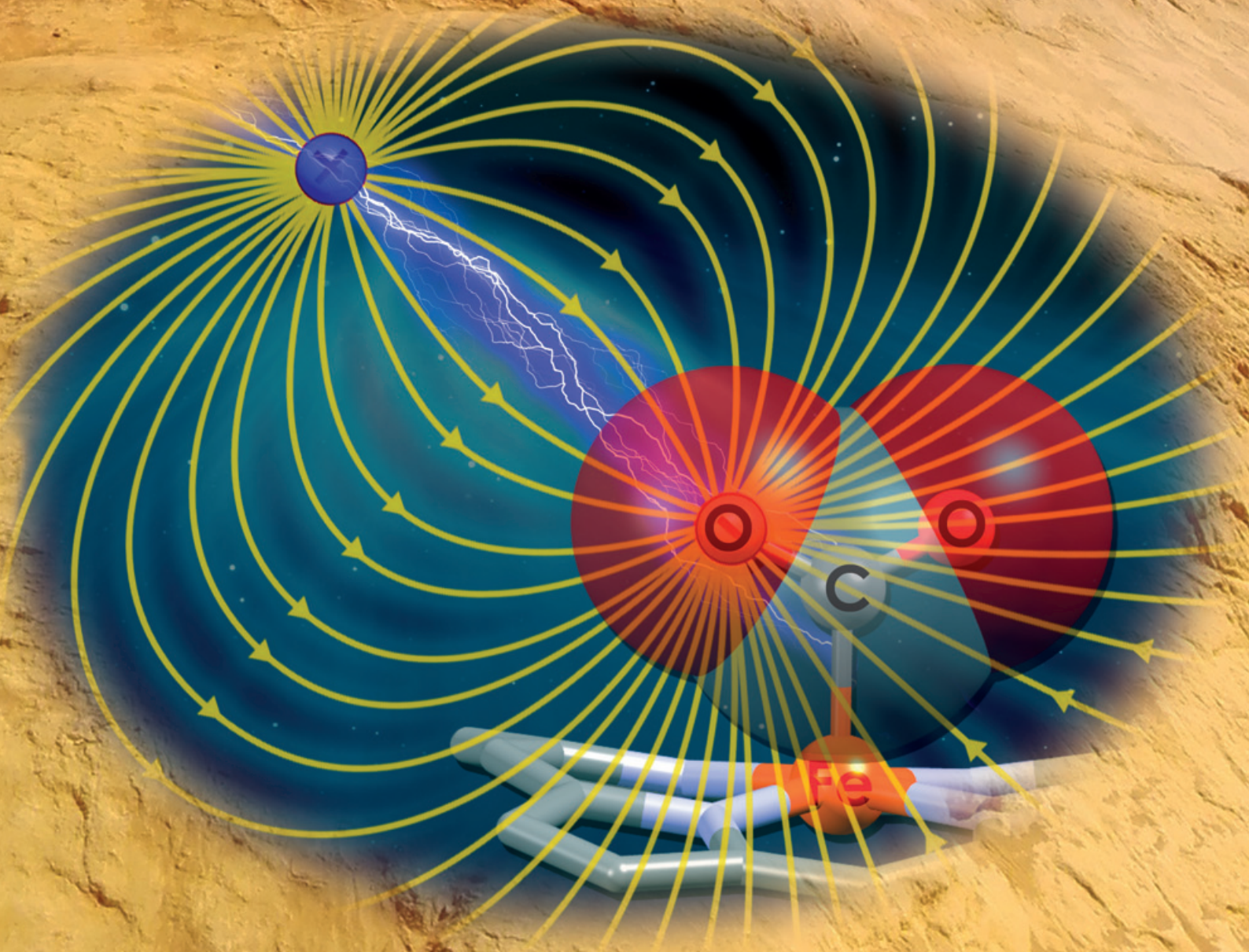


N° 473-474 - MAI-JUIN 2022

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



**LE FER
EN CATALYSE**

..... HISTOIRE
DE L'ATOME

..... LE PRIX PIERRE POTIER
DES LYCÉENS



Chemistry the Central Science

EuChemS

Chemistry Congress

28 August to 1 September
2022 · LISBON.PT

www.euchems2022.eu

Discover the future of Chemistry

Stay connected

Innovate to Build

ABSTRACT CALL:

- **Deadline for Oral Communications Presenters:**
30th March, 2022
- **Notification of Oral Communications Acceptance:**
29th April, 2022
- **Deadline for Poster Communications Presenters:**
29th April, 2022
- **Notification of Poster Communications Acceptance:**
31st June, 2022
- **Deadline for Student Grant Application:**
29th April, 2022

REGISTRATION:

- **Standard Registration deadline:**
17th June, 2022
- **Late registration deadline:**
5th August, 2022

PLENARY LECTURERS

- Cristina Nevado** (Organic Synthesis/Medicinal Chemistry)
University of Zurich, Switzerland
- Dame Carol Robinson** (EuChemS Gold medal 2022)
University of Oxford, UK
- Hanadi Sleiman** (Chemistry and Biology)
McGill University, Canada
- Joanna Aizenberg** (Materials)
Harvard University, USA
- João Rocha** (Materials and Solids)
University of Aveiro, Portugal
- John C. Warner** (August Wilhelm von Hofmann Denkmünze 2022)
Warner Babcock Institute for Green Chemistry, USA
- Lutz Ackermann** (Catalysis)
University of Göttingen, Germany
- Michele Parrinello** (EuChemS Gold medal 2020)
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Switzerland
- Nicola Armaroli** (Energy and Sustainability)
National Research Council, Italy
- Paul Anastas** (August Wilhelm von Hofmann Denkmünze 2022)
Yale University, USA
- Takuzo Aida** (Polymer and Supramolecular Chemistry)
The University of Tokyo, Japan

twitter.com/EuChemS_Congres
facebook.com/EuChemS2022



l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquedefrance.fr
www.societechimiquedefrance.fr
Directeur de la publication : Stanislas Pommeret
Partenariats : CNRS, Fondation de la Maison de la Chimie

RÉDACTION

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

Rédactrice en chef : Patricia Pineau
Rédactrice en chef adjointe : Roselyne Messal
Responsable de L'Actualité Chimique Découverte :
Minh-Thu Dinh-Audouin

COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, C. Bresson, K. Cariou, P. Colomban,
C. de Novion, K. Fajerweg, D. Fauque, J.-P. Foulon, J. Fournier,
E. Gras, N. Griffete, 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, fortinprimerie@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 2022 – Tous droits de reproduction réservés
Dépôt légal : mai 2022

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



La chimie, beauté et créativité

Dans le contexte de la dureté des conflits, la chimie apporte des touches d'optimisme, voire des résultats inattendus dans de nombreux domaines. L'un d'entre eux est à l'honneur dans ce numéro : la catalyse, avec un dossier consacré au fer en catalyse et un « à propos » qui révèle une catalyse à l'or inédite.

Pour la catalyse au fer, en l'espace d'un siècle (cf. le procédé Fisher Tropsch en 1923), les avancées n'ont pas cessé, mais vous découvrirez aussi qu'au fil du temps, le fer est associé à d'autres métaux, et c'est là que la créativité des chimistes joue un rôle clé. Leur ingéniosité a conduit à associer d'autres éléments que le fer dans les réactions de catalyse, ouvrant ainsi le champ des possibles. Nous devons remercier Eric Marceau qui a coordonné le dossier de main de maître avec minutie et a de plus contribué à l'illustration de couverture avec une photo personnelle des ocres de Roussillon.

En l'espace de quelques mois, voilà qu'un conflit surgit dans une région du monde où l'industrie mondiale et les chimistes se fournissaient. Du jour au lendemain, certaines matières premières ne sont ou ne seront plus accessibles : à leur insu, elles sont devenues stratégiques. Alors, pour rester positif, nous avons mis en avant un « mariage en or » donnant lieu à une réaction inédite jusqu'alors.

La science contribue à l'émerveillement

Pendant la morosité des années Covid, des sociologues américains ont sondé l'état psychologique de trois mille scientifiques, physiciens et biologistes, travaillant en Italie, Espagne, Inde et États-Unis. Il s'avère que plus de 75 % d'entre eux reconnaissent que la science est une source de beauté, d'émerveillement, de modestie et d'humilité.

Et en France ? Un chimiste cette fois, Rémi Métivier, fait une ode à la chimie et à la beauté des molécules qui interagissent avec la lumière. Nous espérons ainsi vous enchanter et accroître votre bien-être.

Notre planète, comment va-t-elle ?

Les chimistes, climatologues, physiciens et bien d'autres continuent à tirer la sonnette d'alarme sur l'impact du réchauffement et du dérèglement climatique, mais on assiste aussi dans les laboratoires et industries à des découvertes merveilleuses et prometteuses. Vous l'avez compris : *L'Actualité Chimique* vous révèle, tous les mois, des réussites, conquêtes, enseignements, menaces et dérèglements, mais la communauté, soudée et créative, relève les défis.

Patricia Pineau
Rédactrice en chef

ÉDITORIAL	1
La chimie, beauté et créativité, par P. Pineau	1
CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE	4
À propos de gallates, par P. Avenas	4
À PROPOS DE	5
Beauté, science et bien-être au travail, par P. Pineau	5
Une polymérisation sélective pour un mariage en or, par J. Barrault	6
LE GRAIN DE SEL DU RJ-SCF	8
Le prix Pierre Potier des lycéens : rencontre entre les chimistes de la SCF et les lycéens, par F. Le Floch et N. Griffete	8
LE FER EN CATALYSE : UN ÉLÉMENT D'AVENIR	11-91
<i>Coordinateur : Eric Marceau</i>	
Avant-propos, par N. Tanchoux et F. Launay	11
Le fer en catalyse : éléments d'introduction, par E. Marceau	12
Le fer en catalyse : un regard de la chimie appliquée, par H. Olivier-Bourbigou	15
La catalyse par le fer : le point de vue de l'industrie, par J.-L. Dubois	16
Le procédé « Power-to-X » pour la valorisation de CO ₂ en carburants. Interview de Geneviève Geffraye et Alban Chappaz par E. Marceau et P. Fongarland	18
Glossaire	21
Catalyseurs moléculaires pour la chimie de synthèse	
Le « chemin de fer » de la catalyse de polymérisation coordinative, par Y. Champouret et M. Visseaux	23
La création de liaisons C-C par couplage croisé ou par cyclisation : systèmes catalytiques au fer et mécanismes, par G. Lefèvre , M. Féo et L. Rousseau	28
Le fer, un métal « précieux » au service d'une réaction à économie d'atomes, par A. Stadler , R. Gil , S. Bezenine et J. Hannedouche	33
La catalyse homogène au fer : vers des réactions de réduction sélectives plus éco-durables, par J. Wu et C. Darcel	40
(Nano)matériaux pour la catalyse d'hydrogénation	
Nanoparticules de carbures, siliciures et germaniures de fer : défis de synthèse et applications, par B. Chaudret , F. Delpech , C. Nayral et K. Soulantika	47
Les catalyseurs intermétalliques Fe-Al : une alternative au palladium pour les réactions d'hydrogénation ?, par E. Gaudry et L. Piccolo	53
Les nanoparticules Ni-Fe pour l'hydrogénation sélective des molécules organiques : un triple défi en catalyse, caractérisation et synthèse, par E. Marceau , D. Shi , R. Wojcieszak , F. Robert , C. Amiens et K. Philippot	62

Catalyse redox pour la production et la valorisation de petites molécules

- Les hydrogénases, des enzymes à base de fer comme source d'inspiration pour la production d'hydrogène, par **V. Artero** et **C. Duboc** 68
- Les matériaux carbonés Fe-N-C dopés au fer pour l'électrocatalyse, par **F. Jaouen**, **S. Cavaliere**, **M.-T. Sougrati**, **F. Maillard**, **L. Dubau** et **A. Zitolo** 73
- Activation de petites molécules par catalyse redox photo-assistée au fer : quelques exemples pour la réduction du CO_2 , de N_2 et la création de liaisons C-C, par **N. von Wolff**, **J. Bonin** et **M. Robert** 79
- Le fer aux degrés d'oxydation élevés pour la catalyse d'oxydation, par **G. Blondin**, **P. Maldivi** et **A.B. Sorokin** 85

RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT 92

Principes et substances actifs

- Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et nouvelles substances actives phytopharmaceutiques, par **J. Fournier** et **J.-M. Paris** 92

INDUSTRIE 94

- Le recyclage enzymatique du PET, par **S. Duquesne** et **V. Tournier** 94

HISTOIRE DE LA CHIMIE 98

- L'atome : de la particule insécable au polycorpuscule, par **A. Dumon** 98

EN BREF 104

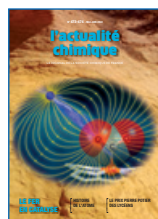
LIVRES ET MÉDIAS 112

AGENDA 113

ACTUALITÉS DE LA SCF 115

UN POINT SUR 119

- Fiche n° 95 : Éliminer le polluant CO par oxydation douce, par **F. Meunier** 119



Couverture :

Représentation de la catalyse assistée par l'effet électrostatique du dioxyde de carbone par des porphyrines de fer (© A. Khadhraoui *et al.*) sur un fond d'ocres de Roussillon (© E. Marceau).
Conception graphique : magdesign.fr

À propos de gallates

Un gallate est un ester ou un sel de l'acide *gallique*, adjectif dont on trouve plusieurs définitions. Le *Petit Larousse* donne *gallique*, « relatif au gallium trivalent », et l'on sait que le nom *gallium* lui-même provient du latin, à la fois de *Gallia*, « Gaule », et *gallus*, « coq ». Le *Trésor de la Langue Française* donne *gallique*, « relatif à la Gaule ». En fait, cet acide gallique n'a de rapport ni avec la Gaule, ni avec le gallium. Il est tiré des *galles*, ou *noix de galle*, ces petites excroissances observables sur certains végétaux et provoquées par des parasites, souvent des insectes. Ainsi, le *Petit Robert* donne *gallique*, « provenant de la noix de galle ».

La galle du chêne, connue et utilisée dès l'Antiquité



Galle noire du chêne.

Théophraste écrit déjà que « *De tous les arbres, c'est le chêne qui porte le plus de produits étrangers à son fruit, notamment les galles* », en grec *kêkis*, « galle », ou son diminutif *kêkidion*, d'où *cécidie*, un synonyme didactique du mot *galle*. Théophraste décrit plusieurs sortes de galles trouvées sur les feuilles de différentes espèces de chênes et il rapporte leurs usages. Pline

l'Ancien reprend ces propos et il cite en particulier, sous le nom latin *galla*, une galle qui est « *la meilleure et la plus propre à la préparation des cuirs* », et une autre qui est « *la meilleure pour la teinture des laines* ».

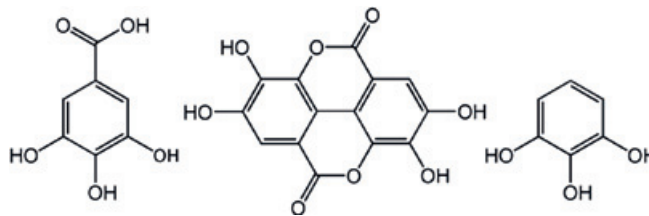
Le mot *galle* vient donc du latin, *galla*, lui-même d'origine inconnue, d'où aussi *gall* en anglais, *Galle* en allemand. La *galle de chêne*, ou *noix de galle*, se dit en anglais *oak gall*, *oak apple*. Notons que par analogie, le mot *gale*, variante ancienne de *galle*, s'applique aux maladies de peau parasitaires des humains ou des animaux (cf. le chien *galeux*), une analogie qui d'ailleurs ne se fait guère qu'en français.

De la galle à l'acide gallique

Le chimiste suédois Scheele découvre en 1785 un nouvel acide à partir de la fermentation des noix de galle. En français, les termes *acide gallique* et *gallate* sont attestés dès 1787 dans la *Méthode de nomenclature chimique* publiée par de Morveau, Lavoisier, Berthollet et de Fourcroy.

Puis le chimiste français Braconnot étudie les produits tirés des galles et il en vient à distinguer plusieurs acides différents. Ainsi, à propos de l'un d'eux, il écrit en 1818 : « *Embarrassé de lui trouver un nom dérivé de propriétés qui ne puissent appartenir qu'à lui seul, j'ai cru devoir l'appeler acide ellagique, du mot galle renversé* ». Voilà une idée linguistique audacieuse, une sorte de verlan, dont s'inspirera peut-être Emil Fischer, qui a aussi travaillé sur les tannins, pour créer en 1891 le mot *ribose* à partir d'*arabinose*, puis *lyxose* à partir de *xylose*. Plus tard, Braconnot obtient deux acides, l'un par voie humide, l'autre par sublimation, et il écrit en 1831 : « *Je conserverai donc au premier le nom d'acide gallique pur, et je propose d'appeler les second acide pyrogallique* ».

Les structures moléculaires de ces acides, qui sont des composés phénoliques, ont été établies comme ci-dessous.



Acide gallique, acide ellagique et acide pyrogallique.

De l'acide gallique aux tannins

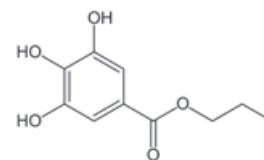
D'autres produits que la noix de galle ont été utilisés pour le traitement du cuir, et notamment le tan, constitué de poudre d'écorce, en particulier de chêne. À ce propos, le mot français *tan* (d'où l'anglais *tan*) vient très probablement du gaulois **tanno-*, « chêne », d'abord « chêne vert », visible dans le nom actuel du chêne en breton, *tann*. Il est tentant d'évoquer ici le nom du sapin en allemand, *Tanne* (*Tannenbaum* dans la chanson), mais il n'y a pas de relation clairement établie entre ces noms (en allemand, tanner se dit *gerben*).

De *tan* viennent *tanner*, *tannage*, *tanneur*, *tannerie*, et c'est le chimiste français Proust, alors professeur de chimie à Ségovie, qui donne en 1797 le nom de *tannin* au « *principe tannant* » contenu, à côté de l'acide gallique, dans une « *décoction de noix de galle* ». Enfin, en 1834, le chimiste français Pelouze écrit : « *L'acide gallique ne préexiste pas dans la noix de galle ; il est produit par l'action de l'air sur le tannin qu'elle renferme* », et il précise : « *tannin, qu'il serait plus convenable d'appeler acide tannique* ».

