devrait être étendue aux procédés hydro-métallurgiques comme le recyclage des batteries.

Coup de cœur du jury à **Sakowin**, pour son procédé innovant permettant de produire de l'hydrogène sans émission de CO₂ et à un coût compétitif ; le système produit de l'hydrogène gazeux et du carbone solide valorisable.

• Source : Pollutec, 13/10/2021.

*Association des clusters, pôles de compétitivité et associations professionnelles des secteurs de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie.

Trophées INPI 2021

Créés en 1991, les Trophées INPI célèbrent cette année leur 30^e anniversaire. À l'occasion de cette édition et afin de mieux correspondre aux enjeux économiques actuels, les Trophées récompenseront cette année des PME et startups dans chacune des catégories suivantes : Export, Industrie, Innovation responsable, Recherche partenariale et Start-up. Parmi les finalistes en course, figurent : **Demeta**¹ (chimie verte, matériaux et molécules hautes performances) ; **Lactips**² (production de plastiques biosourcés et biodégradables) ; et **SON**³, (« Synthesis of Nanohybrids », production de nanoparticules innovantes).

Rendez-vous le 25 novembre pour découvrir les lauréats.

• Source : INPI, 07/10/2021.

www.inpi.fr/fr/innovation-la-galerie/trophees

¹Voir *L'Act. Chim.*, 2019, 438-439, p. 44 ; ²voir *L'Act. Chim.*, 2019, 438-439, p. 62 ; ³voir p. 5.

Enseignement et formation

MOOC « MOMENTOM »

(MOlecules and Materials for the ENergy of TOMorrow)

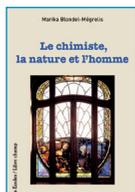
Ce cours en ligne, constitué de cinq séquences, a pour objectif de faire découvrir les avancées technologiques et de recherche pour la production et le stockage de l'énergie de demain.

La première séquence vise à présenter les conditions d'un déploiement de l'hydrogène vert dans le contexte de la transition énergétique actuelle. L'accent sera porté sur les leviers et les obstacles potentiels de ce déploiement à l'échelle de l'économie et par référence au secteur du transport terrestre. La deuxième présentera quelques matériaux disruptifs et différents systèmes multifonctionnels pour la conversion durable de l'énergie. Dans la troisième seront décrites les technologies de production d'hydrogène, incluant les procédés conventionnels et par électrolyse et photo-électrolyse de l'eau. La quatrième sera consacrée au stockage de l'hydrogène et aux applications énergétiques. Enfin la cinquième présentera les systèmes de conversion électrochimique de l'énergie, en particulier les batteries du futur et les supercondensateurs.

Ce MOOC a été conçu pour les étudiants de niveau licence et master, les techniciens et les ingénieurs, ainsi que pour les personnes intéressées par les applications énergétiques. Quelques notions de base en science des matériaux sont requises.

Inscription jusqu'au 10 décembre 2021.

• www.fun-mooc.fr/fr/cours/molecules-and-materials-energy-tomorrow-momentom



Le chimiste, la nature et l'homme

M. Blondel-Mégrelis

242 p., 24,50 €

L'Harmattan, 2021

À l'heure où les plus hautes autorités politiques arguent de construire un « nouveau monde », à effectuer la « transition énergétique », en résumant de « faire le bien », ce livre montre que cette révolution « cause des dommages de nature voisine et d'échelle encore supérieure aux dégâts que causa la première révolution industrielle. La transition réduit les émissions de CO₂ mais remplace un problème planétaire grave par d'autres catastrophes... Transition énergétique et mutation des technologies de l'information sont dévoreuses de ressources non renouvelables. »

Pour arriver à ces conclusions, l'auteur remonte à la démarche de deux chimistes précurseurs de la notion de développement soutenable, le Français Jean-Baptiste Boussingault (1801-1887), ingénieur des Mines de Saint-Etienne, collaborateur de Simon Bolivar pour les mines d'or de Colombie et de Jean-Baptiste Dumas, mais surtout chimiste, botaniste et agronome, premier professeur à la chaire d'économie rurale du Conservatoire national des arts et métiers, intéressé à l'étude des qualités nutritives des produits agricoles, et l'Allemand Justus von Liebig (1803-1875), élève de Gay-Lussac, de Thénard, disciple de Berzelius, dont le titre de la thèse « Qu'apporte la chimie minérale

à la chimie des plantes » résume son attrait pour la chimie alimentaire et l'agriculture. Leur objectif est de bien nourrir de façon économe, de respecter les sols, d'avoir une vision sur des temps longs, de ne pas recourir à la « culture de rapine : il faut restituer au sol, en nature et quantité les éléments qui lui ont été prélevés ».

Le livre essaie tout d'abord d'appréhender « D'où vient l'image négative du chimiste qui avec ses produits sataniques, détériore la nature, en tue ses habitants? », après avoir montré l'ambivalence des substances chimiques (poison et médicament, depuis Hypocrate puis Paracelse, on sait que « la dose c'est le poison ») et l'ignorance (ou l'hypocrisie) de la séparation entre « chimique » (à comprendre comme synthétique, minéral d'abord) et « naturel » (l'anglais est plus précis puisque « bio » se dit « organic »). Beaucoup de composés dits naturels dans la « vulgate écologiste » sont le produit de traitements chimiques (exemple du bicarbonate!) et les traitements prônés par l'agriculture biologique conduisent – comme les autres – à une pollution des sols, comme le démontre l'usage de la bouillie bordelaise (cuivre, carte à l'appui), ou à la dissémination de molécules toxiques (l'azadirachtine de l'huile de Neem). Pour de simples raisons économiques, un produit n'est employé que si son action à la dose utilisée est effective !

L'agriculture et la nature sont le principal lieu d'affrontements entre les tenants du « naturel » et du « chimique ». Il est loin le début du XX^e siècle où la Troisième République recevait au Panthéon Marcellin Berthelot en tant que chimiste, et sa femme – il faudra quatre-vingt-dix ans de plus pour qu'une autre femme,

Marie Curie, double prix Nobel, y entre, avec son mari Pierre, aussi prix Nobel.

L'auteur part des faits : « C'est du CO₂ de l'atmosphère que les plantes tirent le carbone, mais elles tirent leur nourriture du règne minéral » et rendent l'ensemble par décomposition, pourriture; mais bien que l'air soit majoritairement de l'azote, c'est de la terre qu'elles le prennent. « Contrairement à l'air (gaz), le sol n'a pas une capacité de renouvellement rapide », soulignaient Boussingault et Liebig au XIX^e siècle. Liebig préconise le juste dosage ; c'est déjà l'agriculture raisonnée, et non intensive. Liebig cite le paysan chinois qui vend à la ville ses produits et en rapporte les déjections des citadins, mais questionne chimiquement la qualité du « fumier » rapporté. Boussingault, avec l'appui de Napoléon III, fonde le champ d'expériences de Vincennes et écrit le manuel *L'Ecole des Engrais chimiques*.

Un chapitre est consacré à l'agriculteur de Charente Paul François qui, après usage intensif sans précautions de fertilisants, est malade du solvant (le monochlorobenzène) de l'herbicide Lasso® dont le principe actif est un chloroacétamide.