Curieusement, l'Académie a longtemps recommandé l'orthographe *tanin*, avant d'autoriser aussi *tannin*, depuis 1935, comme en anglais, *tannin*, la forme la plus logique dans le vocabulaire de la tannerie, même si les dictionnaires usuels proposent toujours un ou deux /n/. Les tannins constituent une immense famille de molécules végétales subdivisée en plusieurs classes, dont les *gallotannins* et les *ellagitannins*, en référence aux acides gallique et ellagique.

Épilogue

Certains cuirs spéciaux font toujours l'objet d'un tannage *végétal*, par des tannins qui ne sont plus tirés des galles mais principalement des écorces de certains arbres, dont les chênes et plus souvent les châtaigniers. D'autres tannins sont astringents et colorent les vins rouges dits *tanniques*. D'autres encore sont utilisés dans les corps gras, comme l'additif alimentaire E310, qui est le gallate de propyle.



Gallate de propyle.

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

Beauté, science et bien-être au travail

Dans *Nature*, en mars 2022, un article intitulé « Beauty and wonder of science boosts researchers' well-being » met en avant les travaux d'un sociologue, Brandon Vaidyanathan, de l'Université catholique d'Amérique à Washington DC [1]. Il a collecté les réponses de plus de trois mille scientifiques, majoritairement des biologistes et physiciens travaillant en Inde, Italie, Royaume-Uni et États-Unis.

Les questions portaient sur l'intérêt et les conditions de travail, la satisfaction, l'environnement culturel, le vécu pendant la pandémie liée au Covid-19, et enfin le rôle de l'esthétique en sciences.

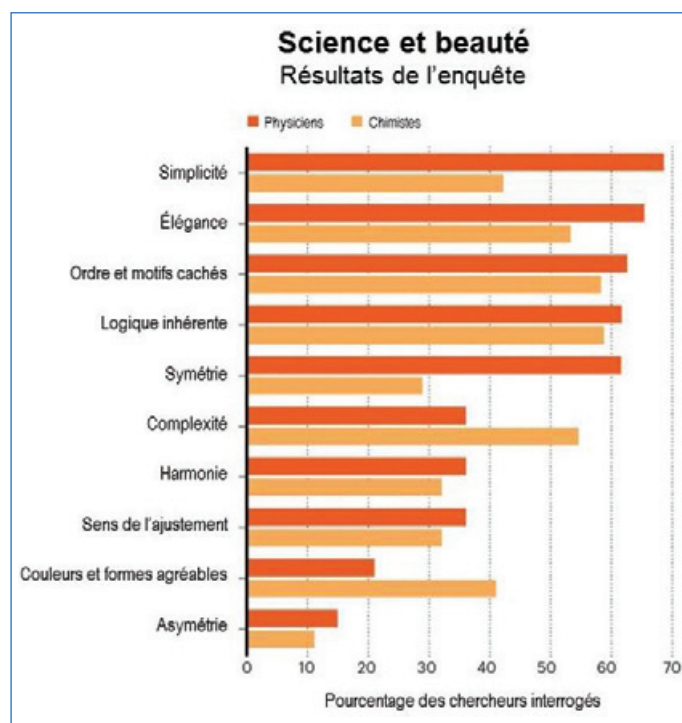
Les réponses révèlent que bien au-delà de la caricature des scientifiques, êtres rationnels et logiques, il y a quelque chose qui associe la pratique de la science au bien-être. L'expérience de l'émerveillement, de la crainte et de la beauté augmente la satisfaction au travail et améliore la santé mentale.

Les résultats des bienfaits de la science sont sans appel : 75 % des chercheurs interrogés côtoient la beauté dans le phénomène qu'ils étudient. Biologistes et physiciens associent la beauté à différents aspects de leur recherche : la simplicité, l'élégance, les ordres, la logique inhérente aux systèmes, la symétrie, la complexité, l'harmonie, les motifs, couleurs, etc. (voir le graphique).

Le sondage « Work and well-being in science » (voir *graphique*) révèle que les répondants trouvent la beauté dans leurs études, et pour 62 % d'entre eux, la beauté a motivé le choix d'une carrière scientifique. 50 % d'entre eux déclarent que la beauté les aide à persévérer en recherche scientifique quand les difficultés ou l'échec surviennent, et pour 57 %, la beauté améliore leur analyse et compréhension scientifique. Le verbatim « *When we experience scientific insight, it triggers the same operation in the brain as musical harmony, and we can take pleasure in this insight just like other art* » résume bien les bienfaits [2].

Un métier magnifique

Rémi Métivier, chercheur au laboratoire Photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (PPSM – Université Paris-Saclay, ENS Paris-Saclay, CNRS) témoigne de l'apport de la beauté au bien-être. À partir de la compréhension de phénomènes physiques fondamentaux, il fabrique et étudie des molécules de synthèse aux propriétés singulières et innovantes, qui se prolongent dans de multiples applications : des systèmes optiques aux matériaux intelligents. Il se passionne depuis toujours pour les interactions des molécules avec la lumière, un domaine à l'interface de la chimie et de la physique. « *Ces processus fondamentaux sont étudiés depuis des siècles et certains d'entre eux restent encore à comprendre. J'étudie les molécules qui possèdent des propriétés de photochromisme et de fluorescence. Je reste fasciné par la beauté*



des molécules fluorescentes et photochromes que nous synthétisons : nous cherchons à décrypter le fonctionnement des molécules de manière individuelle. Nous les voyions s'allumer une par une, puis s'éteindre. C'était absolument magique ! ». Le métier de chercheur est « *magnifique* ». « *Nous faisons ce que nous aimons. Nous sommes également libres de notre emploi du temps, de nos objets de recherche et de notre organisation, tout en étant en interaction permanente avec nos collègues et nos étudiants. La science concerne tout le monde, elle n'est pas réservée uniquement aux spécialistes. Dans un monde qui évolue très vite et dans lequel nous devons faire rapidement des choix d'ordre technologique, nous avons tous besoin d'une bonne dose de culture scientifique : la connaissance est un bien commun* » [3].

[1] B. Owens, Beauty and wonder of science boosts researchers' well-being, mars 2022 (nature.com).

[2] B. Vaidyanathan, Work and well-being in science ; an international study, Déc. 2021 ; The role of aesthetics in science, mars 2022.

[3] Rémi Métivier : la beauté des molécules, Université Paris-Saclay (www.universite-paris-saclay.fr/actualites/remi-metivier-la-beaute-des-molecules).

Patricia PINEAU,
Rédactrice en chef.

* redac-chef@actualitechimique.org

Une polymérisation sélective pour un mariage en or

Dans un article intitulé « On-surface polyarene synthesis by cycloaromatization of isopropyl substituents », paru en 2022 dans *Nature Synthesis* [1], des chercheurs de l'EMPA-Dubendorf (Suisse) et de l'Institut Max Planck de Mayence (Allemagne) ont montré qu'une nouvelle réaction de couplage (C-C) et de formation de polymères pouvait être réalisée sur une surface métallique d'or, réaction inédite jusqu'à présent.

En effet, l'immobilisation de molécules organiques choisies (diisopropyle-p-terphényle) à la surface de certaines faces cristallines d'or (Au (111) et/ou Au (110)), suivie du couplage des groupes isopropyle (formation d'une liaison C-C), constitue une nouvelle voie de polymérisation organique. Une telle cycloaromatization d'alcanes au départ de groupes alkyle aussi peu réactifs n'avait pas encore été obtenue et revendiquée ! (figure 1).

Il en résulte des produits aromatiques et polyaromatiques particulièrement d'intérêt pour leurs propriétés optiques et/ou de transport de charges et facilement obtenus à partir de ressources naturelles renouvelables.

Principales étapes de la réaction

La cycloaromatization des groupements isopropyle a lieu via deux intermédiaires stables 2 et 3 (figure 1). L'initiation résulte de la déshydrogénation sélective des groupes isopropyle en groupes isopropényle catalysée par l'or suite à une adsorption spécifique du réactif ! Le couplage intermoléculaire des groupes méthylène (CH₂) conduit alors à la formation de l'intermédiaire 3 qui, par suite d'une nouvelle cycloaromatization, conduit à 4 et ainsi à la polymérisation ; tous ces composés étant visibles et identifiés au microscope à force atomique. Il est à noter que sur une surface isotropique Au (111), les chaînes polymériques sont souvent réticulées, alors que sur une surface anisotropique Au (110), les polymères sont linéaires et non réticulés. Ce résultat montre bien l'influence de l'organisation géométrique de la surface du catalyseur sur l'adsorption et l'activation du réactif ainsi que sur la conversion

des intermédiaires formés. Certains des travaux réalisés par exemple dans le cadre du GdR Or-Nano (voir encadré) ont également montré que la catalyse à l'or était fonction de la taille et de la morphologie des particules mises en œuvre.

Extension de la réaction

Une certaine généralisation du concept de formation d'un noyau aromatique a conduit à la synthèse d'un copolymère, à partir de deux groupes arylène différents, alternant ainsi les entités arylène et phénylène. L'exemple choisi a été obtenu en déposant le 2,7 diisopropylpyrène (5) (figure 2a) sur une surface d'or (Au (111)) portée à 235 °C. La caractérisation STM montre bien la polymérisation de la molécule (intermédiaires 6 et 7) et les images AFM d'un segment de polymère montrent également la structure du polymère attendue avec une alternance d'entités pyrényle et phénylène (figure 2b).

De l'expérience à la théorie

Les expériences de synthèse sont réalisées à la surface de substrats d'or dans des conditions d'ultra vide (2×10^{-10} mbar) à partir de réactifs déposés par sublimation. Une fois le réactif déposé, il est porté à une certaine température (180, 200 ou 235 °C selon l'exemple choisi). Après chaque étape d'activation ou de transformation, la surface est refroidie à 4,5 K pour caractériser (STM et AFM) l'état initial et l'avancement de la réaction étape par étape : état initial d'adsorption, formation et identification de chaque intermédiaire et des polymères obtenus.

La caractérisation des produits et des états stabilisés des intermédiaires réactionnels utilise la microscopie à effet tunnel et la microscopie à force atomique sans contact. En outre, les résultats expérimentaux sont supportés par des calculs théoriques (DFT) qui participent à l'identification des intermédiaires réactionnels, évaluent les états énergétiques de chaque étape et permettent de proposer un mécanisme réactionnel de cycloaromatization.

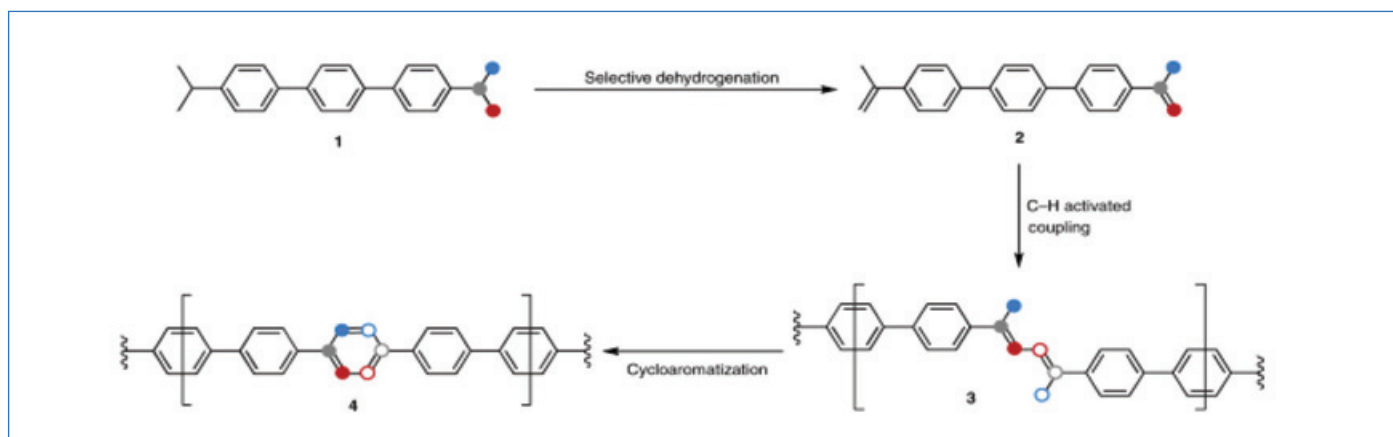


Figure 1 - Formation de nouveaux noyaux phényles à partir d'isopropylterphényles et de polymères (issue de [1], © Nature Synthesis).

Encadré

Le GdR Or-Nano

En France, suite au GdR n° 2986 créé en 2006, Or-Nano est un groupement de recherche (GdR n° 2002) soutenu par le CNRS depuis 2017. Il est centré autour de l'or nanométrique : nanoparticules d'or, films d'or nanométriques et nanoparticules d'alliage contenant de l'or.

Outre la synthèse, réactivité et fonctionnalisation des nanoparticules, trois thèmes sont prioritaires :

- l'ouverture vers les thérapies à bases de nanoparticules d'or ;
- la plasmonique avancée en lien avec la biologie, la catalyse et la nanoélectronique ;
- et enfin, les nouvelles approches théoriques.

En janvier 2018, dans une publication de *L'Actualité Chimique* intitulée « Les nanoparticules d'or pour la catalyse » [2], H. Guesmi et C. Louis mentionnaient que depuis la possible préparation de nanoparticules de taille inférieure à 5 nm, l'or pouvait être un métal actif en catalyse. En outre, lors de l'oxydation du monoxyde de carbone, il avait été montré que l'activité résultait de l'augmentation de la proportion des atomes de surface (< 3 nm,) mais aussi de l'augmentation des atomes de basse coordination. Puis, à partir de la chimie computationnelle (DFT), les propriétés électroniques de nanoparticules d'or (état électronique, transfert d'électrons...) avaient permis de progresser dans les mécanismes réactionnels et d'ouvrir de nouveaux champs d'investigation (oxydation ou hydrogénation sélective, photocatalyse et plasmon...).

Récemment, lors de la tenue de la conférence Or-Nano à Lyon en mars 2022 [3], D. Bourissou (LHFA - Toulouse), dans sa conférence « Gold, a brilliant transition metal » et publications associées, proposait quelques étapes clés et intermédiaires pouvant être appliqués à la catalyse hétérogène à l'or, non sans rapport avec l'objet des travaux de l'EMPA. Il en est de même de H. Guesmi de l'ICGM-Montpellier qui, dans sa présentation « Toward a realistic picture of reactive surface of gold nanoparticles » et publications associées mentionne les transformations morphologiques de nanoparticules d'or en fonction de leur taille et du milieu réactionnel.

• www.or-nano.com

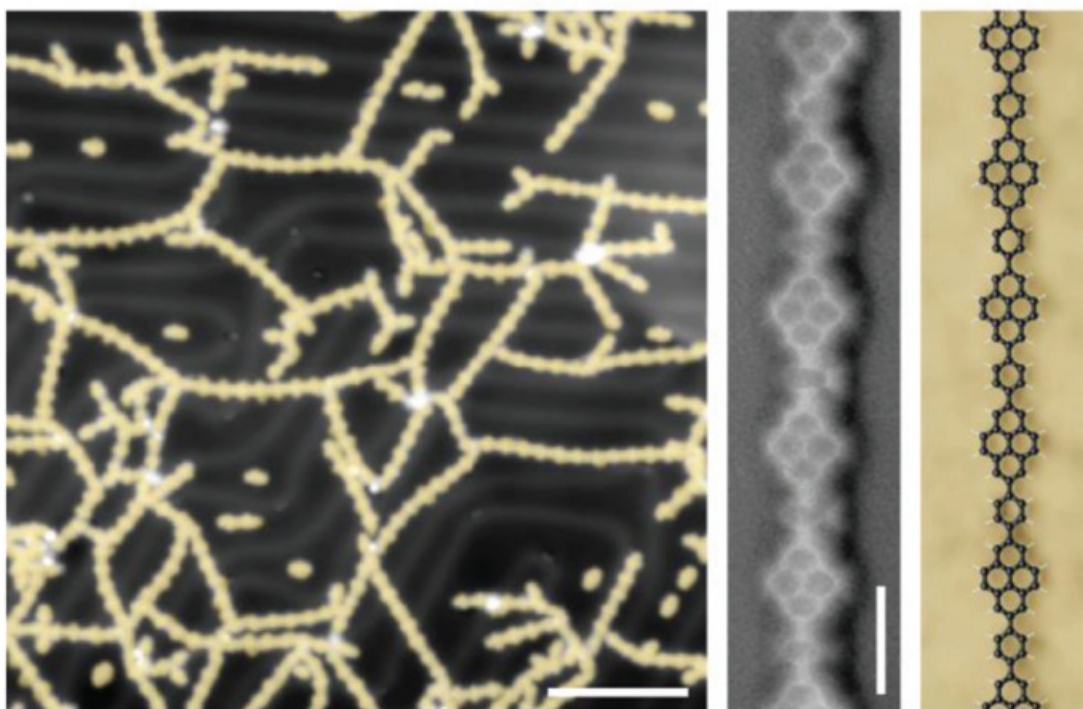
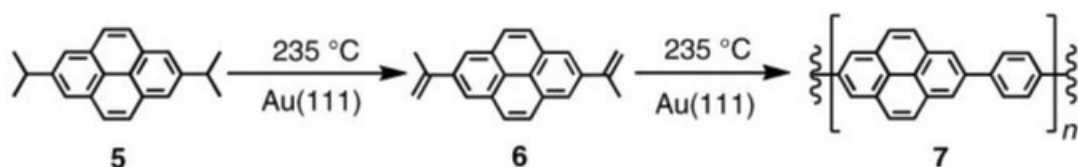


Figure 2 - Formation d'un copolymère poly (2,7-pyrènylène-1,4-phénylène) à la surface de Au (111) (issue de [1], © Nature Synthesis).

[1] A. Kinikar, M. Di Giovannantonio, J.I. Urgel *et al.*, On-surface polyarene synthesis by cycloaromatization of isopropyl substituents, *Nature Synthesis*, **2022**, 1, p. 289-296, <https://doi.org/10.1038/s44160-022-00032-5>

[2] H. Guesmi, C. Louis, Les nanoparticules d'or pour la catalyse, *L'Act. Chim.*, **2018**, 425, p. 17-20.

[3] <http://or-nano.insp.upmc.fr/or-nano-lyon-2022.html>

Joël BARRAULT,

Directeur de recherche honoraire CNRS, conseiller scientifique de Valagro recherche.