Le livre souligne le manque de rigueur scientifique et factuelle de notre société à comprendre les « grands » accidents chimiques: Seveso (Italie, 1976) et la dioxine chlorée – en fait une seule victime identifiée (et indirecte), le directeur assassiné par les Brigades rouges, mais 70 000 bêtes abattues – ; les fûts contenant les résidus de Seveso disparaissent à la frontière italienne pour ré-apparaître partiellement/momentanément à Anguilcourt-le-Sart puis au Creusot et leur destination finale reste toujours mal établie (Bâle, RDA, Somalie?); AZF (Toulouse, 2001) et le nitrate

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° 1037 (octobre 2021)

- Prévoir l'évolution spontanée d'un système chimique en terminale générale spécialité physique-chimie. Partie 2 : pistes et recommandations, par J.-B. Rota.
- L'absorbance : comment rendre sa compréhension plus lumineuse aux yeux des apprenant-es, par J. Piard et J. Randon.
- Le prix Pierre Potier des lycéens, qu'est-ce que c'est ?, par la Rédaction.

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

d'ammonium (31 morts, plus de 2 500 blessés), où après trois procès contradictoires, des événements mal documentés, la seule certitude est que les rapports des « experts » judiciaires étaient contraires à l'état de l'art de la chimie, avec des confusions de produits, etc. – l'auteur cite Guy Ourisson : « les passages du rapport d'expert judiciaire lui auraient valu d'être collé aux examens » – ; Bhopal (Inde, 1984) et le méthylisocyanide (323 morts, 260 000 blessés), l'explosion provoquée par des réparations hasardeuses et répétées de fuites et de nettoyages; Flixborough (Royume-Uni, 1974) et le cyclohexane (28 morts), dû là aussi à des fuites et de mauvaises réparations. Il analyse aussi le naufrage de l'Erika (30 000 tonnes de fioul lourd), l'Amoco Cadiz (200 000 tonnes de pétrole), où la vétusté des navires est la cause première.

Un chapitre important est consacré aux déchets, avec l'image des abords de villes du Maghreb couverts de sacs plastiques, mais aussi les contributions des chimistes au recyclage et à la valorisation : ainsi au XIX^e siècle, c'est la recherche de la valorisation des goudrons résidus de l'éclairage urbain au gaz qui conduit aux colorants (mauve, fuchsine, alizarine); au XX^e, le recyclage du polyéthylène téréphtalate (PET) est quasi total. Qu'en est-il du CO₂ ? Les voies testées sont analysées.

De nombreux exemples où la « chimie » créent des produits irremplaçables sont présentés : les fibres textiles (les fibres dites « naturelles » sont toujours traitées chimiquement), les textiles

autonettoyants, perlants, les fibres à usages mécaniques. L'analyse chimique traque les fraudes (miel et sucres, chaptalisation des vins...). L'exemple de l'ajout de mélanine en Chine pour tromper l'analyse qui teste la qualité des laits en mesurant leur taux d'azote montre qu'une analyse trop simple ne peut détecter la fraude. La chimie de synthèse préserve la nature avec les exemples bien connus des lecteurs de *L'Actualité Chimique* de l'innovation de Pierre Potier d'extraire le Taxotère®, un précurseur du Taxol® (anticancéreux obtenu par l'abattage des ifs du Pacifique, arbres à croissance lente), des feuilles récoltées suivi d'une étape de synthèse organique, retrouvant la démarche faite avec l'arbre à fièvre (la quinine).

Un chapitre important est consacré à la catalyse et aux savants français du domaine (Sabatier, Grignard, mais aussi Yves Chauvin (Nobel 2005), à la photocatalyse à base de TiO₂, à l'écocatalyse, à la catalyse enzymatique, et en particulier aux synthèses d'énantiomères comme seule la nature savait le faire pendant longtemps (un énantiomère de la thalidomide empêche les nausées des femmes enceintes, mais l'autre forme induit des malformations fœtales).

Le livre se termine avec les interrogations initiales et l'éthique nécessaire. La nature est-elle l'innocente victime livrée à la chimie ? Entre les produits que fabrique le chimiste – et la nature –, il y a l'homme qui les emploie : il peut refuser, accepter, mais doit doser suivant Hippocrate. Revenant au CO₂ et à l'azote (N₂), bases de la vie, molécules

simples mais très stables, l'auteur questionne : « Et si, au lieu de lire l'excès de CO₂ comme le mal premier à combattre, on le comprenait comme une signature [...] », comme le résultat de mauvais choix (sans tenir compte que la contribution relative naturelle/anthropique reste débattue). Par exemple, la construction d'éoliennes nécessite pour la même production quinze fois plus de béton, quatre-vingt-dix fois plus d'aluminium, cinquante fois plus de cuivre, de fer que les installations qu'elles remplacent (de façon intermittente !), sans compter que les pales, faites de produits toxiques, relâchent ces produits et que l'exploitation des terres rares (mines) et leur raffinage (effluents) dégrade l'environnement. Même problématique pour les piles/batteries et le lithium. Pollution contre pollution ! Quel est le gain ?

Débarrasser les concepts de leur charge idéologique, redécouvrir et préserver la nature, les forêts, les arbres, les paysages, la durée, les diversités... Quelques remarques iconoclastes de l'auteur : la diabolisation du CO₂ a commencé lorsque le pic des réserves pétrolières a été en vue ; l'attention sur les métaux nécessaires aux véhicules électriques, aux éoliennes et au photovoltaïque commence juste à poindre. Faut-il que le désastre pointe son nez pour agir ? Il semble que oui : la première loi favorisant le reboisement en France succéda aux inondations catastrophiques du Mont Aigoual en 1861. À quand la prise de conscience pour les catastrophes engendrées par la transition énergétique ?

Philippe Colombar



À paraître dans la collection « Chimie et ... »

Chimie et énergies nouvelles

M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coords.)

Il y a seulement quelques années, les énergies fossiles (charbon pétrole) étaient reines et le nucléaire les complétait par des technologies d'avenir. Tout a changé aujourd'hui : le pétrole s'épuise et disparaît, des accidents rares mais terribles discréditent le nucléaire. Alors même que la vie, quotidienne comme économique, repose de plus en plus sur l'électricité ! Et voilà que l'obsession du changement climatique entre en jeu et vient disqualifier notre source privilégiée, le pétrole, puisque les émissions de gaz carbonique dues à la combustion sont principalement dénoncées ! Ce qui était une préoccupation pour les spécialistes au début du siècle mobilise maintenant tout le monde.

Les auteurs de cet ouvrage montrent comment les scientifiques et les ingénieurs modifient les procédés connus pour limiter les émissions de CO₂ et en inventent d'autres. Ils montrent aussi comment se passer de combustibles fossiles, en utilisant l'énergie du vent (les éoliennes) ou celle du solaire (les cellules photovoltaïques), ou encore pour développer des procédés à base de plantes, mieux sécuriser le nucléaire, voire, pour le grand avenir, utiliser la fusion des atomes – le procédé du soleil !