* joel2.barrault@gmail.com

Le grain de sel du RJ-SCF

Le prix Pierre Potier des lycéens : rencontre entre les chimistes de la SCF et les lycéens

Le prix Pierre Potier a été créé en 2006 par le Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie pour récompenser les innovations écoresponsables dans le secteur de la chimie dont les applications sont au cœur de la vie quotidienne des consommateurs. Le prix Pierre Potier a pour objectif de mettre en lumière des projets d'entreprises françaises qui innovent pour une « chimie durable ». En 2019, une nouvelle version a vu le jour : le prix Pierre Potier des lycéens. Portée par France Chimie et le Ministère de l'Éducation nationale et de la Jeunesse, cette déclinaison est inspirée du prix Goncourt des lycéens et vise à faire connaître l'industrie de la chimie au-delà des programmes scolaires. Que vous soyez un acteur de l'industrie ou du milieu académique, élève ou professeur en lycée, vous pouvez participer.

Le prix Pierre Potier des lycéens, c'est quoi ?

Ce prix a pour objectif de faire découvrir aux lycéens la chimie d'aujourd'hui et de demain en faveur du développement durable au-delà du parcours scolaire. Il est remis par un panel de lycéens à l'entreprise qu'ils ont sélectionnée comme présentant l'innovation de rupture ayant le plus fort impact. Cette année, plus de 5 500 lycéens de 314 classes ont pris part à la sélection du lauréat.

Comment les lycéens sélectionnent-ils le lauréat ?

La procédure se déroule dans les classes tout au long de l'année scolaire. En octobre, les élèves étudient les projets de onze entreprises candidates proposant une innovation dans le secteur de la chimie en faveur du développement durable. Chaque lycéen vote pour le projet de son choix et les six entreprises qui réunissent le plus de voix sont retenues (voir encadré).

Suite à ce vote, chaque classe de lycéens rencontre des industriels et chercheurs académiques pour les éclairer sur les projets afin qu'elle sélectionne un lauréat. Ces rencontres se déroulent sur une matinée entre janvier et mars, où des vidéos des projets des entreprises nominées, réalisées par France Chimie, sont visionnées. Ce visionnage est suivi du temps d'échanges entre les élèves et le chimiste présent ce jour-là, en les accompagnant pour le travail d'appropriation des dossiers. C'est aussi l'opportunité pour l'intervenant de partager son parcours de chimiste avec la classe afin de leur faire découvrir des métiers de la chimie et de débattre sur des enjeux de la chimie de demain.

Quand le prix est-il décerné ?

Après ces échanges, les élèves désignent le lauréat et la remise des prix a lieu à Paris à l'automne. Les élèves qui souhaitent participer à la cérémonie peuvent élaborer un dossier de candidature. Parmi les dossiers, cinq élèves de cinq classes seront sélectionnés pour y assister.

Pourquoi inscrire une classe de lycéens ?

Les innovations des entreprises qui participent au prix permettent de faire un tour d'horizon de la chimie, via des procédés et applications industriels qu'ils ne soupçonneraient

pas. Il en ressort que les lycéens trouvent « la chimie plus pertinente » avec des solutions modernes apportées à de grands enjeux de l'industrie chimique qui ne sont pas enseignés dans les manuels scolaires. Les connaissances scientifiques sont confrontées à la réalité du terrain. C'est l'occasion d'initier les élèves à la démarche scientifique et à l'esprit critique en proposant et en défendant leurs idées.

Lucas Henry, professeur de physique-chimie au lycée de Cachan, participe pour la 3^e année consécutive avec sa classe de lycéens, car « cette expérience est très enrichissante pour les élèves. Elle leur permet de découvrir le monde de la chimie en dehors des cours dispensés au lycée, et notamment de faire le lien entre ce que l'on apprend au lycée et la réalité du monde industriel et des innovations ». Au cours de l'année, il propose à ses élèves de présenter les projets en compétition en expliquant le but et la pertinence de chacun dans le cadre du développement durable. Les élèves doivent ensuite défendre le projet qu'ils présentent devant la classe en se mettant dans le rôle de l'entreprise à l'origine de l'innovation. C'est l'occasion de renforcer l'esprit critique des élèves et leur aisance à l'oral dans le cadre du grand oral du baccalauréat.

Au-delà de la chimie, les rencontres et échanges avec les chimistes en activité – scientifiques, chercheurs, ingénieurs et chefs d'entreprises – permettent aux élèves de se projeter dans des métiers du secteur.

Dans la classe du lycée de Cachan, Lucas Henry confirme que « ses élèves ont pu découvrir des métiers et des aspects du monde de la chimie qu'ils n'imaginaient pas jusque-là (et lui non plus !) ».

Pourquoi intervenir en tant que chimiste ?

Chaque année, des membres du Réseau des Jeunes chimistes de la SCF (RJ-SCF) et de France Chimie vont à la rencontre des lycéens dans leurs classes ou en ligne. Ces échanges permettent de montrer que la chimie est moderne et innove pour répondre aux enjeux de demain. Les intervenants partagent leur expérience professionnelle et transmettent leur passion de la chimie à la nouvelle génération, éveillant ainsi des vocations. Jérémie Dhainaut, vice-président du RJ-SCF, nous confie qu'« intervenir à l'occasion du prix Pierre Potier des lycéens, au-delà des discussions techniques autour des innovations présentées, c'est avant tout un temps d'échange avec des élèves qui démontrent une grande curiosité concernant la chimie en général et le parcours professionnel de l'intervenant. C'est une excellente opportunité pour eux de découvrir les métiers, comme celui de chercheur, en posant des questions sur la durée des études ou l'importance de l'anglais, mais aussi sur l'équilibre vie professionnelle vs. vie personnelle, le tout dans une ambiance conviviale. C'est aussi l'occasion de promouvoir les métiers de la chimie, et de rassurer certaines sur le fait que les femmes y ont autant leur place que les hommes ».

Les lycéens apportent aussi un regard différent sur les problématiques du secteur. Ils sont d'ailleurs amenés à proposer un sujet dont il leur semble important que l'industrie chimique se préoccupe dans un avenir proche. De quoi inspirer la chimie de demain et les prochaines innovations du prix Pierre Potier des lycéens !

Lycéen ou chimiste, envie de participer à la prochaine édition ?

La prochaine édition sera lancée en octobre 2022. La participation des lycéens est proposée aux classes sur l'ensemble du territoire et concerne tous les lycées, généraux, technologiques et professionnels, de la seconde à la terminale.

Les classes qui souhaitent participer doivent s'inscrire en renseignant le formulaire en ligne*.

Côté chimistes, le recrutement des intervenants se déroulera à partir de novembre 2022 en collaboration avec le RJ-SCF et France Chimie. L'opportunité de partir à la rencontre de la future génération de chimistes qui ne manque pas d'idées !

*www.lesmetiersdelachimie.com ; rubrique « Le prix Pierre Potier des lycéens ».



Les nominés du prix Pierre Potier des lycéens 2022

Chemcycling par BASF



Chemcycling est un procédé de recyclage chimique par pyrolyse qui vise à décomposer les matières plastiques dans leurs éléments de base.

L'huile de pyrolyse peut alors être utilisée comme matière première en lieu et place de ressources fossiles afin d'apporter une solution complémentaire aux procédés existants de recyclage.

Solution virucide par Cleanea



Cleanea propose une machine qui permet de produire, sur place chez l'utilisateur, un détergent et un désinfectant uniquement à partir d'eau et de sels par électrolyse. Elle permet une production en limitant l'empreinte carbone et les déchets plastiques. Une formulation moins complexe en faisant mieux avec moins.

VLDPE par ExxonMobil



En 2019, seulement 5% des emballages alimentaires ont été recyclés, notamment en raison des films plastiques qui sont multicomposants. L'objectif est de proposer une seule couche de plastique, le VLDPE (« very low density polyethylene ») qui sera plus facilement recyclable et dont la production peut être adaptée sur les structures déjà existantes.

Les batteries par HIPERSSYS



Le projet HIPERSSYS développe des batteries avec des matériaux abondants et plus faciles à extraire que les batteries lithium-ion classiques qui utilisent des métaux rares et sont limitées en performance. Élaborées à partir de soufre, silicium et nanotubes de carbone, ces batteries présentent des performances équivalentes aux batteries Li-ion.

Kebanche par Kemica Coatings



Kebanche est une résine polymère, développée pour recouvrir les faces des banches, des moules en métal ou en bois, lorsque le béton est coulé. Actuellement, une huile d'origine minérale est appliquée sur les banches avant chaque moulage du béton, générant une pollution des sols, sous-sols et des nappes phréatiques. Kebanche évite l'utilisation de ces huiles polluantes et son application dure jusqu'à 200 cycles.

Une encre 100 % végétale et résorbable par Eclypse

Le projet Eclypse est une encre de tatouage biosourcée, capable de disparaître et de réapparaître en quelques heures par le biais de principes actifs de disparition et de réapparition. Les pigments de l'encre sont stabilisés dans un biopolymère organisé sous forme d'hélice. Ils peuvent être retirés sur la structure avec une molécule cargo, puis être réappliqués pour faire réapparaître le tatouage.

Retrouvez les nominés et leurs projets en vidéo :

www.francechimie.fr/les-6-projets-nomines-du-prix-pierre-potier-des-lyceens-2022



PODCAST
VIS MA CHIMIE



Podcast Vis ma chimie

En collaboration avec la Fédération Gay-Lussac, le RJ-SCF a interviewé Mailys Grau, fondatrice de Circouleur, qui s'est vu décerner un trophée du prix Pierre Potier en 2020. Venez découvrir ce deuxième épisode !

• <https://anchor.fm/rj-scf>

Fannie LE FLOCH

Docteure en physico-chimie des polymères et médiatrice scientifique.

Nébéwia GRIFFETE

Maître de conférences au Laboratoire PHENIX, Sorbonne Université.

* fannie.lefloch@universcience.fr ; nebewia.griffete@sorbonne-universite.fr



Alors, on se sent plus
FORT que le
26^e élément ?

lelementarium.fr

Avant-propos

Le Bureau de la division Catalyse de la SCF (DivCat) remercie Eric Marceau d'avoir pris l'initiative et la coordination de ce dossier qui met en avant l'exploitation du fer en catalyse par différentes équipes de recherche en France.

Sans vouloir trop dévoiler le contenu, rappelons en préambule que le fer est un métal abondant et non toxique. Des métaux non nobles souvent mis en avant par les temps qui courent (fer, cobalt et nickel), il est le seul à avoir tous les indicateurs au vert pour répondre aux enjeux d'une chimie durable.

Le fer est surtout un métal très fédérateur en catalyse métallique. Ses propriétés, en particulier la variété de ses nombres d'oxydation, sont abondamment exploitées en catalyse enzymatique, homogène et hétérogène. Le fer, seul ou accompagné d'autres métaux, sous forme de complexes

ou au sein de matériaux, y excelle pour activer différentes molécules.

La DivCat a pensé que le fer était donc un candidat idéal pour évoquer la richesse des activités de nos laboratoires, embrassant les différentes formes de catalyse au service d'applications essentielles qui vont de l'énergie aux synthèses industrielles à grands tonnages ou en lien avec la chimie fine.

Nous espérons que ce dossier vous convaincra que le fer n'est pas un métal de transition banal, mais un des métaux, sinon LE métal de la transition énergétique/environnementale.

Nathalie TANCHOUX et Franck LAUNAY
pour le Bureau de la DivCat

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS ILLUSTRÉS

En 1869, Dmitri Mendeleïev pose les premiers concepts du tableau périodique des éléments, l'alphabet du chimiste. Près de 150 ans de recherche seront nécessaires pour confirmer l'existence des 118 atomes qui le constituent. Associés en une infinité d'assemblages par la nature et le chimiste, ces atomes sont à la base des innovations et des objets de notre quotidien. Derrière ce tableau, se cache une modernité que l'on prend plaisir à (re)découvrir.

LÉGENDE

- HALOGÈNES
- MÉTAUX ALCALINO-TERREUX
- ACTINIDES
- GAZ NOBLES
- MÉTAUX DE TRANSITION
- AUTRES
- MÉTAUX ALCALINS
- LANTHANIDES
- Les cases sans illustration correspondent aux atomes artificiels

Numéro atomique: 26, Masse molaire (g/mol): 55.85, Symbole chimique: Fe, Nom: FER

Pour en savoir plus,
lelementarium.fr

FRANCE
CHIMIE

#Gracealchimie

#SituChoisisLaChimie

Société Chimique de France
Le réseau des catalyistes

Le fer en catalyse

Le fer en catalyse : éléments d'introduction

Le fer, un élément d'avenir : pourquoi ?

Parler du fer en catalyse, alors que l'expression « catalyse par les métaux » évoque davantage, *a priori*, les métaux employés dans les grands procédés de catalyse homogène, de catalyse hétérogène et d'électrochimie que sont le platine, le palladium ou le nickel, c'est tout d'abord parler de la caractéristique immédiate qui fait l'intérêt du fer : son abondance, un critère incontournable lorsque l'on traite de la maîtrise de l'exploitation des ressources naturelles, en l'occurrence des ressources minérales. Remplacer les catalyseurs au platine, au palladium ou au nickel, ou pallier leurs limites, en leur substituant des catalyseurs au fer, utilisé seul ou en combinaison : c'est le leitmotiv que vous retrouverez au long de ce dossier, décliné selon les thématiques abordées.

Le fer représente environ 5 % de la masse de la croûte terrestre (soit 63 000 ppm), ce qui fait de lui le deuxième métal le plus abondant après l'aluminium. Il s'inscrit loin devant, par exemple, le nickel (90 ppm) et le cobalt (20 ppm), ou, à l'autre extrême de l'échelle d'abondance, le platine (0,004 ppm) et le rhodium (0,0007 ppm). Les propriétés catalytiques du platine sont certes connues et exploitées depuis deux siècles, mais sa production annuelle est limitée à quelque 180 tonnes et cantonnée presque uniquement à deux zones géographiques, l'Afrique australe pour 80 % (Afrique du Sud, Zimbabwe) et la Russie pour 12 %. À titre de comparaison, la production

de minerai de fer s'est élevée en 2021 à 2,6 milliards de tonnes – utilisées à 98 % en sidérurgie. Les ressources mondiales sont quant à elles estimées à plus de 800 milliards de tonnes de minerai exploitable [1]. Le fer étant de surcroît un métal dont le recyclage est effectif, la pénurie pour la chimie n'est pas pour demain [2].

En tant que ressource facile d'accès, le fer présente un prix évidemment extrêmement attractif (il est à noter que contrairement aux autres métaux, le cours du fer ne s'établit pas par rapport au métal, mais par rapport à ses minerais). Pour illustration, le *tableau* regroupe les prix des métaux des groupes 8 à 12 du tableau périodique (ont été exclus l'osmium, très peu utilisé en catalyse du fait de sa rareté et de sa toxicité, et le mercure, pour les spécificités de son état physique en conditions ambiantes... et sa toxicité). Le prix au kg accessible sur les sites de courtage a été converti en prix par mole de métal, puis comparé à celui du fer pris comme référence. Il en ressort des écarts de coût considérables qui s'étalent sur six ordres de grandeur, difficiles à amortir simplement en diminuant dans le réacteur la quantité de métal onéreux.

L'innocuité de la plupart des composés au fer, autre critère à prendre en compte lorsque l'on vise une « chimie plus verte », participe également à son intérêt. Ceci le distingue en particulier du nickel, recensé comme allergisant et comme cancérigène possible à l'état métallique, et dont la poussière et les dérivés sont connus pour leur toxicité. Comme le

Tableau - Prix des métaux des groupes 8 à 12 sur la période janvier-février 2022 et comparaison (source : www.dailymetalprice.com, consultée le 16 février 2022⁽¹⁾). Le changement de couleur des cases traduit un changement d'ordre de grandeur dans le coût du métal rapporté à 1 mol, relativement à celui du fer. Il a été considéré pour le calcul que le minerai de fer était constitué de magnétite Fe₃O₄.

Fe (minerai) 0,1 \$ / kg 0,008 \$ / mol mét 1 (référence)	Co 70 \$ / kg 4,1 \$ / mol mét 500	Ni 22 \$ / kg 1,3 \$ / mol mét 170	Cu 10 \$ / kg 0,6 \$ / mol mét 80	Zn 4 \$ / kg 0,3 \$ / mol mét 40
Ru 17 000 \$ / kg 1 700 \$ / mol mét 210 000	Rh 534 000 \$ / kg 55 000 \$ / mol mét 6 900 000	Pd 64 000 \$ / kg 6 800 \$ / mol mét 850 000	Ag 750 \$ / kg 80 \$ / mol mét 10 000	Cd 320 \$ / kg 36 \$ / mol mét 4 500
	Ir 127 000 \$ / kg 24 400 \$ / mol mét 3 000 000	Pt 32 000 \$ / kg 6 200 \$ / mol mét 780 000	Au 59 000 \$ / kg 11 600 \$ / mol mét 1 500 000	

rappellent plusieurs articles de ce numéro, le fer est enfin un élément central dans les processus biologiques. Tant les hémoprotéines que les enzymes au fer servent d'inspiration aux chimistes dans la création de systèmes biomimétiques, versions « simplifiées » et néanmoins efficaces des catalyseurs naturels (articles de V. Artero, F. Jaouen, A.B. Sorokin et coll.) [3].

Le fer n'est pas un nouveau venu

Les contributions à ce numéro spécial ont toutes trait à des applications en chimie de synthèse, ou en transformation/production de petites molécules inorganiques dans le domaine de l'énergie (principalement H_2 , O_2 et CO_2). Vous découvrirez que les travaux récents présentés ici s'inscrivent parfois dans la lignée de résultats obtenus dans la seconde moitié du XX^e siècle, et restés parfois anecdotiques face à la compétition de systèmes catalytiques plus performants à base de métaux précieux, ou en raison de la difficulté à élucider les mécanismes de réaction.

Mais il faut rappeler que le fer est déjà central dans d'autres domaines de la catalyse, en chimie de dépollution (oxydation catalytique de polluants gazeux, décomposition des polluants azotés par des zéolithes au fer, catalyse de type Fenton en phase liquide) et en production de gros tonnage. Le fer est le constituant principal du catalyseur de synthèse de l'ammoniac dans le procédé Haber-Bosch ($N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3$), l'un des principaux procédés de l'industrie chimique de base. L'affinité du fer pour les ligands nitrure ou diazote et sa capacité à catalyser la réduction de N_2 sont rappelées dans plusieurs contributions (C. Darcel, M. Robert, A.B. Sorokin et coll.). J.-L. Dubois (Arkema) présente dans son article un rappel des procédés catalytiques construits sur le fer pour lesquels existent des applications industrielles.