Dans les journaux ou les livres, ces thèmes sont souvent abordés, vu leur importance critique, mais rarement le sont-ils de la façon concrète qu'ont adoptée les auteurs de ce livre. Ici on ne vend pas du rêve, mais on incite au concret : tout (ou beaucoup) est possible, mais rien n'est ni simple ni garanti, il n'y a pas de « tout tout de suite » possible. Le chemin vers les nouvelles énergies comportera des étapes... des déceptions passagères, des espoirs, des choix et des mobilisations avant des succès et des améliorations. Les meilleurs spécialistes des laboratoires et des industries nous transmettent dans ce volume ce qu'il faut savoir pour aborder cette ère techniquement révolutionnaire !

À commander en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

Agenda

15-19 novembre 2021

GFP 2021

50 ans du Groupe français des polymères

Lyon & webconférence

Voir n° 466, p. 61

<http://gfp2021.univ-lyon1.fr>

15-19 novembre 2021

Journées de la division Chimie du solide

Visioconférence

Voir n° 466, p. 62

<https://dcs-2021.sciencesconf.org>

16 novembre 2021

Valorisation et recyclage des plastiques

Romainville

<https://asso.adebiotech.org/valorisation-et-recyclage-des-plastiques>

16-17 novembre 2021

Catalysis, Science and Technology 10th Anniversary symposium

Virtual symposium

www.rsc.org/events/detail/47845

16-17 novembre 2021

XXI^e Journées Cathala-Letort

L'ingénierie circulaire

Paris

www.weezevent.com/xxiemes-journees-cathala-letort-ingenierie-circulaire

17-18 novembre 2021

Rendez-vous Carnot

La R & D pour les entreprises

Lyon

www.rdv-carnot.com

22-23 novembre 2021

SP2P'21

Journées de la subdivision Photochimie, photophysique, photosciences

Rennes

Voir p. 52.

<https://divchimiephysique.wixsite.com/sitedcp/subdivision-photochimie-photophysiq>



22-26 novembre 2021

ChemBio 2021

Méthodes et concepts en chémobiologie

Le Touquet

Voir n° 466, p. 62

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

29 novembre-1^{er} décembre 2021

20^e Journées de formulation

Compiègne

Voir n° 466, p. 62

<https://jf2021.utc.fr>

29 novembre-2 décembre 2021

ElecMol

10th International conference on molecular electronics

Lyon

Voir n° 466, p. 62

<https://elec20.sciencesconf.org>

1^{er} décembre 2021

Journée d'automne de la division Chimie organique

Paris

Voir p. 52.

<https://dco-automne2021.sciencesconf.org>

9-10 décembre 2021

JTMS 2021

Journées « Théorie, modélisation et simulation »

Rennes

Voir p. 52.

<https://jtms2021.sciencesconf.org>

9-10 décembre 2021

On the hunt for next generation antimicrobial agents

Virtual symposium from Lille

www.sct-asso.fr/fall_one_day_symposium.html

14 décembre 2021

Journée scientifique en hommage à Christian Ducauze

Paris

icmg@agroparistech.fr



20 janvier 2022

Rencontres Jeunes chimistes et chimie durable

Webinaire

www.eventbrite.com/e/rencontre-entreprises-engagees-pour-une-chimie-durable-tickets-193137608787

20-22 janvier 2022

French Swiss photochemistry symposium

Grenoble

<https://forms.gle/qtmMQtta9358fgUv6>

25-28 janvier 2022

JIREC 2022

Journées Innovation et recherche dans l'enseignement de la chimie

Toulouse

<https://new.societechimiquedefrance.fr/divisions/enseignement-formation/jirec-2022-a-toulouse>

3-4 février 2022

JCC 2022

Journées de chimie de coordination

Villeneuve d'Ascq

www.sciencesconf.org/browse/conference/?confid=11550

11-12 février 2022

Village de la chimie

Paris

www.villagedelachimie.org

16-18 février 2022

YRFM 2022

29th Young research fellows meeting

Nantes

www.sct-asso.fr/yrfm.html

14-18 mars 2022

2nd Catalysis energy chemistry (CatEnerChem) winter school

Aussois

<https://catenerchem.cpe.fr>

24 mars 2022

4th Forum plastic recyclates

Virtual event

www.kunststoffrezyklate.de/en.html

En raison des mesures sanitaires liées au Covid-19, certaines manifestations peuvent être annulées, modifiées et/ou reportées. Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique Évènements.

actualités de la SCF

En direct du Bureau

Des liens renforcés avec la FGL

La SCF a engagé début 2021 une évolution de sa politique d'adhésion à l'attention des générations futures, en rupture avec ses pratiques traditionnelles. Ainsi, tout lycéen ou étudiant jusqu'à bac + 5 inclus, peut dorénavant gratuitement adhérer ou renouveler son inscription à la SCF. Celle-ci est en outre assortie d'un abonnement gratuit à *L'Actualité Chimique* en version électronique. Cette nouvelle politique de gratuité concerne donc la majeure partie des étudiants en cycle d'ingénieur.

Pour favoriser les échanges, les écoles pourront accueillir les sections régionales de la SCF pour présenter notre association et permettre aux élèves-ingénieurs d'enrichir leur connaissance des métiers de la recherche et de l'enseignement en chimie. Par ailleurs, des contacts entre les réseaux Jeunes des sections régionales et le Bureau des élèves de certaines écoles pourraient s'établir afin de mener des actions communes.

En phase avec la mise en place en 2021 d'un nouveau site web et d'une nouvelle lettre d'information de la SCF, il est convenu que les responsables communications de la SCF et de la FGL prennent contact pour échanger et éventuellement diffuser des informations sur les sites et newsletters respectives.

D'autres actions pourront porter sur un renforcement des espaces d'échanges, permettant de partager et de se saisir des opportunités de développement. Ainsi, la SCF pourrait participer aux assemblées générales de la FGL et la FGL pourrait être invitée par la SCF sur les sujets la concernant.

La SCF pourrait participer de manière plus fréquente et plus soutenue aux colloques de la FGL, et en attribuant par exemple un prix SCF à une startup. Réciproquement, la FGL pourrait participer à diverses manifestations de la SCF, dont son grand congrès national qui a lieu tous les trois ans (prévu à Nantes en 2021, celui-ci a été reporté en 2023). À cette occasion, un concours national sur le thème « Chimie et Lumière » avait été ouvert et proposé aux étudiants, dont ceux de la FGL. Il sera reconduit en 2023 et permettra ainsi aux étudiants de la FGL qui le souhaitent, d'y participer en « montant » un projet innovant.

Prix des divisions

Chimie de coordination

Prix de thèse 2021

Appel à candidatures

Le candidat doit être membre de la SCF, avoir la division Chimie de coordination comme division principale, et avoir soutenu sa thèse au cours de l'année 2021.

Le dossier de candidature devra être constitué d'un CV, avec entre autres la liste des publications et communications aux colloques ; du manuscrit de thèse (fichier téléchargeable à partir d'un site de données) ; d'un résumé détaillé de la thèse (3 p. max.) ; d'une copie des rapports avant soutenance et du procès-verbal de soutenance ; d'une lettre de soutien motivée

du/des directeur(s) de thèse ; d'une copie de la carte d'adhérent à la SCF en cours de validité.

Il devra être adressé en un seul envoi, par courrier électronique (fichiers attachés en format doc ou pdf) à Anna Proust*.

Date limite d'envoi des candidatures : 28 décembre 2021.

*anna.proust@sorbonne-universite.fr

Manifestations

22-23 novembre 2021

SP2P'21

Rennes

Les Journées annuelles de la subdivision Photochimie, photophysique, photosciences (SP2P) sont une occasion unique de réunir la communauté du domaine pour présenter des résultats et débattre de sujets d'actualité importants pour la vie de la subdivision.

Les conférenciers invités seront annoncés prochainement.

• <https://divchimiephysique.wixsite.com/sitedcp/subdivision-photochimie-photophysiq>

1^{er} décembre 2021

Journée d'automne de la division Chimie organique

Paris

La journée se déroulera sur le campus des Cordeliers de Sorbonne Université (amphi Pasquier) et sera également accessible en visioconférence.

Au programme : un conférencier invité, Christof Sparr (Université de Bâle), quatre lauréats des prix de la DCO 2020 (Jeanne Crassous, Julie Oble, Julien Leclaire, Yannick Geiger – voir *L'Act. Chim.* 452, p. 46-49), trois lauréats des prix 2021 (Sophie Feuillastre, Charlotte Lorton, Davide Audisio – voir *L'Act. Chim.* 466, p. 59-60), et quatre communications orales de jeunes chercheurs.

• <https://dco-automne2021.sciencesconf.org>

9-10 décembre 2021

JTMS 2021

Journées « Théorie, modélisation et simulation »

Rennes

Co-organisées par la subdivision « Modélisation et simulation » (division Chimie physique) et le Réseau français de chimie théorique, les journées auront lieu à l'Institut des sciences chimiques de Rennes. Ces rencontres sont l'occasion de favoriser synergies et collaborations et d'offrir aux jeunes chercheurs des différents laboratoires français l'opportunité de présenter leurs travaux, de se familiariser avec le paysage scientifique qui les entoure, et d'identifier les opportunités de partage de connaissances et de savoir-faire.

Au programme, les conférences plénières de Nathalie Guihery (LCPQ, Université Toulouse III - Paul Sabatier), Jérôme Hénin (IBPC, CNRS), Thomas Niehaus (ILM, Université Claude Bernard Lyon 1) et Aurélie Perrier (i-CLeHS, CNRS/Chimie ParisTech).

• <https://jtms2021.sciencesconf.org/>

Témoignages de chimistes chez TPF Industrie pour l'isolation des bâtiments



Fondée en 2020, TPF Industrie, filiale de l'entreprise familiale Mirbat* (Méditerranée Isolation Ravale Bâtiment), est le premier développeur et fabricant français de gammes de polyols destinés à la fabrication de polyuréthanes pour l'isolation haute qualité des bâtiments. Des acteurs, dont des chimistes, décrivent leurs rôles dans la chaîne de production, de la recherche et développement à la certification, puis la commercialisation. L'entreprise, en pleine croissance, s'oriente vers des procédés de plus en plus durables et respectueux de l'environnement.

• https://youtu.be/_hvUlokjh1

*www.tpf-industrie.fr ; www.groupemirbat.fr

Retrouvez l'ensemble des vidéos sur la chaîne YouTube de la SCF : www.youtube.com/user/SocChimFrance

Retour sur la Cérémonie de remise des Prix de la SCF à Clermont-Ferrand

Les 5-6 octobre derniers ont été remis les Grands Prix et Prix binationaux à Azzedine Bousseksou (Prix Pierre Süe 2020), Patrick Couvreur (Prix Le Bel 2019), Robert H. Crabtree (Prix franco-américain 2019), Éva Jakab Tóth (Prix Le Bel 2020), Walter Leitner (Prix franco-allemand 2020), Luis M. Liz-Marzán (Prix franco-espagnol 2020), Yves Peretié (Prix Félix Trombe 2019), João Rocha (Prix franco-portugais 2021), Marek Samoć (Prix franco-polonais 2019), Patrice Simon (Prix Pierre Süe 2019), ainsi que les diplômes des Membres distingués 2019* et la Médaille du Centenaire à Gilberte Chambaud, ancienne présidente de la SCF (2015-2018). Près d'une centaine de participants (en présentiel et distanciel) ont assisté aux conférences sur des thématiques de recherche innovantes et originales.

Ainsi pour la médecine, la chimie apporte une aide précieuse, par exemple en diagnostic : l'équipe d'Éva Jakab Tóth au Centre de Biophysique Moléculaire d'Orléans met au point des agents de contraste à base de complexes métalliques novateurs pour l'imagerie médicale (IRM), voire des sondes pour la bioimagerie afin de détecter des activités biologiques (enzymes, neurotransmetteurs...), notamment des dysfonctionnements liés à des maladies. Sur le plan thérapeutique, l'approche de l'équipe de Patrick Couvreur à l'Institut Galien (Université Paris-Saclay) consiste à « jouer non pas sur la chimie de la molécule, mais sur la chimie de la forme galénique ». Il développe ainsi des systèmes nanoparticulaires biodégradables et biocompatibles pour la vectorisation intracellulaire de principes actifs, prometteurs pour le traitement de maladies graves comme l'hépatocarcinome.

D'autres travaux donnent lieu au développement des matériaux du futur, pour des applications telles que les supercondensateurs (Li-ion) pour le stockage de l'énergie, grâce à la compréhension de la notion de double couche électrochimique dans les milieux confinés par l'équipe de Patrice Simon de l'Université Paul Sabatier (CIRIMAT, Toulouse). Des matériaux moléculaires commutables sont par ailleurs développés par l'équipe d'Azzedine Bousseksou au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) à Toulouse, grâce à l'étude de la transition de spin moléculaire qui a permis l'élaboration de dispositifs pour la photonique, la nanoélectronique et la nanomécanique, avec des perspectives pour concevoir un « muscle artificiel ».



Marc Taillefer, président de la SCF, et Gilberte Chambaud, vice-présidente (2012-2015) puis présidente de la SCF (2015-2018) recevant la Médaille du centenaire.

La Médaille du Centenaire est remise par la SCF à une personne physique ou à une institution en reconnaissance des services éminents rendus à la SCF et ses partenaires.

Les nanomatériaux sont résolument dans l'air du temps, avec des objets chimiques de plus en plus petits et élaborés comme les zéolithes développés par l'équipe de João Rocha, de l'Institut des Matériaux de l'Université d'Aveiro (CICECO, Portugal), pour faire des solides poreux utiles en catalyse ou en séparation de gaz, et même en thérapeutique (traitement de l'hyperkaliémie). Citons également les colloïdes de nanoparticules métalliques dans les travaux de Luis M. Liz-Marzán, directeur de CIC biomaGUNE (Espagne), avec notamment des applications pour la détection ultrasensible et le diagnostic précoce de maladies.

Une compréhension toujours plus fine donc de la chimie, avec l'étude, par l'équipe de Marek Samoć à l'Université de Wrocław (Pologne), des propriétés électriques et optiques non linéaires d'objets tels que des complexes organométalliques.