Sous forme de carbure formé sous l'action des réactifs, le fer catalyse également une réaction actuellement en plein renouveau, la synthèse de Fischer-Tropsch, transformation du gaz de synthèse CO/H_2 en hydrocarbures longs ou en alcools, selon les éléments promoteurs ajoutés au catalyseur ou les conditions expérimentales. Plusieurs articles récents de *L'Actualité Chimique* sur ce sujet pourront être utilement consultés [4], et l'utilisation de nanocarbures de fer pour cette réaction de création de liaisons C-C est abordée dans l'article de F. Delpech. Une interview de chercheurs du CEA Grenoble montre que cette réaction s'applique également à la valorisation directe de CO_2 dans le cadre de la chaîne de procédé « power to X ».

Suivre la chimie du fer

L'optimisation des systèmes catalytiques au fer se heurte souvent à une difficulté : la compréhension de mécanismes de réaction bâtis sur des intermédiaires dont l'existence est particulièrement fugace, et sur des sites actifs, parfois mélangés à d'autres espèces spectatrices ou compétitrices, dont la structure est difficile à déterminer. Le défi ne concerne donc pas seulement la maîtrise de la réaction catalytique et la synthèse contrôlée du catalyseur, il concerne aussi la caractérisation du fer, avant et pendant la réaction. Certaines techniques spécifiques de caractérisation figurent ainsi comme un fil rouge au travers des articles qui suivent.

Avec un nombre d'électrons d variant de 8 pour le degré d'oxydation 0 à 3 pour le degré +V, le fer possède des propriétés magnétiques variées et de multiples états de spin. La très riche chimie de coordination de l'ion ferreux Fe^{2+} présente par exemple un large panel de complexes haut-spin ($S = 2$), bas-spin ($S = 0$) et de spin intermédiaire ($S = 1$) qui se prêtent aussi bien à la résonance magnétique nucléaire (RMN, paramagnétique ou non), à la résonance paramagnétique électronique (RPE), qu'à la spectroscopie ENDOR qui couple les deux techniques.

De plus, parmi les isotopes du fer, le fer 57 (^{57}Fe , abondance naturelle de 2,2 %) est important pour la spectroscopie Mössbauer, laquelle consiste en la détection de transitions nucléaires (absorption résonante de rayons γ) sensibles au nombre d'électrons dans l'ion ou dans l'atome, et à leur distribution au sein des orbitales [5]. La spectroscopie Mössbauer permet d'obtenir des informations précieuses sur les états d'oxydation et de spin, sur les propriétés magnétiques de l'élément fer et, dans certains cas, sur la géométrie de sa sphère de coordination. Le déplacement isomérique, qui correspond à la localisation des raies sur le spectre, est sensible à la configuration électronique. La position des raies des ions Fe^{2+} est en particulier singularisée par rapport à celles des ions Fe^{3+} et du fer métallique. La transition entre l'état fondamental (spin nucléaire $I = 1/2$) et l'état excité ($I = 3/2$), dont la dégénérescence peut être levée sous l'effet du champ électrique créé par les électrons au niveau du noyau, voit la raie se dédoubler sous l'effet d'un couplage quadrupolaire, fonction de la symétrie du site. La présence d'un champ magnétique externe ou interne au système fournit de plus un sextuplet de raies caractéristique, dont l'écartement donne accès à une mesure de ce champ. Enfin, la forte pénétration des rayons γ permet d'accomplir des mesures en réacteur, sous atmosphère gazeuse (mesures *in situ*) ou en conditions réactionnelles (mesures *operando*), même à très haute température. L'emploi de sources γ radioactives (^{57}Co pour l'analyse du fer) limite cependant la mise en œuvre de cette spectroscopie à une installation sécurisée et à un personnel habilité.

Cette possibilité d'effectuer des mesures en environnement de réaction est partagée avec la spectroscopie d'absorption X (SAX), accessible en synchrotron, pour la même raison de pénétration des photons X incidents. La spectroscopie d'absorption X s'appliquant au domaine d'énergie que l'utilisateur a sélectionné (pour le fer il s'agit le plus souvent du seuil K, qui correspond à l'excitation et à l'abstraction d'un électron 1s, à partir de 7 110 eV), les mesures sont spécifiques de l'élément et le fer peut être étudié à l'instar de n'importe quel métal de transition. Les caractéristiques de la première partie du spectre (XANES), qui recouvre le seuil d'absorption proprement dit et les transitions électroniques le précédant, renseignent sur la symétrie du site et, via la position en énergie du seuil, sur le degré d'oxydation du métal. L'analyse des oscillations EXAFS, qui succèdent au seuil, donne accès à l'environnement local du fer, soit la nature des atomes voisins, leur nombre et les distances interatomiques. Les développements actuels de la SAX permettent une acquisition des spectres avec une résolution temporelle inférieure à la seconde – ce qui autorise le suivi des transformations, même rapides, survenant au sein du solide – et la possibilité d'enregistrer les spectres aux seuils de deux éléments, soit simultanément, soit alternativement, ce qui permet de sonder en une seule expérience les métaux constitutifs d'un système bimétallique.



Les ocres de Roussillon (© E. Marceau).

Des thèmes transversaux

Les articles que vous allez lire couvrent trois domaines de la catalyse : la catalyse par des systèmes moléculaires appliquée à la chimie de synthèse ; les (nano)matériaux alliant le fer à un second élément, utilisés en particulier comme catalyseurs hétérogènes d'hydrogénation ; enfin, les systèmes de catalyse redox employés pour la production et la valorisation de petites molécules. Mais il vous apparaîtra que, malgré leurs différences apparentes, ces trois domaines sont parcourus par plusieurs préoccupations communes :

- l'élucidation des mécanismes de transfert électronique (articles de G. Lefèvre, J. Hannedouche, V. Artero, M. Robert, A.B. Sorokin et coll.) ;
- l'apport des sites fer isolés en catalyse (Y. Champouret, G. Lefèvre, E. Gaudry, F. Jaouen et coll.) ;
- la coopération entre le fer et un second métal dans la définition du site actif (E. Gaudry, E. Marceau, V. Artero et coll.) ;
- l'utilisation de sites porphyriniques au fer pour des réactions extrêmement variées (F. Jaouen, M. Robert, A.B. Sorokin et coll.) ;

- la valorisation de CO₂ par des moyens également très variés (C. Darcel, F. Delpech, V. Artero, M. Robert et coll.) ;
- la création de liaisons C-C ou C-N (Y. Champouret, G. Lefèvre, J. Hannedouche, F. Delpech, M. Robert et coll.) ;
- la transformation sélective de molécules biosourcées (C. Darcel, F. Delpech, E. Marceau et coll.) ;
- et enfin, les difficultés propres à la synthèse contrôlée de nanomatériaux à base de fer et à la quantification des sites actifs (F. Delpech, E. Marceau, F. Jaouen et coll.).

Nous espérons que quelle que soit la communauté dans laquelle vous vous reconnaissez, vous trouverez de l'intérêt à parcourir les articles de ce dossier. Merci à Hélène Olivier-Bourbigou pour son regard sur l'application de ces travaux de recherche encore fondamentale, mais pour lesquels sont d'ores et déjà attendus de nombreux développements.

L'auteur remercie Guillaume Lefèvre (i-CLeHS, Paris) et Alexander Sorokin (IRCELYON, Villeurbanne) pour les éléments fournis sur les techniques de caractérisation.

⁽¹⁾ C'est-à-dire avant le début de l'invasion de l'Ukraine par l'armée russe et les troubles sur les marchés qui en ont découlé, dont on ne peut prévoir actuellement la durée. Au 20 mars 2022, le prix du nickel est de 35 \$/kg, après un pic à 48 \$/kg le 10 mars. À la même date, le cours du palladium s'envolait à plus de 100 000 \$/kg pour redescendre à 80 000 \$/kg dix jours plus tard. Le cours du platine, moins dépendant des approvisionnements russes, est resté quant à lui relativement stable.

[1] <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-iron-ore.pdf> (consulté le 16 février 2022).

[2] Métal pour demain, mais aussi métal... d'avant-hier, dans le développement technologique des sociétés humaines. Pierre Avenas, dans sa chronique sur la sidérite, rappelait le mystère qui entoure l'étymologie des termes latins, grecs et germano-celtiques pour désigner le fer, si dissemblables qu'ils soulignent le compagnonnage ancien du fer avec les diverses civilisations européennes. Les racines balto-slaves, hongroises, basques, sémitiques..., pour ne se limiter qu'aux langues de l'Europe et de la Méditerranée, sont également on ne peut plus différentes ; voir *L'Act. Chim.*, **2018**, 425, p. 4, et <https://elements.vanderkrogt.net/element.php?sym=Fe> (consulté le 17 février 2022).

[3] Un complément intéressant, traitant de l'implication possible du fer dans le développement de la vie sur Terre, peut être trouvé dans l'article de R. Isnard et J. Moran, *L'Act. Chim.*, **2020**, 455, p. 24-30.

[4] Voir par exemple A. Khodakov, V. Ordonsky, Promotion des catalyseurs hétérogènes, *L'Act. Chim.*, **2020**, 447, p. 12-18 ; A. J. Barrios et al., Une solution pour valoriser des déchets plastiques en oléfines légères, *L'Act. Chim.*, **2021**, 467, p. 18-24.

[5] Une fiche présentant plus en détail la spectroscopie Mössbauer peut être consultée dans *L'Act. Chim.*, **1997**, 205, p. 39-40.

Eric MARCEAU,

Maître de conférences, Université de Lille, Centrale Lille, Université d'Artois, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS – UMR 8181), Lille.

* eric.marceau@univ-lille.fr

Toute l'actualité de la
Société Chimique de France
et bien plus...
societechimiquedefrance.fr

Le fer en catalyse : un regard de la chimie appliquée

Les articles de ce dossier couvrent les principaux enjeux d'utilisation vertueuse des ressources naturelles et de développement de procédés à faible impact environnemental, non seulement pour des domaines d'applications majeures de l'industrie chimique (polymères, chimie pharmaceutique, silicones, produits biosourcés), mais aussi de l'énergie, avec un besoin crucial de développement de nouveaux catalyseurs sans métaux précieux ou rares pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique (piles à combustible, électrocatalyseurs par exemple). La sélection des résultats présentés illustre souvent le fort potentiel des catalyseurs au fer, même si leurs performances sont encore inférieures à celles des procédés existants.

En catalyse moléculaire, on notera les réactions particulièrement prometteuses pour l'industrie que sont l'oligomérisation de l'éthylène pour la production d'alpha-oléfines, ou la polymérisation, l'hydrosilylation d'alcènes ou la réduction du CO₂. Nous avons nous-mêmes travaillé en catalyse d'oligomérisation par des complexes au fer qui présentaient une activité élevée. Les limitations que nous avons cependant relevées ont trait à une faible stabilité thermique et à la nécessité d'utiliser une grande quantité d'activateur de type MAO (méthylaluminoxane). La mise en œuvre du procédé avec le fer nécessiterait donc une adaptation des technologies actuellement au point avec d'autres métaux comme le nickel ou le zirconium : temps de séjour, gestion des exothermes et de la formation de cires...

L'importance de l'architecture des ligands comme « régulateur de la réactivité », bien décrite dans ce numéro spécial, est essentielle : le plus marquant est le développement des ligands pince tridentate de type bis-imino-pyridine associés au Fe(0), Fe(II) ou Fe(III), ligand non innocent. Or, en catalyse homogène dans l'industrie, le plus coûteux, c'est souvent le ligand ! La quantité de métal est très faible. On vise de très fortes productivités en TOF ou TON en utilisant des ppm de métal par rapport à la charge, et le catalyseur n'est pas nécessairement recyclé. Ce que l'on demande au métal, c'est d'être supérieur en termes de sélectivité (sous-produits formés, cible rendement très élevée), car les étapes de séparation et de purification des produits sont coûteuses, et quelquefois en termes de robustesse face à la diversité des charges et de leur impuretés potentielles. Cela étant, un autre point important sont les rejets : il faut éviter des traces de métaux éventuellement toxiques dans les produits qui demandent des procédés de purification. C'est le cas en chimie pharmaceutique, mais aussi en pétrochimie avec l'utilisation du chrome ou du nickel. Pour cela, le fer a un rôle à jouer !

Le contrôle de la sélectivité et de la stabilité des catalyseurs via le contrôle de l'unicité du site actif est un enjeu majeur pour un transfert vers l'industrie. La complexité et la diversité des mécanismes réactionnels au fer (une richesse, mais aussi une difficulté) montrent l'importance de soutenir une recherche fondamentale allant vers la compréhension de ces mécanismes (et également des mécanismes d'activation et de désactivation). Comme indiqué dans l'article récent de Sun *et al.* sur l'hydrosilylation : « *Iron-catalyzed organic reactions have been attracting increasing research interest but still have serious limitations on*

activity, selectivity, functional group tolerance, and stability relative to those of precious metal catalysts. Progress in this area will require two key developments: new ligands that can impart new reactivity to iron catalysts and elucidation of the mechanisms of iron catalysis » [1]. Les apports de la chimie théorique et des avancées analytiques (*operando* ou *in situ*) seront très utiles pour mieux décrire les relations structure/réactivité. Il est par exemple important de comprendre pourquoi peu d'exemples de catalyse de métathèse ont été rapportés avec le fer, alors que les études théoriques prédisent que cela est possible [2-3].

On retrouve cet enjeu de sélectivité/stabilité dans l'engouement actuel en catalyse hétérogène des SAC (« single atom catalysts ») et de leur déclinaison en SAA (« single atom alloys ») aux propriétés électroniques et catalytiques inédites. On peut également souligner l'intérêt des catalyseurs bimétalliques, dont la clé du développement tiendra au contrôle de la taille et de la composition de ces particules. Plus généralement, le champ d'application des nanomatériaux au fer est potentiellement important et conditionné à la maîtrise des méthodes de préparation (contrôle des propriétés structurales, morphologiques et de surface). Une avancée marquante est l'utilisation des carbures de fer enrichies en nickel à leur surface pour la catalyse d'hydrogénation du CO₂ activée par induction magnétique (unité pilote de méthanation). D'autres applications émergent de ce concept en électrocatalyse (électrolyse de l'eau). Ce sont ces à-côtés, tirés des propriétés physiques du fer, qui peuvent se révéler différenciants.

Enfin, la réactivité des enzymes est une source d'inspiration importante pour la catalyse au fer, en particulier appliquée à la production électro-assistée d'hydrogène. De même pour les catalyseurs à base de fer-azote-carbone (Fe-N-C) dont la synthèse a été mise à l'échelle par la société Pajarito-Powder aux États-Unis [4]. À souligner, une application intéressante pour les piles à combustible à membrane conductrice de proton de type PAC-PEM, avec un défi majeur qui est la stabilité et la durabilité des catalyseurs en milieu acide, et un axe prometteur avec les développements des PAC à membrane conductrice d'anions PAC-AEM. Le point clé est évidemment ici le remplacement des métaux nobles.

[1] W. Sun, M.-P. Li, L.-J. Li, Q. Huang, M.-Y. Hua, S.-F. Zhu, Phenanthroline-imine ligands for iron-catalyzed alkene hydrosilylation, *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, p. 2721-28. Traduction de l'extrait : « Les réactions organiques catalysées par le fer ont attiré un intérêt croissant en recherche mais présentent encore de sérieuses limitations en activité, sélectivité, tolérance vis-à-vis des groupes fonctionnels, et stabilité par rapport aux catalyseurs à base de métaux précieux. Les progrès dans ce domaine reposeront sur deux développements clés : de nouveaux ligands qui fourniront une nouvelle réactivité aux catalyseurs au fer, et l'éucidation des mécanismes de la catalyse au fer. »

[2] E. de Brito Sá, L. Rodríguez-Santiago, M. Sodupe, X. Solans-Monfort, Toward olefin metathesis with iron carbene complexes: benefits of tridentate σ -donating ligands, *Organometallics*, **2016**, *35*, p. 3914-23.

[3] D.S. Belov, L. Mathivathanan, M.J. Beazley, W. Blake Martin, K.V. Bukhryakov, Stereospecific ring-opening metathesis polymerization of norbornene catalyzed by iron complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, p. 2934-38.

[4] <https://pajaritopowder.com>

Hélène OLIVIER-BOURBIGOU,
Responsable de programme, Direction scientifique, IFPEN.

* helene.olivier-bourbigou@ifpen.fr

Le fer en catalyse

La catalyse par le fer : le point de vue de l'industrie

Le fer est déjà très présent dans les procédés catalytiques industriels. Sans vouloir faire une liste exhaustive, on connaît déjà :

- les catalyseurs d'oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde (molybdates de fer), utilisés en réacteurs multitubulaires ;
- les catalyseurs d'ammoxydation du propylène [1], utilisés le plus souvent en réacteurs à lit fluidisé, ou ceux d'oxydation du propylène et de l'isobutène en acrylonitrile et en (méth)acroléine [2], utilisés en réacteurs multitubulaires (molybdate de bismuth, fer, nickel, cobalt) ;
- les catalyseurs de déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène (oxyde de fer dopé au potassium) [3] ;
- les catalyseurs de synthèse de l'ammoniac dans le procédé Haber-Bosch (magnétite ou wustite comme précurseurs) ;
- les catalyseurs pour la réaction de gaz à l'eau (Fe_3O_4) [4] ;
- certains catalyseurs du procédé Fischer-Tropsch [5] ;
- et dans le procédé Claus [6], le fer supporté sur l'alumine, utilisé pour éliminer des traces d'oxygène et éviter la formation de sulfates. Dans le traitement du biogaz, l'oxyde ferrique est aussi utilisé comme masse de captation de composés soufrés.

Quelques données de marchés de catalyseurs au fer sont regroupées dans le [tableau](#).

En dehors de ces procédés de gros tonnage, on trouve aussi des catalyseurs au fer dans des applications de plus petits volumes, comme les catalyseurs de synthèse de nanotubes de carbone [7], ou pour la pyrolyse du méthane qui coproduit de l'hydrogène et du carbone (voir par exemple la technologie de Hazer Group [8]).

Par ailleurs, les propriétés magnétiques des catalyseurs au fer peuvent être exploitées dans des procédés intensifiés, soit pour séparer le catalyseur en fin de procédé, soit pour augmenter la productivité en confinant le catalyseur dans le réacteur tout en augmentant les débits de réactifs. Dans les technologies en développement, par exemple dans le recyclage des plastiques, on trouve ainsi des procédés où les propriétés magnétiques sont recherchées pour un support de catalyseur facilitant sa séparation (par exemple dans un procédé pour la dépolymérisation par glycolyse du PET (polyéthylène téréphtalate) [9]). Les propriétés magnétiques des aciers ferritiques peuvent aussi être utilisées pour du

chauffage par induction, comme par exemple dans le cas d'un procédé de dépolymérisation du PMMA (polyméthacrylate de méthyle) [10].

Bien sûr, le fer ne fait pas partie de la liste des matières premières critiques [11], et la part qui est utilisée en catalyse est marginale par rapport à l'ensemble des applications. On connaît beaucoup moins la liste des « substances extrêmement préoccupantes candidates en vue d'une autorisation » [12], ainsi que les autres substances qui sont dans la liste d'attente et qui pourraient être un jour appelées à être substituées. L'ONG ChemSec a repris les molécules en question dans une liste unique, « SIN List » (Substitute It Now) [13]. Après une lecture attentive, aucune des substances listées ne contient du fer, ce qui est très encourageant, alors qu'on en trouve de nombreuses contenant plomb, cadmium, chrome, arsenic, sélénium, tellure, cobalt, nickel, zinc, antimoine, étain, gallium, molybdène, vanadium, mais aussi bore, titane, zirconium, aluminium, silicium... et bien sûr leurs sels alcalins et alcalino-terreux.

Le molybdate de fer a aussi été détourné de son application classique pour plusieurs autres réactions : l'oxydation directe du méthanol en diméthoxyméthane (méthylal) [14], la diminution de la teneur en propanaldéhyde dans un flux riche en acroléine [15], le couplage oxydant du méthanol et de l'éthanol en acroléine [16-17]. Les phosphates de fer, connus pour l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique [18], ont aussi été utilisés pour la déshydratation du glycérol en acroléine [19], bien que se désactivant trop rapidement.

Que ce soit sous l'angle des matériaux critiques, ou celui des substances toxiques, les catalyseurs au fer peuvent offrir des alternatives intéressantes. Notamment, il faudrait rechercher des alternatives aux catalyseurs contenant nickel, cobalt, métaux nobles, tungstène et oxyde de titane. Dans le contexte actuel de la crise ukrainienne, avec le souci de moins dépendre de nos importations, la substitution du nickel, du palladium, mais aussi du dioxyde de titane, sont des priorités.

Les axes de développement de nouveaux catalyseurs au fer sont nombreux, et parmi ceux-ci, l'utilisation du couple redox du fer pour le stockage d'hydrogène de longue durée ainsi que pour la production d'hydrogène mérite notre attention [20].

Tableau - Taille du marché de quelques catalyseurs au fer (données 2011).

Réaction	Catalyseur	Tonnes catalyseur/an	10 ⁶ US \$
Ammoxydation du propylène : acrylonitrile	BiMoFeOx	7 000	180
Oxydation du méthanol : formaldéhyde	FeMoOx	1 000	35
Déshydrogénation de l'éthylbenzène : styrène	Fe,K	9 000	75



Catalyseurs d'oxydation au fer : à gauche, du méthanol ; à droite, du propylène.

- [1] Synthèse de l'acrylonitrile, Fiche catalyse n° 20, <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/1990-156-janv-fev-p53-fiche-catalyse-20.pdf>
- [2] Synthèse de l'acroléine par oxydation ménagée du propylène, Fiche catalyse n° 34, <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/1993-173-janv-fev-p91-fichecatalyse.pdf>
- [3] Styrène, Documentation pédagogique n° 4, *L'Act. Chim.*, **1994**, 182, p. 19-21.
- [4] Préparation du gaz pour la synthèse de l'ammoniac, Fiche catalyse n° 28, <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/1991-163-mai-juin-p227-fiche-catalyse28-1.pdf>
- [5] G. Lefebvre, A. Chauvel *et al.*, Perspectives de la synthèse Fischer-Tropsch, *L'Act. Chim.*, **1982**, 97, p. 23-29 ; B. Voillequin, F. Luck, La synthèse de Fischer-Tropsch : une réaction à deux mécanismes limites, *L'Act. Chim.*, **2011**, 350, p. 16 et compl.
- [6] Procédé et catalyse Claus, Fiche catalyse n° 8.
- [7] P. Serp, J. Beausoleil, B. Caussat, P. Delprat, C. Haunold, Un procédé catalytique pour une production industrielle de nanotubes de carbone : genèse et perspectives d'évolution vers le graphène, *L'Act. Chim.*, **2017**, 414, p. 30-37.
- [8] <https://hazergroup.com.au/about/#ourmarkets>
- [9] M. Vilaplana Artigas, L. Mestrom, R. De Groot, V. Philippi, C. Guerrero Sanchez, T. Hooghoudt, Brevet US 2016/0107981, **2016**.
- [10] A.T. Ural, R. Sarioglu, Y. Uludag, M.K. Ural, Pyrolysis reactor, Brevet PCT WO2019/226135, **2019**.
- [11] Commission européenne, Critical raw materials, https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_fr
- [12] ECHA, REACH, SVHC (substances candidates à autorisation), <https://echa.europa.eu/fr/candidate-list-table>
- [13] Chemsec, SIN List, <https://sinlist.chemsec.org>
- [14] J.-L. Dubois, Procédé de synthèse directe de (méth)acroléine à partir d'éthers et/ou d'acétals, Brevet FR3019545, **2018**.
- [15] J.-L. Dubois, Improved process for manufacturing acrolein/acrylic acid, Brevet EP2673252, **2013**.
- [16] V. Foliard, G. Postole, L. Marra, J.-L. Dubois, A. Auroux, Synthesis of acrolein by oxidative coupling of alcohols over spinel catalysts: microcalorimetric and spectroscopic approaches, *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, 10, p. 1889-1901.
- [17] V. Foliard, J. De Tommaso, J.-L. Dubois, Review on alternative route to acrolein through oxidative coupling of alcohols, *Catalysts*, **2021**, 11(2), 229.
- [18] G. Hecquet, D. Huchette, Système catalytique et son application à l'oxydéshydrogénation d'acides carboxyliques saturés, Brevet FR2657792, **1991**.
- [19] J.-L. Dubois, Procédé de fabrication d'acroléine à partir de glycérol, Brevet FR2921361, **2009**.
- [20] S. Takenaka, K. Nomura, N. Hanaizumi, K. Otsuka, Storage and formation of pure hydrogen mediated by the redox of modified iron oxides, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2005**, 282, p. 333-341.

Jean-Luc DUBOIS,

Directeur scientifique « Catalyse, procédés, renouvelables et recyclage », Arkema, Colombes.

* jean-luc.dubois@arkema.com

Le procédé « Power-to-X » pour la valorisation de CO₂ en carburants

Interview de Geneviève Geffraye et Alban Chappaz par Eric Marceau et Pascal Fongarland

Lorsque l'on parle du CEA, on pense à la filière nucléaire. Le projet sur lequel vous travaillez concerne la production catalytique d'hydrocarbures : quel rapport avec le CEA ?

Associer le CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) uniquement au nucléaire est plutôt réducteur. Le CEA-Liten mène notamment des travaux de R&D sur les nouvelles technologies de l'énergie : solaire photovoltaïque, batteries, hydrogène, systèmes et réseaux d'énergie... L'institut possédait initialement un savoir-faire dans la fabrication à façon de réacteurs intensifiés, compacts, de géométrie complexe. Puis des recherches ont été menées sur la production d'hydrogène décarboné, son stockage et son utilisation. Une équipe a entrepris de travailler sur la valorisation du dioxyde de carbone par hydrogénation, sous l'angle à la fois de la chimie et de l'établissement du bilan énergétique. Le nom de la chaîne de procédé, « Power-to-X », résume la démarche (figure 1) :

- Power : pour l'utilisation d'énergies électriques renouvelables intermittentes telles que le photovoltaïque ou l'éolien, pour la production de H₂ par électrolyse ;

- X : pour les molécules d'intérêt visées – dans le cas présent, des hydrocarbures – selon la source d'énergie et la localisation de l'implantation. C'est une vision intégrée, évolutive, avec un mot-clé : l'adaptabilité.

Si l'énergie nucléaire prend sa part, ce sera aussi au travers de l'intégration de la chaleur produite. Cette chaleur décarbonée est un vecteur énergétique qui pourra par exemple être mobilisé pour alimenter les procédés d'électrolyse haute température et pour la capture du CO₂.

La réaction de Fischer-Tropsch est une réaction catalytique ancienne : quelle est la nouveauté de votre approche ?

C'est le dioxyde de carbone (CO₂) que nous cherchons à valoriser directement, dans un seul réacteur, sans passage par une

étape indépendante de production de CO par « reverse water gas shift reaction ». Dans notre procédé, cette réaction se fait sur le même catalyseur que la réaction de couplage C-C qui lui succède. Nos premiers travaux portaient sur l'hydrogénation de CO₂ en méthane ou en méthanol. Devant les succès obtenus, nous avons tenté un niveau de complexité supérieure. La littérature sur la réaction de Fischer-Tropsch à partir de CO₂ est très restreinte et ne date que de ces quinze-vingt dernières années.

Pourquoi cette différence ?

La réaction à partir de CO₂ produit davantage d'eau, et cette pression partielle plus élevée a un impact négatif sur la cinétique et sur le catalyseur, notamment le vieillissement de celui-ci. Par rapport à la réaction classique, le modèle cinétique doit être revu, et les changements à anticiper concernent également le réacteur.

Pour la synthèse du méthanol ou du diméthyléther à partir de CO₂, on sait déjà qu'il faudra faire évoluer les réacteurs en y ajoutant des adsorbants ou des membranes pour déplacer les équilibres. Ce n'est pas encore aussi clair pour la réaction de Fischer-Tropsch, mais il est possible que ce soit un enjeu.

Les deux métaux les plus couramment utilisés pour catalyser la réaction de Fischer-Tropsch à partir de CO sont le fer et le cobalt : pourquoi avoir privilégié le fer ?

Des deux métaux, le fer est le meilleur pour catalyser aussi la conversion *in situ* de CO₂ en CO.

Développez-vous vous-mêmes le catalyseur ?

Dans notre équipe, nous allons plutôt intervenir sur le couple catalyseur-réacteur et sur la définition des conditions opératoires. Nous collaborons avec des partenaires académiques

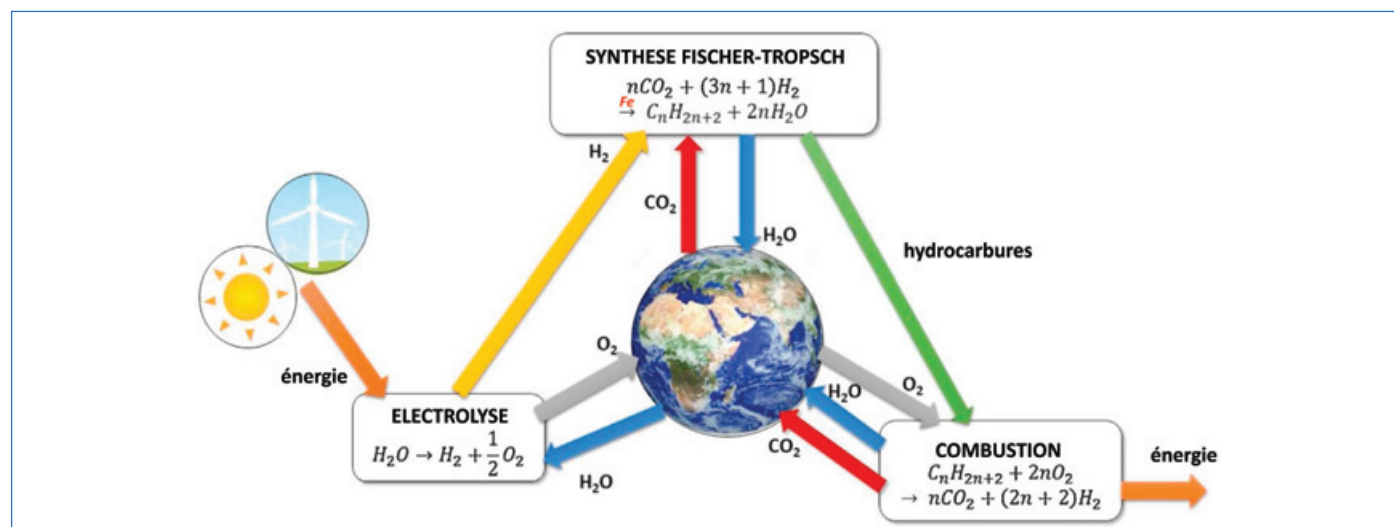


Figure 1 - Concept du procédé « Power-to-X » pour la production d'hydrocarbures de synthèse.

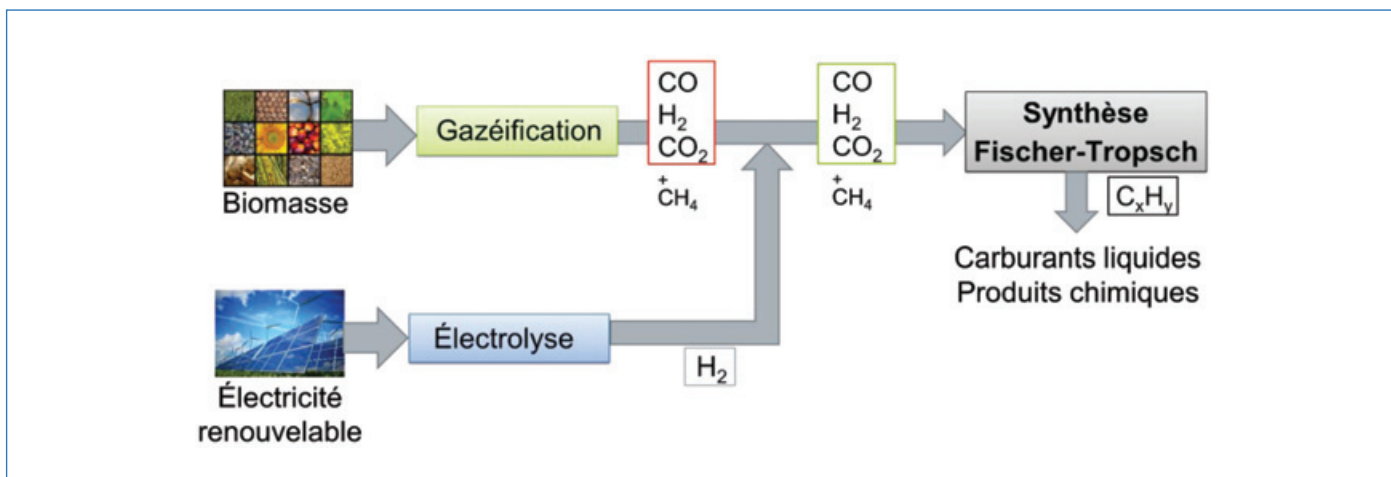


Figure 2 - Schéma conceptuel d'un procédé « Power & Biomass to X ».

spécialistes de la catalyse, à travers des thèses co-encadrées. Les protocoles de préparation sont tirés de la littérature et l'étude cinétique initiale est menée chez le partenaire académique, avant d'être transposée chez nous. Nous possédons par exemple des bancs de vieillissement utilisables sur des durées longues, ce qui n'est pas forcément faisable dans un laboratoire universitaire.

Avez-vous déjà eu des surprises lors du passage du catalyseur étudié en laboratoire académique au réacteur de taille supérieure disponible chez vous ?

Nous n'avons pas d'exemple sur le fer, mais cela est arrivé sur un catalyseur au cobalt. Par rapport aux résultats du laboratoire universitaire, la conversion que nous obtenions était plus basse, les sélectivités en produits étaient légèrement différentes. Après avoir exploré différentes hypothèses, nous avons conclu que l'activation thermique du catalyseur avant réaction ne se faisait pas exactement de la même façon, peut-être parce que les thermocouples n'étaient pas positionnés aux mêmes endroits du réacteur, et la mesure de la température n'était pas identique entre notre poste d'activation et le leur.

Dans quel domaine « Power-to-X » pourra-t-il être appliqué ?

Il n'y a pas d'installation type qui a été prédéfinie. Cependant, si on s'intéresse aux ressources carbonées mobilisées pour ces procédés, deux domaines apparaissent particulièrement prometteurs. Le premier concerne la valorisation des mélanges CO₂/CO/H₂ accessibles par gazéification des déchets lignocellulosiques ou des déchets urbains (« Power & Biomass-to-X »). La composition de la phase gazeuse sera ajustée par ajout d'hydrogène décarboné pour un meilleur rendement en carbone (figure 2). Le second domaine est la valorisation du CO₂ atmosphérique ou du CO₂ capté dans des fumées industrielles. Dans ce cas, les dépenses énergétiques sont plus lourdes car il faut prendre en compte le coût du captage du CO₂ et de la production d'hydrogène. Les hydrocarbures renouvelables visés par synthèse Fischer-Tropsch seront certainement de type e-kérosène (kérosène « neutre en carbone »). Il y a un consensus qui émerge sur le fait que les carburants lourds, tels que ceux utilisés pour l'aviation, ne seront pas substituables par des batteries.

Il faut noter qu'un autre poste reste actuellement coûteux : celui de la production de H₂. Pour cela, il faudra compter sur le déploiement à grande échelle des systèmes d'électrolyse

de l'eau à partir d'énergie bas carbone renouvelable, pas encore disponibles.

De quelle capacité pourraient être les unités ?

Avant de définir une capacité d'unité, la question centrale sera celle de la rentabilité. Le seuil de rentabilité a été évalué à une production de l'ordre de 100 mégawatts. Néanmoins, les hypothèses de cette étude pourraient être revues dans un contexte énergétique qui évolue en permanence, notamment à la lumière du nouveau défi d'indépendance énergétique qui se présente en Europe.