Une chimie plus « verte » aussi, avec les travaux de Robert H. Crabtree (Université de Yale, États-Unis) sur la catalyse d'hydrogénation (« catalyseur de Crabtree ») et l'oxydation de la liaison C-H et de l'eau, avec notamment l'idée de stocker

l'énergie sous forme de liaisons chimiques. De son côté, Walter Leitner, du Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, nous a parlé de la chimie du CO₂ comme solvant supercritique ou comme réactif, et développe la catalyse pour la chimie durable.



De gauche à droite et de bas en haut : P. Couvreur, É. Jakab Tóth, P. Simon, A. Bousseksou, Y. Peretié, W. Leitner, L.M. Liz-Marzán, M. Samoć, J. Rocha.
Photos M.-D. Audouin, DR.

Enfin, de la chimie durable dans l'industrie, avec Yves Peretié qui nous a raconté son parcours remarquable, comment il est devenu chimiste entrepreneur sur le terrain sans avoir fait d'étude de chimie – « *Souvent, quand on ose, c'est contre sa*

nature, mais cela ouvre des portes » – et comment « *la petite graine Abnet La Vigie à ses début est devenue une belle fleur* », en fabriquant des produits détergents efficaces à base de composants d'origine végétale.

Tout au long de ces deux journées, des messages phares ont été portés : « *Oser entreprendre!* » (Y. Peretié) ; « *C'est important d'avoir une approche pluridisciplinaire* » (A. Bousseksou). On notera aussi un clin d'œil aux jeunes femmes : « *Je salue les femmes chimistes. Les jeunes, ne vous découragez pas dans la recherche, même si vous avez beaucoup de responsabilités familiales* » (É. Jakab Tóth).

Premier grand évènement de la SCF en présentiel depuis le début de la pandémie de Covid-19, ces journées en Auvergne ont été l'occasion de rencontres et d'échanges chaleureux et enrichissants, qui font vivre la SCF.

Minh-Thu Dinh-Audouin

*Membres distingués séniors : Catherine Belle, Anne Boutin, Jean-Claude Chambron, Murielle Chavarot-Kerlidou, Jean-Claude Daniel, Yves Dubosc, Claudine Follet-Houttemane, Édouard Freund, Valérie Heroguez, Frédéric Lamaty, Patrick Pale, Ling Peng, Rinaldo Poli, Stéphanie Roualdès et Jacques Tournier. Membres distingués juniors : Sylvain Antoniotti, Kevin Bernot, Nicolas Brun, Sophie Carenco, Aude Demessence, François Jérôme et Géraldine Masson.



Marc Taillefer et Gilberte Chambaud entourés de membres distingués et des membres des Bureaux de la section régionale et du Réseau Jeunes Auvergne.
Photo M.-D. Audouin, DR.

Le mot de la section Auvergne Rhône-Alpes

Quel plaisir pour la section régionale Auvergne et son Réseau Jeunes d'avoir eu la possibilité d'accueillir ce premier grand évènement post-Covid de la SCF ! Ces journées ont été un succès grâce aux soutiens de la ville de Clermont-Ferrand, de la manufacture Michelin et de l'Université Clermont Auvergne, grâce aux orateurs qui ont su nous captiver par le récit et l'explication de leurs travaux de très haute qualité, et par l'auditoire, qu'il ait été en présentiel ou en distanciel. Nous tenons à remercier toutes les personnes qui se sont mobilisées à Clermont-Ferrand comme à Paris pour faire de cet évènement une réussite, et en particulier les membres du Réseau Jeunes qui ont été particulièrement actifs et efficaces.

Cet évènement a été l'occasion pour la section régionale de démontrer sa vitalité et l'ancrage de la chimie en Auvergne, que ce soit dans le domaine de l'industrie, celui de la recherche, ou encore dans l'enseignement et la formation de la chimie. Nous espérons avoir démontré que le choix de nous confier cette organisation était un pari gagnant, et nous espérons vous retrouver très prochainement pour de nouveaux évènements.

Les Bureaux de la section régionale et du Réseau Jeunes

Présentation
Discussion
Table-ronde

Entreprises engagées pour une chimie durable
Rencontre avec les jeunes chimistes

Save the date
Webinaire
20 janvier 2022
15H-18H
Inscription gratuite

Réseau des Jeunes Chimistes
Société Chimique de France

Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

La catalyse à l'or en parfumerie

Depuis l'avènement de la chimie moderne au XIX^e siècle et la synthèse industrielle de composés odorants à grande échelle, la chimie organique a permis l'ajout de nombreuses molécules de synthèse apportant des notes originales au catalogue des parfumeurs [1]. Le célèbre parfum N°5 réalisé par E. Beaux en 1921 pour Gabrielle « Coco » Chanel se basait à l'origine sur un mélange de musc nitré (1), composé découvert lors de la fabrication du TNT, de phénylacétaldéhyde (2) aux notes vertes et rosées, de vanilline (3), de coumarine (4) conférant des notes de foin fraîchement coupé, ainsi que des aldéhydes linéaires C₁₀-C₁₂ dont le méthyl nonyl acétaldéhyde (aldéhyde C₁₂ MNA) (5) pour leurs notes d'agrumes (figure 1).

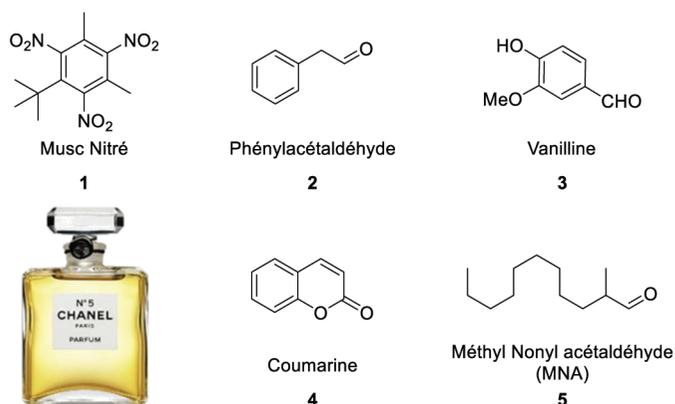


Figure 1 - Quelques composés présents dans Chanel N°5.

Ce mélange, considéré à l'époque comme audacieux, a vu le jour grâce à l'emploi de molécules de synthèse considérées par E. Beaux comme l'avenir de la parfumerie moderne : « C'est sur les chimistes qu'il faudra compter pour trouver des corps nouveaux grâce auxquels pourraient éclore des notes originales. Oui, pour le parfum, l'avenir est surtout entre les mains de la chimie. »

Sécurité du consommateur et de l'environnement

À la suite de l'utilisation plus intense de molécules de synthèse et de problèmes liés à la toxicité, une prise de conscience collective que les substances utilisées en parfumerie puissent établir un risque a conduit en 1966 à l'établissement du RIFM (Research Institute for Fragrance Materials). Cet institut, à but non lucratif, a pour vocation d'établir les risques liés aux composés utilisés en parfumerie, que ce soit pour les composés de synthèse ou les composés naturels. Les résultats issus de leurs recherches sont diffusés sous la forme d'articles scientifiques dans le journal *Food and Chemical Toxicology* ainsi qu'en ligne [2].