On peut imaginer de petites unités délocalisées, construites pour profiter d'une source d'énergie locale, mais le risque est celui d'une rentabilité faible. À l'inverse, l'implantation de l'unité peut être proche d'un lieu de production massive de CO₂, de raffinage ou de consommation des produits, comme une unité de production de kérosène de synthèse qui serait implantée pour alimenter un aéroport. Cependant, si la source de carbone est de la biomasse, un facteur limitant dans le bilan énergétique et environnemental global sera le rayon d'approvisionnement vers le site de gazéification. Dans tous les cas, il ne s'agit pas d'un développement massif à court terme. On parle d'un développement progressif, ne serait-ce que pour avoir le temps de diversifier et augmenter notre production d'électricité bas carbone et renouvelable, investir dans les dispositifs et infrastructures de capture et transport de CO₂, ou encore adapter la réglementation à ces nouveaux carburants.

Comment le CEA prévoit-il de commercialiser cette technologie ?

Il n'y a pas de commercialisation directe. Le CEA dépose des brevets qu'il licencie ensuite à des sociétés partenaires qui peuvent les exploiter. Par exemple, un transfert de technologie a été réalisé dans le cas de la méthanation, pour laquelle des réacteurs millistructurés intensifiés ont été développés (figure 3). Dans ce cas, la fabricabilité a été établie et brevetée par le CEA, optimisée dans un projet commun avec la société ALCEN, et les réacteurs sont commercialisés par leur filiale KHIMOD.

Comment votre projet se positionne-t-il par rapport aux autres acteurs de la filière énergie et carburants, comme IFPEN ?

Nous avons des savoir-faire communs, mais également des différences. On pourrait parler de complémentarité, déjà en



Figure 3 - Exemple de réacteur intensifié développé pour l'hydrogénation du CO₂ (désigné pour traiter 1 Nm³/h de gaz entrant).

ce qui concerne nos compétences historiques, plutôt du côté de la chimie pour IFPEN, et du côté de la physique pour le CEA. À notre connaissance, la valorisation directe de CO₂ par la voie Fischer-Tropsch est une spécificité du CEA. À l'inverse, nous n'interviendrons pas sur la transformation des hydrocarbures issus de cette réaction (raffinage, mise aux spécifications), qui est indispensable pour leur utilisation comme carburants, et qui fait partie du savoir-faire d'IFPEN.

***Avec quels partenaires académiques avez-vous travaillé ?
Comment le lien a-t-il été créé ?***

Nous sommes allés chercher ces collaborations, qui sont issues de rencontres lors de congrès ou d'écoles d'été. Notre première collaboration a été établie avec l'équipe d'Anne-Cécile Roger (ICPEES, Strasbourg) et portait sur la méthanation de CO₂ au moyen de catalyseurs au nickel. Nous travaillons maintenant avec eux sur la synthèse du méthanol et de ses dérivés, comme le diméthyléther. Les travaux sur les catalyseurs au fer pour la synthèse Fischer-Tropsch se font avec l'équipe de Pascal Fongarland (laboratoire CP2M, CPE Lyon). Sur le stockage de H₂, nous avons enfin des collaborations avec Isabelle Pitault (LAGEPP, CPE Lyon) et Valérie Meille (IRCELYON).

Quels débouchés peut-on prévoir dans cette filière pour les jeunes chimistes ?

Ils sont nombreux, car rien n'est encore abouti. Les recherches en France dans la valorisation de H₂ et de CO₂ vont s'intensifier, y compris par volonté politique en réponse aux besoins de décarbonation de l'industrie, des transports et du réseau de gaz. La catalyse de transformation de CO₂ est très différente de celle de CO, les procédés développés doivent être adaptés aux besoins, et toutes les compétences seront utiles : en synthèse de catalyseurs, en études mécanistiques, en génie des procédés, en gestion des flux thermiques, également en économie et en analyse des cycles de vie. Même la méthanation redevient une réaction d'actualité, dans le contexte actuel d'une limitation possible des approvisionnements en gaz naturel. Il y a tout à faire !

Eric MARCEAU* et **Pascal FONGARLAND**, division Catalyse de la SCF (DivCat).

Geneviève GEFFRAYE et **Alban CHAPPAZ** sont ingénieurs-chercheurs au CEA-Liten, Laboratoire Réacteurs et Procédés.

* eric.marceau@univ-lille.fr

Glossaire

AEM	« anion-exchange membrane » (membrane échangeuse d'anions)
AP	acide palmitique
ARM	« atomic resolution microscopy » (microscopie électronique à résolution atomique)
AS	acide stéarique
ATC	agent de transfert de chaîne
ATR-FTIR	« attenuated total reflectance – Fourier-transform infrared » (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée)
BIP	bisiminopyridine
COD	1,5-cyclooctadiène
CPBA	« chloroperbenzoic acid » (acide chloroperbenzoïque)
CPME	cyclopentylméthyléther
Cp	cyclopentadiényle
Đ	dispersité
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène
DFT	« density functional theory » (théorie de la fonctionnelle de la densité)
Dipp	2,6-diisopropylphényle
DMC	diméthylcarbonate
dppe	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
DPU	dépôt-précipitation à l'urée
dr	« diastereomeric ratio » (ratio diastéréomérique)
DRA	« direct reductive amination » (amination réductrice directe)
EDX	« energy-dispersive X-ray spectroscopy » (spectroscopie de fluorescence X par analyse dispersive en énergie)
ee	excès énantiomérique
ENDOR	« electron nuclear double resonance » (double résonance électronique et nucléaire)
éq	équivalent
er	« enantiomeric ratio » (ratio énantiomérique)
ERH	électrode de référence à hydrogène
EXAFS	« extended X-ray absorption fine structure » (structure fine étendue d'absorption des rayons X)
FT	réaction de Fischer-Tropsch
HDA	hexadécylamine
HDO	hydrodésoxygénation
HR-EELS	« high resolution electron energy loss spectroscopy » (spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons à haute résolution)
IMes	1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazole-2-ylidène
IPr	1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazole-2-ylidène
MAO	méthylaluminoxane
Mes	mésityle (2,4,6-triméthylphényl)

MET	microscopie électronique en transmission
Na₂EDTA	sel disodé de l'acide éthylènediaminetétraacétique
NHC	« <i>N</i> -heterocyclic carbene » (carbène <i>N</i> -hétérocyclique)
NMP	N-méthylpyrrolidinone
NP	nanoparticule
PAC	pile à combustible
PCTC	polymérisation coordinative par transfert de chaîne
PEM	« proton-exchange membrane » (membrane échangeuse de protons)
PMHS	polyméthylhydrosiloxane
PS	photosensibilisateur
RMN	résonance magnétique nucléaire
RPE	résonance paramagnétique électronique
RRO	réaction de réduction du dioxygène
SAA	« single-atom alloy » (alliage à site atomique isolé)
SAC	« single-atom catalyst » (catalyseur à site atomique isolé)
SAR	« specific absorption rate » (puissance de chauffe, W/g)
SAX	spectroscopie d'absorption X (constituée du XANES et de l'EXAFS)
SCE	« saturated calomel electrode » (électrode au calomel saturée)
SD	« sacrificial donor » (donneur sacrificiel d'électrons)
SHE	« standard hydrogen electrode » (électrode standard à hydrogène)
sMMO	« soluble methane monooxygenase » (méthane monooxygénase soluble)
SOMO	« singly occupied molecular orbital » (orbitale moléculaire occupée par un seul électron)
STEM-HAADF	« scanning transmission electron microscopy-high-angle annular dark-field imaging » (microscopie électronique en transmission à balayage, en mode champ sombre annulaire aux grands angles)
Ta	température ambiante
<i>t</i>-PBO	<i>trans</i> -4-phényl-but-3-èn-2-one
TCLM	transfert de charge du ligand vers le métal
TFA	acide trifluoroacétique
TMDS	1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tétraméthyléthylène-diamine
TOF-SIMS	« time-of-flight secondary-ion mass spectroscopy » (spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol)
TON	« turnover number » (quantité de substrat, en mol, qu'une mole de catalyseur peut transformer avant de s'inactiver)
TOF	« turnover frequency » (TON par unité de temps ; fréquence de rotation)
TPP	tétraphénylporphyrine
WAXS	« wide-angle X-ray scattering » (diffusion des rayons X aux grands angles)
XANES	« X-ray absorption near edge structure » (spectroscopie de structure proche du seuil d'absorption des rayons X)
XPS	« X-ray photoelectron spectroscopy » (spectroscopie de photoélectrons X)

Le « chemin de fer » de la catalyse de polymérisation coordinative

Résumé Les cinquante dernières années ont vu le développement d'un nombre considérable de complexes moléculaires pour la catalyse de polymérisation, comprenant un éventail de ligands de plus en plus sophistiqués. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1990 que des catalyseurs homogènes efficaces à base de fer ont émergé dans la littérature. Cet article fait le point sur ce domaine, à travers la description de quelques exemples représentatifs de ces systèmes pour la catalyse de polymérisation des oléfines et des diènes conjugués.

Mots-clés Complexe de fer, catalyse de polymérisation, éthylène, oléfines, diènes conjugués.

Abstract The "iron railroad" of coordinative polymerization catalysis

Over the last fifty years, a considerable number of molecular complexes has been developed for polymerization catalysis, involving a range of more and more sophisticated ligands. But it is only at the end of the 1990s that efficient iron-based homogeneous catalysts have emerged in the literature. This article reviews this domain through the description of some representative examples for the polymerization catalysis of olefins and conjugated dienes.

Keywords Iron complex, polymerization catalysis, ethylene, olefins, conjugated dienes.

La catalyse de polymérisation par coordination-insertion

Les polyoléfines (polymères hydrocarbonés tels que polyéthylène, polypropylène, polystyrène...) représentent à elles seules plus de la moitié de la production de polymères synthétiques [1]. Leur popularité est essentiellement due à leurs propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques, variées et uniques, auxquelles s'ajoute leur faible coût de production et de mise en forme. Ces propriétés remarquables résultent en général des interactions entre les chaînes macromoléculaires et de leur agencement dans l'espace. Bien qu'il existe différents processus de polymérisation, seule la catalyse de polymérisation par coordination-insertion est capable de contrôler la microstructure de la chaîne en croissance, c'est-à-dire l'agencement successif des configurations de chaque unité répétitive [2].

La catalyse de polymérisation par coordination-insertion a été découverte au milieu du XX^e siècle par Karl Ziegler et Giulio Natta (prix Nobel de chimie 1963), originellement sur les monomères éthylène et propylène. Comme indiqué dans la figure 1, elle fait intervenir un complexe métallique, le précatalyseur, en général associé à un cocatalyseur. Dans la majorité des cas, le cocatalyseur est un composé à base d'alkylaluminium (AlR_3 , R = alkyle) en présence d'un dérivé boré, ou du méthylaluminoxane (MAO), qui transfère un groupe alkyle R

sur le métal M du précatalyseur afin de générer l'espèce active (étape d'activation). Par la suite, la croissance de la chaîne polymère s'effectue progressivement par coordination du monomère au centre métallique M, puis par migration/insertion dans la liaison métal-carbone (étapes d'amorçage et propagation). Enfin, lorsque le processus de polymérisation est dit « non vivant », des terminaisons de chaîne se produisent, entre autres, par des réactions de transfert β -H vers le métal M, ou de transfert à l'aluminium du cocatalyseur (étape de terminaison).

Les catalyseurs majoritairement utilisés pour des applications industrielles sont des catalyseurs hétérogènes. Ils présentent des activités élevées, mais conduisent généralement à une large répartition de la longueur des chaînes (« dispersité » \mathcal{D} élevée). Ceci est principalement dû à la formation de plusieurs sites actifs lors de l'activation par un grand excès de cocatalyseur. À l'opposé, les catalyseurs homogènes, qui sont à site unique, permettent de contrôler plus précisément la sélectivité du processus et ainsi de produire des polymères avec une microstructure bien définie et une dispersité étroite. Le contrôle du processus réside en effet dans le mode d'insertion de l'unité monomère, qui est dicté par l'environnement de la sphère de coordination du métal. Les catalyseurs homogènes originels pour la polymérisation des oléfines sont à base de complexes métallocènes du groupe IV, souvent associés à un grand excès de MAO [2]. Les cinquante

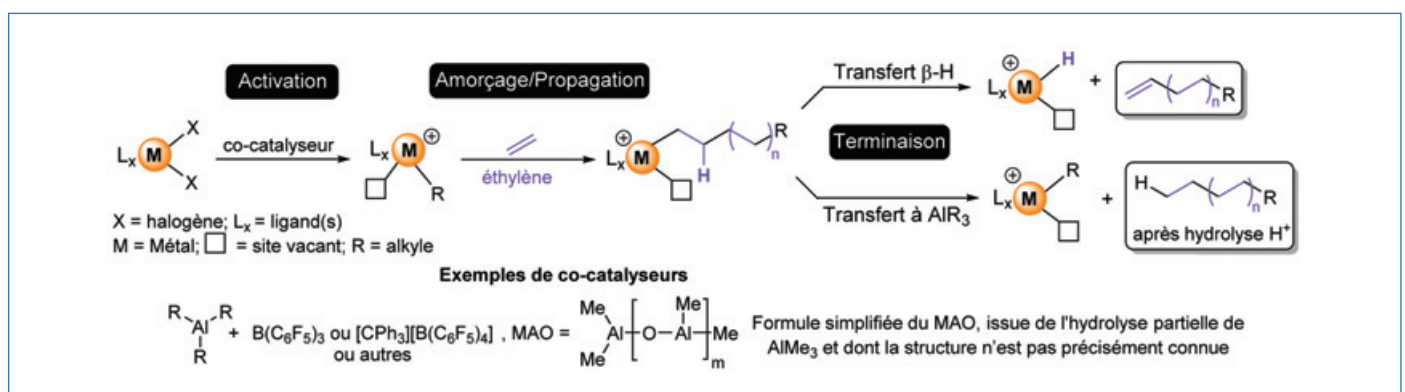


Figure 1 - Étapes élémentaires de la catalyse de la polymérisation coordinative et exemples de terminaisons de chaîne.

dernières années ont vu le développement d'un nombre considérable de complexes moléculaires de métaux (principalement éléments de transition et éléments f) impliquant un éventail de ligands de plus en plus sophistiqués. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1990 que des catalyseurs homogènes efficaces à base de fer ont émergé dans la littérature pour des applications en polymérisation.

Cet article fait le point sur ce domaine à travers la description de quelques exemples représentatifs de ces systèmes depuis la fin des années 1990. La première partie est consacrée à la catalyse de polymérisation des oléfines, avec un accent particulier sur l'éthylène. Dans une seconde partie sont présentés les résultats les plus notables selon nous pour la polymérisation des diènes conjugués. Les activités des catalyseurs sont exprimées en grammes de polymère produit par mole de catalyseur par heure de réaction, le cas échéant complétées par unité de pression. Ces activités sont classées suivant l'ordre suivant : très élevée ($\geq 10^7$ g.mol⁻¹.h⁻¹), élevée (10^7 - 10^6 g.mol⁻¹.h⁻¹), bonne (10^6 - 10^5 g.mol⁻¹.h⁻¹), modérée (10^5 - 10^4 g.mol⁻¹.h⁻¹) et faible ($\leq 10^4$ g.mol⁻¹.h⁻¹). Elles peuvent être comparées, même s'il faut garder à l'esprit que les conditions expérimentales doivent être prises en considération pour une comparaison objective.


Une volonté de fer : des ligands étonnamment adaptés

Les investigations menées simultanément en 1998 par les groupes de V.C. Gibson, M. Brookhart et A. Bennett ont tout d'abord mis en évidence une efficacité et une sélectivité exceptionnelle de complexes à base de FeCl₂ (ou FeBr₂) pour la polymérisation ou l'oligomérisation de l'éthylène après activation avec un excès de MAO [3] (tableau I). Les activités

catalytiques étaient supérieures aux catalyseurs hétérogènes conventionnels Ziegler-Natta (10^3 - 10^5 g.mol⁻¹.h⁻¹.bar⁻¹), voire comparables aux catalyseurs homogènes du groupe IV de type métallocène/MAO (10^6 - 10^8 g.mol⁻¹.h⁻¹.bar⁻¹) [4].

La caractéristique essentielle de ces complexes de fer est la présence d'un ligand neutre tridenté N[^]N[^]N[^], la bis(imino)pyridine (BIP), facilement accessible en synthèse et dont les propriétés électroniques et stériques sont aisément modifiables. Les propriétés du complexe (BIP)FeCl₂ induites par la nature/structure du ligand vont non seulement influencer l'activité du catalyseur, mais aussi aboutir à la formation de matériaux polymériques d'intérêt, tels que particulièrement les α -oléfines (les cires linéaires) et les polyéthylènes à poids moléculaire élevé. Les premiers travaux se sont focalisés sur la variation de structure des groupements *N*-aryle du ligand BIP, avec notamment l'influence stérique de substituants en position *ortho*. Ainsi, la présence de groupements isopropyle ou méthyle (tableau I, complexes **1** et **2**, respectivement) limite l'apparition de terminaisons de chaîne par transfert β -H et conduit à un polyéthylène strictement linéaire de haut poids moléculaire ($M_w > 10^5$ g.mol⁻¹) avec des activités élevées [3]. Une activité très élevée du catalyseur ($> 2 \times 10^7$ g.mol⁻¹.h⁻¹.bar⁻¹) peut être obtenue en introduisant un groupement méthyle supplémentaire en position *para* (complexe **3**). En revanche, la présence d'un seul substituant Me en *ortho* (complexe **4**) donne exclusivement des α -oléfines linéaires ($< C_{30}$), et un groupement ^tBu plus encombrant (complexe **5**) produit un mélange oligomère/polymère avec une dispersité large ($\mathcal{D} > 100$). Dans ces deux cas, les terminaisons de chaîne par transfert β -H sont favorisées à cause du faible encombrement stérique du métal des catalyseurs. Par ailleurs, le passage du dérivé cétimine (Me-C=N-) au dérivé aldimine (H-C=N-) entraîne une réduction du poids moléculaire du polymère d'un facteur compris entre 2 et 6, ainsi

Tableau I - Complexes de fer bis(imino)pyridine pour la polymérisation de l'éthylène.