Une autre étape majeure dans le domaine de la parfumerie est la création en 1973 de l'IFRA (International Fragrance Association) par une association nationale d'industriels du secteur [3]. Son but est l'évaluation des risques et la mise en place de réglementations à l'usage des parfumeurs ; les recommandations sont basées sur les recherches effectuées par le RIFM. Le dernier amendement publié par l'IFRA en janvier 2020 (IFRA 49) a notamment interdit l'utilisation du Lysméral® (6) pour des applications en cosmétique. En 2017, la Commission européenne a interdit l'usage du Lyréal (7) compte tenu de ses propriétés allergisantes [4]. Ces deux composés utilisés depuis les années 1960 présentent une note de muguet particulièrement intéressante (figure 2).

La recherche en parfumerie s'intéresse aujourd'hui à l'obtention de composés odorants sains pour l'homme mais aussi pour la planète, avec un impact environnemental le plus faible possible. En 1993, les chimistes P.T. Anastas et J.C. Warner ont défini le terme de « chimie verte » qui s'est depuis généralisé et désigne la conception de procédés et produits ayant un impact minoré sur l'environnement [5]. Ce concept s'accompagne de douze principes servant de fils conducteurs à l'élaboration d'une chimie plus propre. On y retrouve notamment le principe d'économie d'atome introduit en 1991 par B.M. Trost qui consiste à évaluer le rendement en conservation d'atomes [6]. L'utilisation de synthèses moins toxiques,

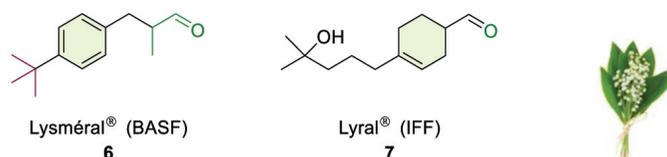


Figure 2 - Composés aux notes florales de muguet.

la réduction de solvants et de la dépense énergétique et la catalyse sont aussi des points développés par le concept de chimie durable.

L'utilisation de procédés catalytiques dans le domaine de la chimie de la parfumerie a permis l'accès à des composés intéressants par des synthèses élégantes impliquant des réactions diverses telles que cyclo-additions, réductions, synthèses de composés carbonylés, réactions de carbonylation, de métathèse ou réactions de réarrangement et cyclo-isomérisation en respectant de nombreux points de la chimie verte tels que ceux énoncés précédemment.

Les atouts de la catalyse à l'or

Les métaux de transition sont des outils de choix employés en catalyse. En effet, leur haute activité catalytique est permise par les différents états d'oxydation qui les caractérisent, au regard du remplissage incomplet de leur sous-couche d. La figure 3 présente quelques composés phares utilisés en parfumerie, obtenus via l'utilisation de métaux de transition dans des procédés catalytiques.

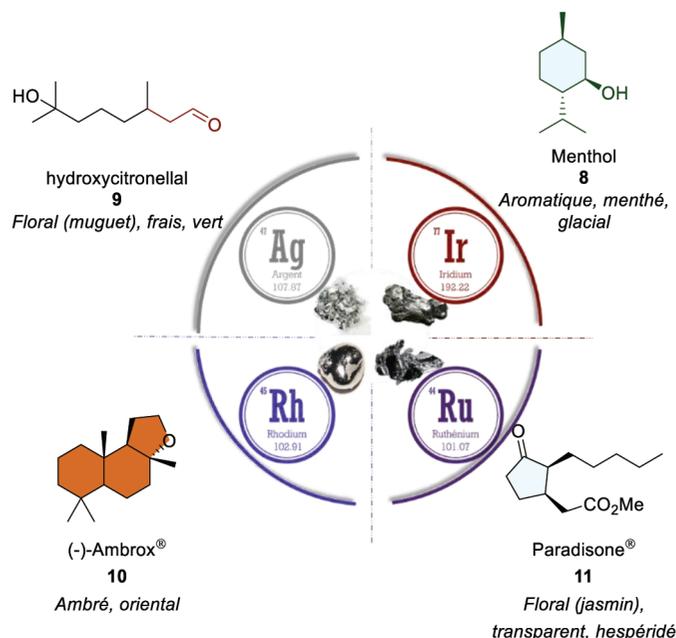


Figure 3 - Exemples de composés obtenus par des procédés catalytiques.

Le menthol (8) peut être obtenu à partir d'un catalyseur à base d'iridium par une étape de cyclisation [7]. L'hydroxycitronellal (9), utilisé pour ses notes florales de muguet, a été synthétisé à partir d'un complexe d'argent par une réaction de réarrangement [8]. L'Ambrox® (10), utilisé pour ses notes ambrées, a fait l'objet d'une synthèse faisant intervenir une étape clé d'isomérisation catalysée par un complexe de rhodium [9]. Enfin, la molécule commercialisée sous le nom de Paradisone® (11) a été obtenue par réduction énantiosélective catalysée par un complexe de ruthénium [10].

Dans un contexte de recherche de nouvelles molécules possédant des odeurs intéressantes, différents groupes, dont le nôtre, se sont tournés vers la chimie de l'or. La compagnie DSM a récemment breveté l'utilisation d'un complexe d'or (I) pour la synthèse d'un intermédiaire du cyclodémol (12) [11] (figure 4).

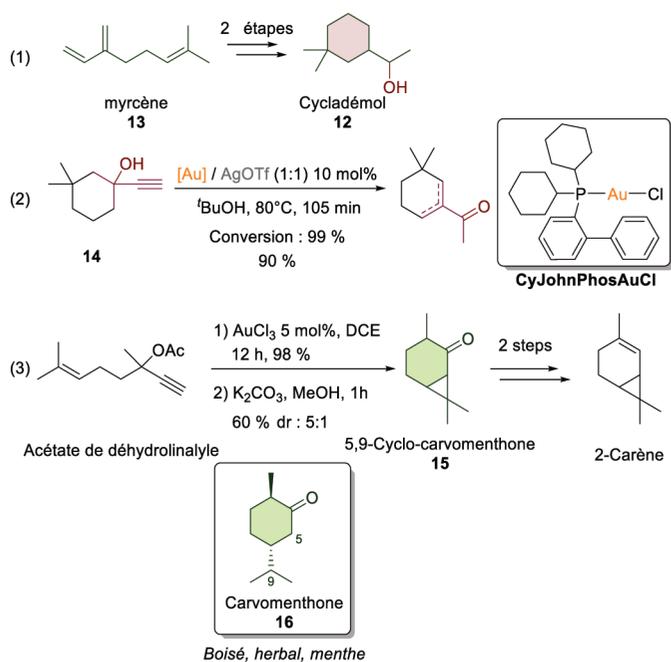


Figure 4 - Voies d'accès au cycladémol et carvomenthone.