Complexe	R ¹ /R ^{1'}	R ² /R ^{2'}	R ³ /R ^{3'}	T [°C]	Activité (x 10 ⁶) [g.mol ⁻¹ .h ⁻¹ .bar ⁻¹]	M _w [g.mol ⁻¹]	\mathcal{D}
1	Me	Me	H	50	9,3	242 000	25,3
2	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	H	50	5,4	611 000	9,5
3	Me	Me	Me	50	20,6	148 000	10,7
4	Me	H	H	50	1,3	700	2,1
5	^t Bu	H	H	50	3,75	Oligomère/Polymère 840/10 000	105,1
6	Cl	Cl	H	0	12,8	13 300	5,2
7	Br	Br	H	0	8,6	101 000	54,3
8	F	H	F	60	110	Oligomère < 1 000	-
9	CH(Ph) ₂ /Me	CH(Ph) ₂ /Me	Me/H	80	22,4	25 000	5,1
10	Me	Me		100	14,6	10 900	2,0

qu'une diminution de l'activité du catalyseur d'environ un ordre de grandeur pour un même groupement *N*-aryle [3].

En parallèle de ces effets stériques, l'influence des propriétés électroniques des groupements *N*-aryle a fait l'objet de plusieurs études. Par exemple, les dérivés portant des substituants chlorure ou bromure sur les positions *ortho* 2 et 6 (tableau I, complexes **6** et **7**) ont donné des activités élevées et conduisent à la formation d'un polyéthylène linéaire avec $M_w = 10^5$ - 10^6 g.mol⁻¹, contrairement au dérivé 2,6-fluoré qui mène à la production d'oligomères. Mais des activités très élevées sont quant à elles obtenues lorsque les deux substituants fluorés sont en position *ortho* et *para* (complexe **8**), mettant en avant l'influence de la densité électronique induite par le ligand sur le fer vis-à-vis de l'efficacité de la polymérisation [5].

Au cours de ces quinze dernières années, un nombre considérable de modifications du squelette BIP ont ainsi été entreprises [6]. Il faut souligner tout de même que les tentatives de modification du cycle pyridine central du ligand BIP par d'autres hétérocycles nuisent généralement à l'activité du catalyseur résultant.

Il faut battre le fer quand il est chaud

Malheureusement, les systèmes (BIP)FeCl₂/MAO se dégradent lorsque les polymérisations sont conduites à des températures supérieures à 60 °C. Ceci est un inconvénient majeur d'un point de vue industriel puisque les procédés de catalyse de polymérisation sont exothermiques et que le coût pour refroidir la réaction est élevé. Dans ce contexte, des efforts considérables ont été déployés, mutuellement par les groupes de W.-H. Sun et G.A. Solan, pour trouver des moyens de remédier à cette limitation des performances [7]. En particulier, l'introduction de substituants *N*-aryle stériquement très encombrants (tableau I, complexes **9-10**), tels qu'un groupement benzhydryle, a fait l'objet de nombreux travaux et a conduit à des résultats très encourageants. Le système catalytique **9**/MMAO (MMAO = MAO modifié, mélange de AlMe₃ et Al^{*n*}Bu₃ ou Al^{*n*}Oct₃ partiellement hydrolysé) présente une activité très élevée pour des polymérisations de l'éthylène conduites à 80 °C, produisant du polyéthylène strictement

linéaire de M_w modérée, avec une dispersité relativement élevée et sans aucune trace d'oligomère [8]. Un autre exemple très récent concerne l'introduction d'un groupement dibenzocycloheptyle en position *para*. Le complexe **10** présente une activité très élevée à 100 °C en présence de MAO et produit des polyéthylènes linéaires [9]. La stabilité thermique de ces catalyseurs a été attribuée à l'encombrement stérique imposé par les substituants *N*-aryle qui retarde les terminaisons de chaîne.

De même, une série de complexes de FeCl₂ supportés par des ligands 2,8-bis(1-aryliminoéthyl)quinoléine présentent des propriétés remarquables après activation par le MAO pour la polymérisation de l'éthylène : aucune activité n'a été observée à basse température, alors qu'une activité élevée est atteinte à des températures supérieures à 80 °C (tableau II, complexe **11**). Les polyéthylènes obtenus ont un poids moléculaire élevé avec une dispersité plutôt étroite [10]. Une autre approche développée pour améliorer la stabilité thermique des catalyseurs à base de fer a été de fusionner sur le squelette du ligand BIP un groupe cyclo-alkyle, sur un ou deux côtés de la pyridine. Par exemple, le complexe α,α' -(arylimino)-2,3:5,6-bis(pentaméthylène)pyridine de fer (tableau II, complexe **12**) a montré des activités élevées à 80 °C après activation avec le MAO. La présence de ces cycles fusionnés empêche la libre rotation des groupes *N*-aryle, ce qui accroît la stabilité thermique du catalyseur. Ce système produit principalement des polyéthylènes hautement linéaires de dispersité large, avec des groupes terminaux vinyliques (CH=CH₂) provenant exclusivement d'une terminaison de chaîne par transfert β -H [11]. De tels polymères insaturés sont notamment demandés pour la production de copolymères ramifiés à longue chaîne, de polymères fonctionnels ainsi que de matériaux de revêtement. Finalement, les complexes de fer N*N*N à noyau carbocyclique fusionné ont montré une réelle applicabilité industrielle : ainsi un complexe de fer portant un ligand imino-phénanthroline (tableau II, complexe **13**) est actuellement utilisé avec succès pour fabriquer des α -oléfines (< C₄₀) dans une usine pilote de 500 tonnes exploitée par Sinopec en Chine [12].

Ces approches appliquées à un monomère de petite taille comme l'éthylène ne sont cependant pas directement

Tableau II - Modification du squelette BIP pour la polymérisation de l'éthylène.




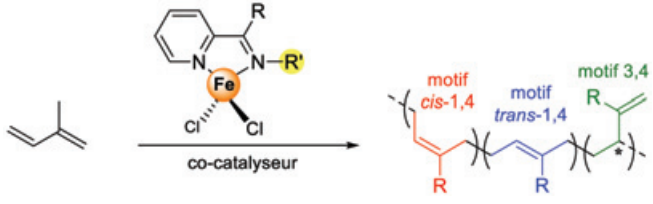
Complexe	T [°C]	Activité (x 10 ⁶) [g.mol ⁻¹ .h ⁻¹ .bar ⁻¹]	M _w [g.mol ⁻¹]	Đ
	100	7,6	> 100 000	2,8
	80	9,8	12 700	13,7
	50	20,6	Oligomère < 1 000	-

Tableau III - Complexes de fer iminopyridine pour la polymérisation de l'isoprène.



Complexe	R	R'	Activité (x 10 ³) [g.mol ⁻¹ .h ⁻¹ .bar ⁻¹]	Sélectivité cis-1,4/trans-1,4/3,4	M _n [g.mol ⁻¹]	Đ
14		^t Octyl	34	1/91/18	125 000 ^a	1,7
15	H	2,4,6-(Ph) ₃ C ₆ H ₂	68	66/1/33	150 000 ^a	1,9
16^a		2,6-(ⁱ Pr) ₂ C ₆ H ₃	1 600	46/30/24	84 000 ^b	1,5
17^a		2,6-(Me) ₂ C ₆ H ₃	1 800	55/24/21	101 00 ^b	2,7
18^a		2,6-(ⁱ Pr) ₂ C ₆ H ₃	85	16/74/10	44 000 ^b	1,5
19^a	Me	2,6-(Me) ₂ C ₆ H ₃	850	22/67/11	44 000 ^b	1,7
20^a		3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	> 20 000	0/54/46	382 000 ^b	1,8
21^a		C ₆ F ₅	> 20 000	0/59/41	513 000 ^b	2,4

^a Isoprène/Fe/AlⁱBu₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] = 500/1/10/1 ; ^b isoprène/Fe/AlR₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] = 1 000/1/3/1.

transposables à la polymérisation d'oléfines supérieures, probablement en raison de la répulsion stérique entre le monomère entrant et la sphère de coordination de l'espèce active; ceci pourrait être une raison pour laquelle moins d'attention a été accordée à d'autres oléfines. Quelques succès ont néanmoins été enregistrés avec le propylène et le 1-hexène [13].

Du fer pour le caoutchouc : les polymères de diènes conjugués ou polydiènes

Les polydiènes synthétiques font partie des principaux matériaux utilisés dans l'industrie des élastomères et dans la fabrication des pneus. Ces polymères sont obtenus par polymérisation (ou copolymérisation) de diènes conjugués, des monomères 1,3-diéniques tels que par exemple le butadiène ou l'isoprène. Cette famille de polymères comprend par ailleurs le caoutchouc naturel qui est souvent utilisé sous forme de mélange avec les caoutchoucs synthétiques. Les propriétés physico-chimiques des polydiènes sont intimement liées à la microstructure de la chaîne de polymère, qui peut adopter une large gamme de configurations telles que des arrangements *cis*-1,4, *trans*-1,4, *iso*-, *syndio*-, *atactiques*-3,4 et 1,2 vinyliques, ou sous forme de mélange de ces motifs.

En ce qui concerne les catalyseurs à base de fer, la polymérisation des diènes conjugués a suscité peu d'attention en comparaison à la polymérisation de l'éthylène. Des travaux antérieurs à 2010 ont été essentiellement menés par le groupe de G. Ricci à l'aide de combinaisons de précurseurs de fer(II) (FeCl₂ ou FeEt₂) avec des ligands aromatiques azotés en présence d'un excès de cocatalyseur MAO ou d'alkyle d'aluminium. Les systèmes catalytiques basés sur la bipyridine produisent essentiellement, avec des activités très élevées (> 50 x 10⁶ g.mol⁻¹.h⁻¹), des polymères syndio-enrichis 1,2-polybutadiène (identique pour la phénanthroline) et 3,4-polyisoprène dont les microstructures contiennent des unités *cis*-1,4/1,2 et *cis*-1,4/3,4 = 33/67, respectivement [14].

En 2012, le groupe de Ritter a décrit la polymérisation quasi stéréo-sélective de l'isoprène, avec des activités catalytiques

modérées, à l'aide de complexes chlorure de fer(II) supportés par des ligands de type aldiminopyridine (tableau III) [15]. On peut considérer ces ligands comme une déclinaison moins encombrée du ligand BIP, par l'absence d'un des bras imino. Dans cette étude, les auteurs ont constaté qu'une inversion de la sélectivité de la polymérisation pouvait être atteinte en fonction de la nature du substituant attaché au groupement imino. En utilisant un complexe de fer aldiminopyridine avec un groupement octyle (complexe **14**), un polyisoprène majoritairement *trans*-1,4 a été obtenu après activation avec AlⁱBu₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]. C'est un polyisoprène comportant principalement des séquences *cis*-1,4 qui a été en revanche produit à 23 °C avec un substituant 2,4,6-triphénylbenzyl (complexe **15**).

Notre équipe a récemment contribué à l'étude de la polymérisation de l'isoprène avec des catalyseurs au fer supportés par des ligands aldimino- et cétimino-pyridine comportant différents groupements *N*-aryle, afin d'identifier l'influence des propriétés électroniques et stériques du ligand sur la sélectivité et l'activité de ces catalyseurs après activation avec AlⁱBu₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (tableau III, complexes **16-21**) [16]. Nous avons pu observer que l'activité du système catalytique à température ambiante est clairement liée à la densité électronique sur le fer. Les complexes supportés par des ligands cétimino (complexes **18** et **19**) se sont révélés moins actifs que ceux comportant les ligands aldimino pour un même groupement *N*-aryle (complexes **16** et **17**), tandis que l'introduction de substituants fluorés sur le groupement *N*-aryle conduit à des catalyseurs extrêmement actifs (complexes **20** et **21**) produisant un polyisoprène de masse molaire élevée (> 200 000 g/mol), mais avec une dispersité large, soulignant ainsi le caractère moins contrôlé du processus. Ces systèmes s'avèrent relativement peu stéréosélectifs mais peuvent conduire à des polyisoprènes avec une variété de séquences *cis*-1,4/*trans*-1,4/3,4.

Polymérisation coordinative par transfert de chaîne

Dans le but de contrôler précisément les paramètres moléculaires du polymère résultant, des procédés basés sur la

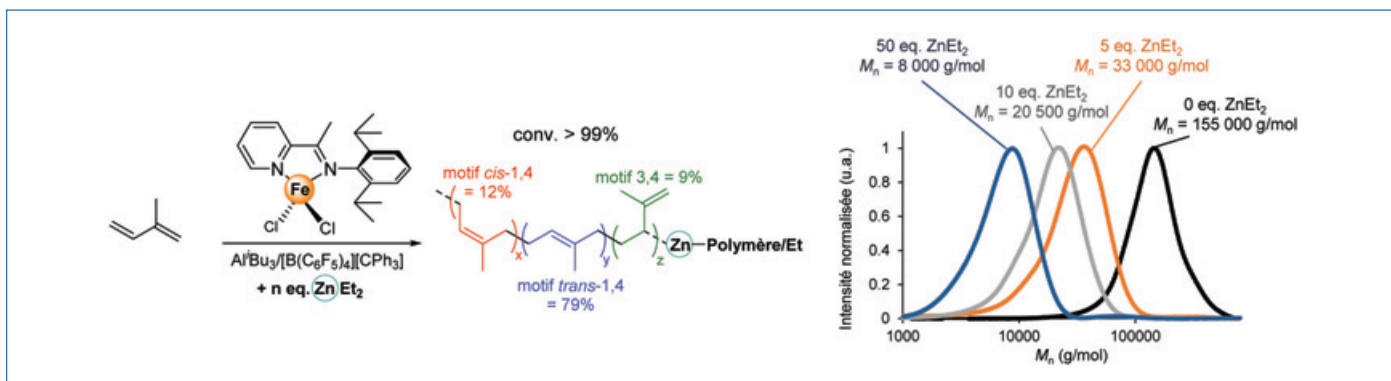


Figure 2 - Polymérisation coordinative par transfert de chaîne de l'isoprène en présence de **18**/Al*i*Bu₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/ZnEt₂.

polymérisation coordinative par transfert de chaîne (PCTC) ont été développés, où la chaîne polymère en croissance est transférée de manière réversible d'un centre métallique actif à un agent de transfert de chaîne (ATC) dormant [17]. Cette méthodologie a été appliquée avec succès dans le cas de la polymérisation de l'éthylène avec le système catalytique **1**/MAO en présence d'un excès de ZnEt₂ comme ATC, comme un rare exemple de PCTC rapide et totalement réversible basée sur un complexe de fer (dans ce cas, avec 100 % d'efficacité de transfert, on parle de croissance de chaîne catalysée) [18].

Récemment, notre équipe a mis en évidence, pour la première fois, la PCTC de l'isoprène à l'aide du système catalytique **18**/Al*i*Bu₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/ZnEt₂ (figure 2) [19]. Une tendance caractéristique est observée dans la diminution des M_n parallèlement à l'augmentation de la quantité de ZnEt₂, tout en préservant la sélectivité *cis*-1,4/*trans*-1,4/3,4 du catalyseur. Bien que nous ayons pu montrer le caractère réversible du processus, la vitesse de transfert de chaîne est ici loin d'être idéale puisque les masses molaires sont plus élevées que prévues, soulignant ainsi certaines limites de ce système.

Une fer-me idée de son efficacité

En résumé, le domaine de la catalyse de polymérisation de l'éthylène par coordination-insertion à l'aide de complexes moléculaires de fer bien définis commence à être largement étudié. Malgré des avancées significatives d'un point de vue académique, l'application industrielle de tels systèmes demeure encore limitée, avec à notre connaissance seulement un exemple de catalyseur utilisé avec succès sur une usine pilote pour la préparation d' α -oléfines. Les structures catalytiques récurrentes reposent sur des ligands comportant un système π conjugué à base d'imine et pyridine (ou dérivés), qui agissent en tant que réservoirs d'électrons et dont la modularité peut être facilement ajustée en termes de propriétés électroniques et stériques. Ces systèmes catalytiques ont non seulement atteint des activités élevées, mais satisfont également au critère de thermostabilité demandé par l'industrie pour la polymérisation de l'éthylène, par le biais de l'incorporation de substituants volumineux au sein de la sphère de coordination du fer, ou en rigidifiant la structure du catalyseur. La suppression d'un bras imino du squelette du ligand BIP a par ailleurs permis de concevoir des catalyseurs efficaces pour la polymérisation des diènes conjugués. Néanmoins, malgré ces avancées récentes, le manque de sélectivité de ces catalyseurs ne se prête pas encore à une application industrielle à court terme.