Cet alcool, qui trouve son origine dans la chimie des terpènes, notamment *via* le myrcène (**13**) [12], permet la synthèse de divers composés présentant un fort intérêt en parfumerie pour l'élaboration de composés musqués. La stratégie envisagée par DSM implique ici le réarrangement de Rupe-Kambli [13] du 1-éthynyl-3,3-diméthylcyclohexanol (**14**) en présence de chlorure de [2-(dicyclohexylphosphino)biphényl]or^I (CyJohnPhosAuCl, 300 ppm) et du triflate d'argent dans le *tert*-butanol. Ce mélange de cétones α,β -insaturées est commercialisé par Givaudan sous le nom d'Artémone[®] et sert d'intermédiaire à la synthèse de composés musqués [14]. La cétone, dont l'alcène a été hydrogéné, est quant à elle commercialisée par IFF sous le nom d'Herbac[®] et se pare d'une odeur boisée (cèdre), herbacée et camphrée. A. Fürstner et P. Hannen ont proposé une synthèse de la 5,9-cyclo-carvomenthone (**15**), analogue structural de la carvomenthone (**16**) [15], composé aux notes boisées de menthe fraîche.

L'expertise de notre groupe dans la catalyse à l'or nous a conduit à développer, en collaboration avec la société Expressions Parfumées, une voie d'accès pour la synthèse de molécules légères, de type 3-oxabicyclo-[4.1.0]hept-4-ènes par cycloisomérisation d'énynes 1,6 oxygénés (figure 5) [16]. Leur synthèse efficace a également été optimisée en vue d'une montée en échelle.

Aucune molécule de cette famille n'avait fait l'objet de description organoleptique, ce qui nous a conduits à un choix judicieux des substituants présents sur ces substrats pour mimer certains composés phares comme le Kephalis (**17**) de Givaudan aux notes chaudes boisées, l'oxyde de rose (**18**) et le Montaverdi d'IFF (**19**) aux notes fruitées vertes de pomme. Le cyclopropyle est considéré comme un moyen d'améliorer la substantivité des notes en modifiant légèrement la conformation au sein de la molécule par rapport à l'alcène équivalent. Nous nous sommes ainsi intéressés à l'apport de chacune de ces fonctions au sein d'une même molécule. La voie d'accès développée a permis d'obtenir une librairie de composés, présentant des substituants alkyles mais aussi aromatiques, tous intéressants d'un point de vue olfactif. Nous avons obtenu des composés aux notes souvent vertes et puissantes, ces dérivés ayant bien souvent été décrits comme fruités verts avec une note de poire représentative (figure 6). Alors que la chaîne *n*-butyle apporte une note de pin (**20**), la présence de la chaîne *n*-pentyle apporte une facette aromatique de lavandin (**21**), qui se retrouve également dans le composé méthylé en tête de pont (**22**) et s'accompagne de notes de menthe. Le substrat présentant les substituants *n*-propyle et méthyle en tête de pont (**23**) se pare quant à lui de notes de noix verte, de pomme et de pétale fraîche. Nous pouvons noter l'analogie structurale qui existe entre (**20**) et (**24**) par la présence de la chaîne *n*-butyle conférant à ces deux composés

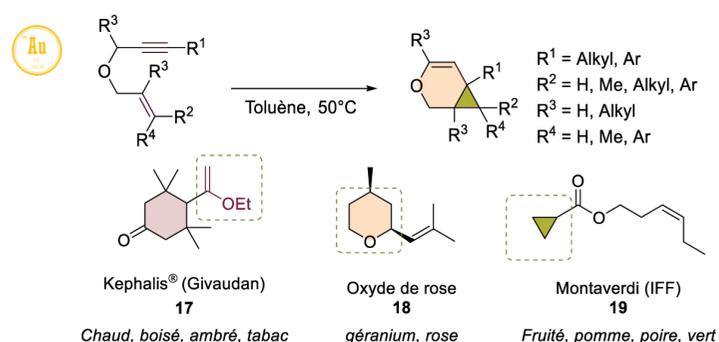


Figure 5 - Réactions de cycloisomérisation par catalyse à l'or et composés de la parfumerie présentant des fonctionnalités éther d'énol, éther et cyclopropane.

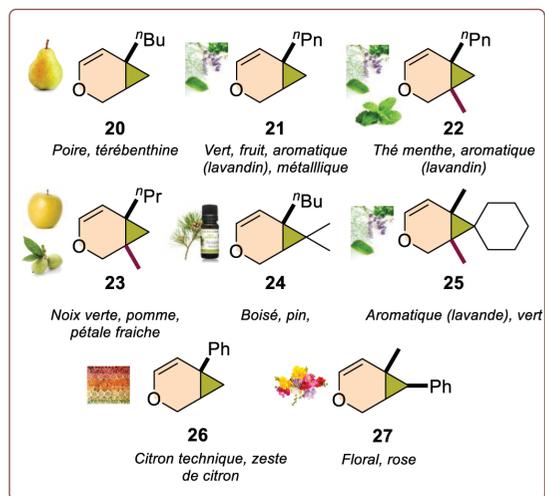


Figure 6 - Évaluations olfactives des dérivés 3-oxabicyclo-[4.1.0]hept-4-ènes.

une odeur boisée de pin. Le substrat (**25**) se pare de notes aromatiques de lavande similaires à (**22**). Alors que les substituants alkyles apportent une note généralement verte, les facettes présentées par les composés possédant des motifs aromatiques sont plus diverses. Les notes hespériées et florales ont largement été représentées par ces composés ; c'est le cas notamment de (**26**) qui apporte une note zestée mais s'accompagne d'une note citron technique peu intéressante. Le composé (**27**) dévoile des notes rosées mais n'est pas assez puissant pour être intéressant.

En conclusion, la faible toxicité de l'or ainsi que son prix très compétitif en comparaison avec le rhodium ou l'iridium présentent des avantages d'un point de vue industriel. De plus, les excellents résultats organoleptiques obtenus permettent d'être optimistes quant à l'avenir des composés synthétisés qui pourraient très bien se retrouver dans le catalogue des parfumeurs s'ils se révèlent conformes aux exigences de l'IFRA.

[1] N. Armanino *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, p. 16310-344.
 [2] www.rifm.org/data/start.cfm
 [3] <https://ifrafragrance.org>
 [4] Règlement UE 2017/1410 du 2 août 2017 modifiant les annexes II et III du règlement CE n° 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil relatif aux produits cosmétiques.
 [5] *Handbook of Green Chemistry*, P.T. Anastas, R.H. Crabtree (eds), Wiley-VCH, **2009**.
 [6] B.M. Trost, *Science*, **1991**, *254*, p. 1471-77.
 [7] F. Iosif *et al.*, *Chem. Commun.*, **2004**, p. 1292-93; Catalyse au rhodium, procédé Takasago : K. Tani *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, p. 5208-217.
 [8] G. Saucy, 3,7-diméthyl-3,7-dihydroxy-oct-1-yne and esters thereof, US3519681A, **1970**.
 [9] C. Chapuis, *Helv. Chim. Acta*, **2014**, *97*, p. 197-214.
 [10] J.-P. Genêt *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 1992-95.
 [11] W. Bonrath, R. Beumer, U. Letinois, Process for the production of 1-(5,5-diméthylcyclohex-1-en-1-yl)ethanone and 1-(5,5-diméthylcyclohex-6-en-1-yl)ethanone, EP3122713B1, **2019**.
 [12] P.N. Davey *et al.*, *Green Chem.*, **2010**, *12*, p. 628-631.
 [13] Transformation d'un alcool tertiaire propargylique en méthylcétone α,β -insaturée.
 [14] P. Kraft, W. Eichenberger, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, *2004*, p. 354-365.
 [15] A. Fürstner, P. Hannen, *Chem. Commun.*, **2004**, p. 2546-47.
 [16] R. Laher, C. Marin, V. Michelet, *Org. Lett.*, **2020**, *22*, p. 4058-62; R. Laher, E. Gentilini, C. Marin, V. Michelet, *Synthesis*, **2021**, doi 10.1055/a-1526-7917.

Cette fiche a été réalisée par **Romain LAHER** (docteur de l'Université Côte d'Azur), **Christophe MARIN** (président d'Expressions Parfumées) et **Véronique MICHELET**, professeure à l'Université Côte d'Azur, Institut de Chimie de Nice (veronique.michelet@univ-cotedazur.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.

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

Analytical and
Bioanalytical Chemistry



L'Actualité Chimique



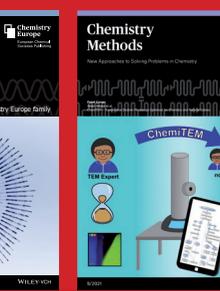
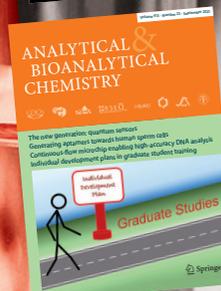
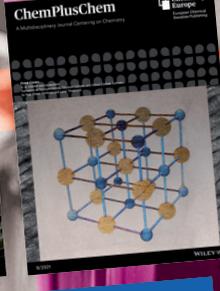
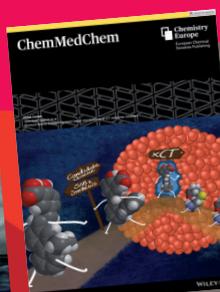
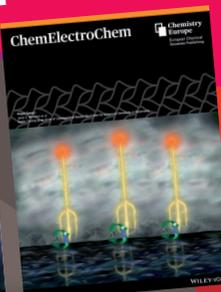
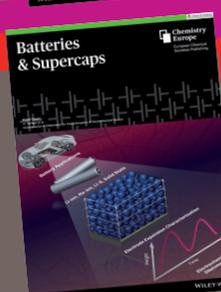
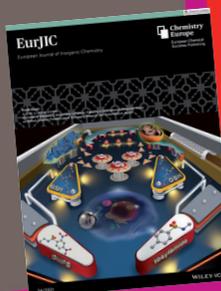
Les journaux de Chemistry Europe*

*Chemistry Europe regroupe 16 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- Chemistry - A European Journal
- European Journal of Inorganic Chemistry (EurJIC)
- European Journal of Organic Chemistry (EurJOC)
- Analysis & Sensing
- Analytical Sciences Advances (ANSA)
- Batteries & Supercaps
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemElectroChem
- ChemMedChem
- ChemPhotoChem
- ChemPhysChem
- ChemPlusChem
- Electrochemical Science Advances (ELSA)
- ChemSusChem
- ChemSystemsChem
- Chemistry - Methods
- ChemistryOpen
- ChemistrySelect
- ChemViews



WILEY-VCH



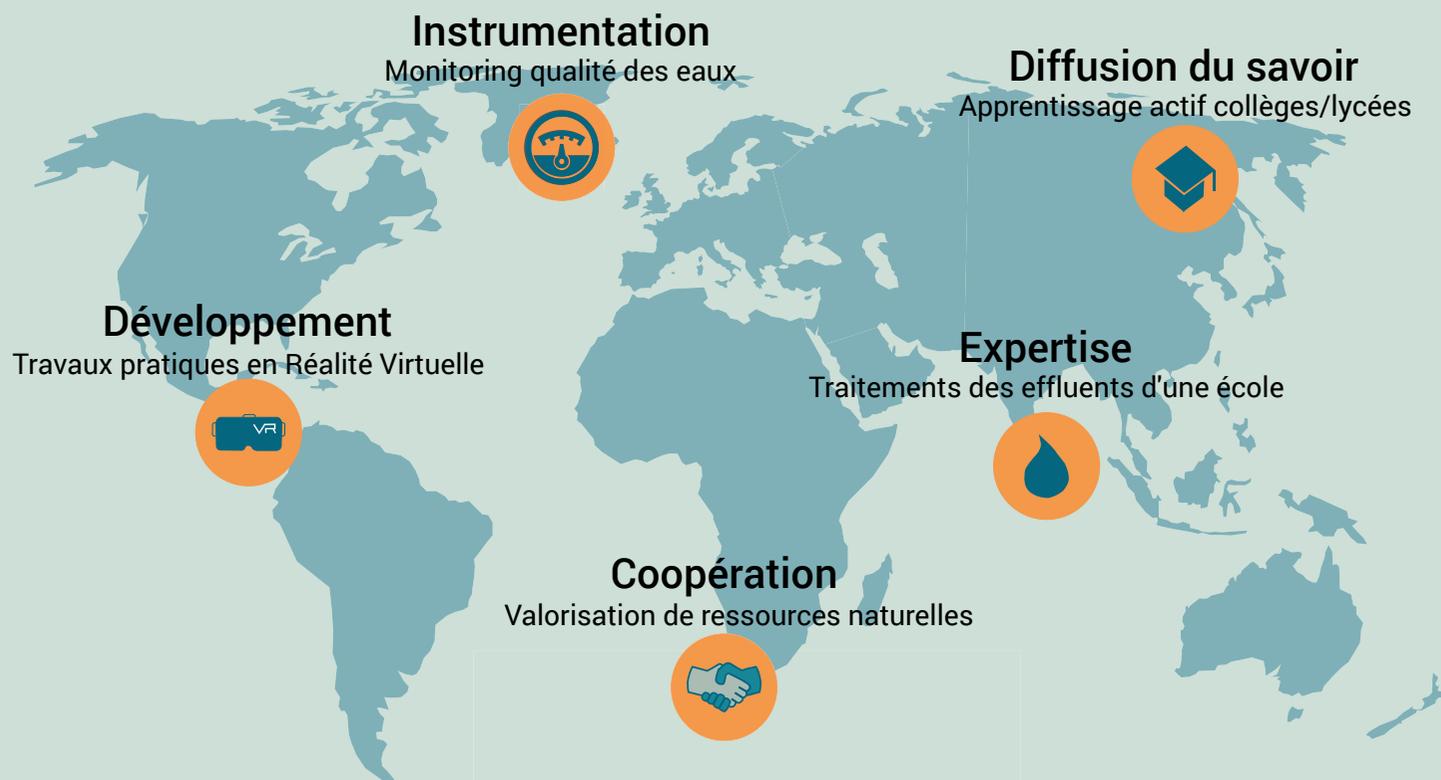
NOUVELLES REVUES

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



Une chimie sûre, responsable, durable

Des actions au service des causes humanitaires



Avec les soutiens



✉ contact@chimistessansfrontieres.fr

📄 www.chimistessansfrontieres.fr



Rejoignez nous !

Chimistes sans frontières n'est pas affiliée à Médecins sans Frontières