- [1] V. Monteil, C. Boisson, Les polyoléfines, « what else ? », *L'Act. Chim.*, **2020-2021**, 456-458, p. 64-68.
 [2] R. Spitz, C. Boisson, Catalyse de polymérisation : les métallocènes et au-delà, *L'Act. Chim.*, **2002**, 257, p. 54-58.
 [3] G.J.P. Britovsek *et al.*, Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt, *Chem. Commun.*, **1998**, p. 849-850; B.L. Small, M. Brookhart, A.M.A. Bennet, Highly active iron and cobalt catalysts for the polymerization of ethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 7143-44; G.J.P. Britovsek *et al.*, Iron and cobalt ethylene polymerization catalysts bearing 2,6-bis(imino)pyridyl ligands: synthesis, structures, and polymerization studies, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, p. 8728-40; G.J.P. Britovsek *et al.*, Oligomerisation of ethylene by bis(imino)pyridyliron and -cobalt complexes, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, p. 2221-31.
 [4] W. Kaminsky, A. Laban, Metallocene catalysis, *Appl. Catal. A: General*, **2001**, 222, p. 47-61; V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, p. 283-316.
 [5] Y. Chen, C. Qian, J. Sun, Fluoro-substituted 2,6-bis(imino)pyridyl iron and cobalt complexes: high-activity ethylene oligomerization catalysts, *Organometallics*, **2003**, 22, p. 1231-36; Y. Chen, R. Chen, C. Qian, X. Dong, J. Sun, Halogen-substituted 2,6-bis(imino)pyridyl iron and cobalt complexes: highly active catalysts for polymerization and oligomerization of ethylene, *Organometallics*, **2003**, 22, p. 4312-21.
 [6] C. Bianchini *et al.*, Ethylene oligomerization, homopolymerization and copolymerization by iron and cobalt catalysts with 2,6-(bis-organylimino)pyridyl ligands, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, p. 1391-418; V.C. Gibson, C. Redshaw, G.A. Solan, Bis(imino)pyridines: surprisingly reactive ligands and a gateway to new families of catalysts, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 1745-76; T. Xiao, W. Zhang, J. Lai, W.-H. Sun, Iron-oriented ethylene oligomerization and polymerization: the iron age or a flash in the pan, *C.R. Chimie*, **2011**, 14, p. 851-855; A. Boudier, P.-A.R. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, P. Braunstein, Ethylene oligomerization using iron complexes: beyond the discovery of bis(imino)pyridine ligands, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, p. 1398-407; B. Burcher, P.-A.R. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, Iron-catalyzed oligomerization and polymerization reactions, *Top. Organomet. Chem.*, **2015**, 50, p. 217-257.
 [7] Z. Wang, G.A. Solan, W. Zhang, W.-H. Sun, Carbocyclic-fused N, N, N-pincer ligands as ring-strain adjustable supports for iron and cobalt catalysts in ethylene oligo-/polymerization, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 363, p. 92-108.
 [8] J. Yu, H. Liu, W. Zhang, X. Hao, W.-H. Sun, Access to highly active and thermally stable iron precatalysts using bulky 2-[1-(2,6-dibenzylhydryl-4-methylphenylimino)ethyl]-6-[1-(arylimino)ethyl]pyridine ligands, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, p. 3257-59.
 [9] L. Guo *et al.*, Remote dibenzocycloheptyl substitution on a bis(arylimino)pyridyl-iron ethylene polymerization catalyst: enhanced thermal stability and unexpected effects on polymer properties, *Polym. Chem.*, **2021**, 12, p. 4214-25.
 [10] S. Zhang, W.-H. Sun, T. Xiao, X. Hao, Ferrous and cobaltous chlorides bearing 2,8-bis(imino)quinolines: highly active catalysts for ethylene polymerization at high temperature, *Organometallics*, **2010**, 29, p. 1168-73.
 [11] S. Du *et al.*, A practical ethylene polymerization for vinyl-polyethylenes: synthesis, characterization and catalytic behavior of α , α' -bisimino-2,3:5,6-bis(pentamethylene)pyridyliron chlorides, *Polym. Chem.*, **2016**, 7, p. 4188-97.
 [12] W. Zhang, W.-H. Sun, C. Redshaw, Tailoring iron complexes for ethylene oligomerization and/or polymerization, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, p. 8988-97; W.-H. Sun *et al.*, Iron complexes bearing 2-imino-1,10-phenanthroline ligands as highly active catalysts for ethylene oligomerization, *Organometallics*, **2006**, 25, p. 666-677.
 [13] Y. Champouret, O.H. Hashmi, M. Visseaux, Discrete iron-based complexes: applications in homogeneous coordination-insertion polymerization catalysis, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 390, p. 127-170.
 [14] G. Ricci *et al.*, Well-defined transition metal complexes with phosphorus and nitrogen ligands for 1,3-dienes polymerization, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, p. 661-676.
 [15] J. Raynaud, J.Y. Wu, T. Ritter, Iron-catalyzed polymerization of isoprene and other 1,3-dienes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 11805-808.
 [16] O.H. Hashmi, Y. Champouret, M. Visseaux, Highly active iminopyridyl iron-based catalysts for the polymerization of isoprene, *Molecules*, **2019**, 24, p. 3024.
 [17] A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux, P. Zinck, Coordinative chain transfer polymerization, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, p. 3836-57; F. D'Agosto, Polymérisation catalytique : vers des architectures macromoléculaires à blocs polaires, *L'Act. Chim.*, **2007**, 311, p. 27-35.
 [18] G.J.P. Britovsek, S.A. Cohen, V.C. Gibson, P.J. Maddox, M. van Meurs, Iron-catalyzed polyethylene chain growth on zinc: linear α -olefins with a poisson distribution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 489-491; M. van Meurs, G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, S.A. Cohen, Polyethylene chain growth on zinc catalyzed by olefin polymerization catalysts: a comparative investigation of highly active catalyst systems across the transition series, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 9913-23.
 [19] O.H. Hashmi, M. Visseaux, Y. Champouret, Evidence of coordinative chain transfer polymerization of isoprene using iron iminopyridine/ZnEt₂ catalytic systems, *Polym. Chem.*, **2021**, 12, p. 4626-31.

Yohan CHAMPOURET*, chargé de recherche au CNRS, et **Marc VISSEAU**, professeur, Université de Lille, Centrale Lille, Université d'Artois, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS-UMR 8181), Lille.

* yohan.champouret@univ-lille.fr

Le fer en catalyse

chimie de synthèse

La création de liaisons C-C par couplage croisé ou par cyclisation

Systemes catalytiques au fer et mecanismes

Résumé La formation de liaisons C-C par couplage croisé métallo-catalysé est un des principaux axes de la chimie de synthèse contemporaine. L'utilisation du fer comme catalyseur, en remplacement des métaux nobles ou toxiques couramment utilisés, constitue une alternative « verte » attrayante dans ce domaine. Les processus de couplages ferrocatalysés se heurtent toutefois à la formation de sous-produits indésirables, ou bien à un champ d'applications restreint. Afin d'apporter une solution à ces inconvénients pratiques, l'élucidation des mécanismes réactionnels mis en jeu est un atout de choix. La facilité avec laquelle le fer peut s'impliquer dans des processus de transfert monoélectronique a ainsi permis l'essor d'une chimie radicalaire plus verte, s'affranchissant des composés à base d'étain usuellement employés.

Mots-clés Fer, catalyse, couplage croisé, complexes, mecanismes, radicaux, organométallique.

Abstract **Creating C-C bonds using iron-catalyzed cross-coupling or cyclisation: state of the art and mechanisms**

The development of metal-catalysed cross-coupling reactions to access C-C bonds is one of the most important areas of chemical synthesis. The use of iron as catalyst, instead of noble or toxic metals, is an attractive « green » alternative to what is usually done in this field. However, iron-catalysed cross-coupling processes often lead to undesirable by-product formation, or are applied only to a very limited scope. In order to solve these issues, the key point is the understanding of reaction mechanisms. The unique ability of iron to be involved in mono-electronic transfer processes has become an important feature for the development of greener radical chemistry, free from the usual tin-based compounds.

Keywords Iron, catalysis, cross-coupling, complexes, mechanisms, radicals, organometallics.

Catalyser la formation de liaisons C-C : une question essentielle de la chimie de synthèse

En chimie de synthèse, la création directe de liaison covalente entre deux atomes de deux molécules distinctes revêt un intérêt capital. Ceci est particulièrement central dans le cadre de la formation de liaisons carbone-carbone, qui constituent l'essence du squelette carboné. En réponse à ce besoin largement exprimé par l'industrie chimique, des réactions de couplage croisé ont été développées depuis le milieu du XX^e siècle. Elles impliquent généralement un nucléophile organométallique [M]R (en bleu sur les figures, où M = MgX, Li, ZnX, B(OR)₃...) et un électrophile organique R'X (en vert sur les figures) et nécessitent l'emploi d'un catalyseur, habituellement à base d'un métal de transition, afin de contourner la barrière thermodynamique qui empêche la réaction de couplage spontanée de deux molécules (figure 1).

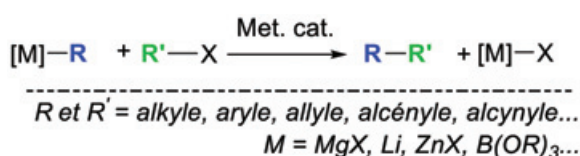


Figure 1 - Couplage croisé catalysé par un complexe de métal de transition (Met. cat.).

L'un des objectifs de la catalyse homogène est donc de développer des catalyseurs organométalliques efficaces pour le couplage croisé, tout en satisfaisant à des critères écologiques et économiques. Dans cette optique, les métaux de transition de la première série sont de parfaits candidats,

en particulier le fer [1]. De surcroît, s'ajoutent à ces considérations matérielles des propriétés chimiques exceptionnelles. Tout comme le cobalt dont il partage la réactivité par plusieurs aspects, le fer a accès à une large gamme de degrés d'oxydation, allant de -II en chimie organométallique à +V dans le vivant. Il demeure toutefois difficile d'étudier la réactivité de ses plus bas degrés d'oxydation (0, +I notamment), car ces composés manquent parfois de stabilité dans le temps et de résistance à la température, et sont souvent très sensibles à la présence d'eau et d'oxygène.

Un regard historique : amorçage et essor des réactions de couplage croisé métallo-catalysées

Les premiers exemples de création de liaison carbone-carbone métallo-catalysées apparaissent tôt dans la littérature. Les travaux pionniers de Kharasch et Fields sur la réaction d'homocouplage d'un arylmagnésien en présence d'un halogénure aromatique en 1941 marquent le début des réactions de couplage croisé catalysées par des sels métalliques, en particulier FeCl₃ [2] (figure 2a). La véritable grande

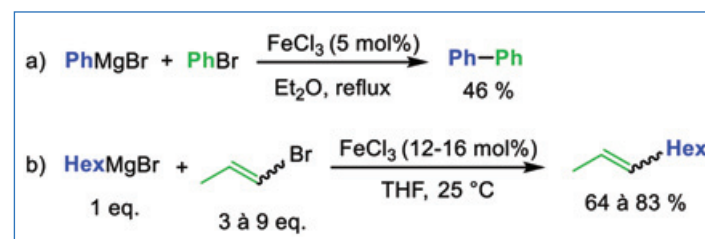


Figure 2 - Deux couplages pionniers en chimie du fer développés par Kharasch et Fields (a) et par Kochi (b).

avancée sur le sujet est ensuite initiée par Kochi une trentaine d'années plus tard, grâce à la découverte du couplage $C_{sp3}-C_{sp2}$ catalysé par $FeCl_3$ entre un alkylmagnésien et un bromure de vinyle [3] (figure 2b).

Les années 1970 sont néanmoins marquées par l'essor des catalyseurs à base de nickel et de palladium, des métaux certes plus rares et plus chers que le fer, mais dont les excellentes propriétés catalytiques suffisent à les propulser immédiatement sur le devant de la scène de la recherche académique. Ces réactions de couplage sont d'une importance capitale pour la catalyse organométallique et ses applications, ce qui conduit à l'attribution du prix Nobel partagé entre Heck, Negishi et Suzuki en 2010.

Stagnation et renaissance des couplages ferrocatalysés

Mis en parallèle de ces progrès, les exemples de la catalyse au fer de Kochi et Kharasch restent anecdotiques. Malgré les nombreux avantages de cet élément, l'utilisation des catalyseurs à base de fer a longtemps été peu intéressante d'un point de vue synthétique : la charge catalytique requise est souvent élevée (> 15 % dans le cas de Kochi), les sous-produits indésirables nombreux (β -élimination subie par le nucléophile dans le cas d'organométalliques aliphatiques, homocouplage pour les nucléophiles aromatiques ou encore pour l'électrophile, réduction de ce dernier en hydrocarbure...). De plus, la nécessité d'utiliser un large excès d'un des deux partenaires de couplage (figure 2b) rend ces systèmes très peu compétitifs et inapplicables à l'échelle industrielle.

Pour autant, à partir des années 1990, le couplage croisé ferrocatalysé revient sous les feux des projecteurs. L'utilisation de cosolvants, tels que la N-méthylpyrrolidinone (NMP) par Cahiez [4], puis par Fürstner [5], affine considérablement les conditions initiales de Kochi, et permet un couplage quasi quantitatif d'un réactif de Grignard et d'un halogénure vinylique utilisés de surcroît en proportions presque stœchiométriques (figure 3a). De nouveaux catalyseurs plus performants sont développés en parallèle : l'association de sels de fer avec des ligands conduit à la formation d'espèces métalliques cinétiquement plus stables, ayant moins tendance à se décomposer, qui présentent donc une réactivité accrue. La gamme d'hybridation des substrats accessibles s'enrichit ainsi considérablement, permettant le développement de couplages aryl-hétéroaryl, aryl-alkyl, aryl-aryl... [6] (figure 3). Des nucléophiles variés tels que les zinciques, cuivreux ou boranes, aussi bien que des dérivés de l'aluminium, de l'indium ou du titane sont utilisés, associés à des électrophiles eux aussi variés (halogénures, carboxylates, tosylates...). L'emploi de ligands bidentates azotés (N,N) ou phosphorés (P,P), ainsi que de carbènes N-hétérocycliques (NHC), introduit également de nouvelles perspectives de conditions réactionnelles pour ces couplages.

En dépit de ces améliorations significatives, quelques verrous persistent. Seuls des nucléophiles forts sont utilisés de manière robuste et avec une large gamme d'applications, les couplages faisant intervenir des nucléophiles doux tels que les organoboranes ou les organosilanes étant rares et applicables sur une étroite fenêtre de substrats. Un des seuls exemples de formation de motif biaryl par réaction de Suzuki ferrocatalysée a été rapporté par Bedford en 2018 (figure 3c), et requiert la présence d'un groupe directeur N-pyrrolamide en position *ortho* de l'électrophile [7]. De plus, les sélectivités

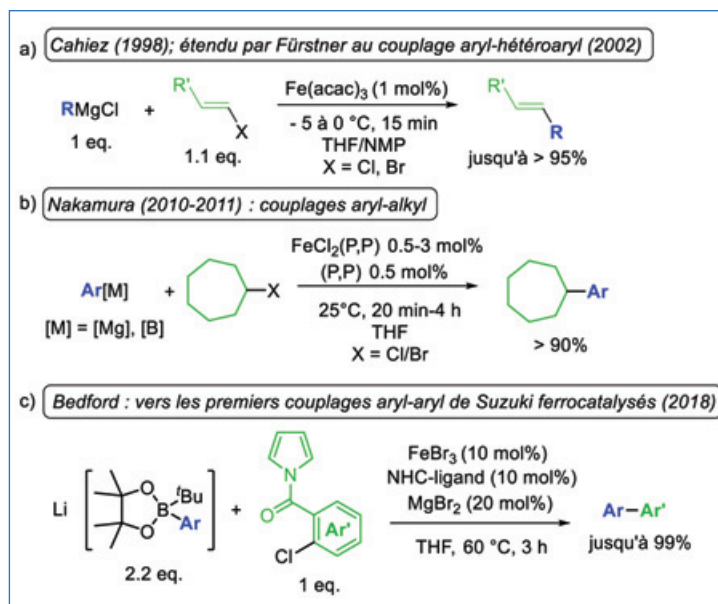


Figure 3 - Quelques développements représentatifs de nouvelles méthodes plus efficaces en couplage ferrocatalysé. (P,P) = $C_6H_4(1,2-(P(3,5-C_6H_3(tBu)_2)_2)_2)$. (schéma b : d'après [6]).

en produits de couplage croisé ne sont pas toujours complètement satisfaisantes, notamment lorsque des nucléophiles ou des électrophiles aliphatiques sont utilisés (une dégradation de ces derniers par β -élimination étant difficilement évitable).

La persistance de ces obstacles est intimement liée à la méconnaissance que l'on peut avoir des mécanismes réactionnels de ces transformations, en particulier de la réactivité des composés à liaison C-Fe. La première source de difficulté expérimentale pour l'étude de cette famille d'organométalliques provient de la faible stabilité de ces espèces, qui transforme en défi toute démarche d'élucidation de la nature des intermédiaires en solution. Les degrés d'oxydation et les états de spin des complexes de fer présents en solution dépendent également des ligands et additifs ajoutés, ce qui module d'autant plus leur réactivité (comme cela sera discuté ci-après), renforçant ainsi la complexité de l'étude des mécanismes réactionnels associés. La nature des partenaires de couplage n'est pas non plus à négliger car ces espèces ont souvent des fortes propriétés réductrices. Une large distribution de degrés d'oxydation (couvrant les degrés Fe^{II} , Fe^I et Fe^0) est donc facilement accessible à partir d'un précatalyseur classique tel que $FeCl_2$ ou $Fe(acac)_3$.

L'étude des mécanismes réactionnels : un précieux outil d'optimisation méthodologique

La compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu lors des réactions de couplages ferrocatalysés est un défi majeur en chimie organométallique. En effet, cette compréhension se heurte à l'un des avantages de ce type de transformations, à savoir leur rapidité (voir exemples figure 3a-b). Il faut ajouter à cela que les intermédiaires réactionnels obtenus sont souvent paramagnétiques, sensibles à l'eau et à l'air, et de faible durée de vie, ce qui rend l'analyse mécanistique d'autant plus délicate. Cette dernière doit répondre à deux problématiques : la première est de caractériser l'éventail de la distribution d'espèces organométalliques contenant l'élément fer au sein d'un système catalytique donné ; la deuxième est d'identifier parmi cette distribution

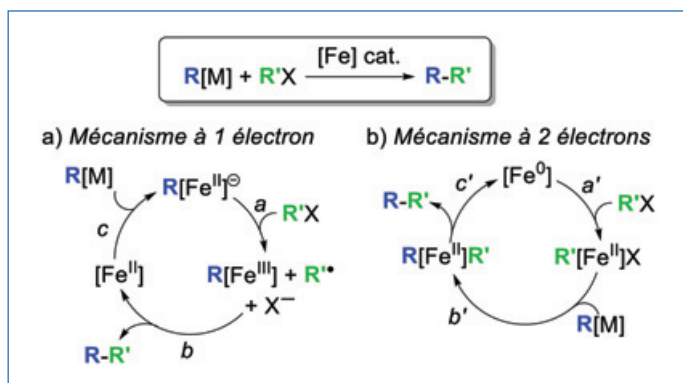


Figure 4 - Deux mécanismes de couplages ferrocatalysés : a) voie monoélectronique, avec un transfert d'électron (a) suivi d'une recombinaison radicalaire (b) et d'une transmétallation (c) ; b) voie biélectronique, avec une addition oxydante (a'), suivie d'une transmétallation (b') et d'une élimination réductrice (c'). X = Br, I.

la ou les espèces actives en catalyse. L'utilisation de techniques spectroscopiques *operando*, c'est-à-dire en conditions de réaction, telles que la spectroscopie Mössbauer de l'isotope ^{57}Fe , la RPE ou encore la RMN ^1H paramagnétique, associée à la caractérisation structurale des intermédiaires réactionnels obtenue par diffraction des rayons X, s'avère être un outil particulièrement puissant.

Les grandes lignes des mécanismes des couplages croisés catalysés par des complexes de fer

De nombreux complexes du fer au degré Fe^{II} ont été décrits et utilisés pour la catalyse de couplages croisés entre un organométallique $R[M]$, $[M] = [\text{Mg}], [\text{Zn}], [\text{Al}], [\text{B}] \dots$ et un halogénure $R'-X$ aliphatique. Dans de très nombreux cas, l'étude du mécanisme du couplage montre que l'espèce active est un organofer(II), qui active l'électrophile $R'-X$ par voie radicalaire. Au cours de ce transfert monoélectronique, un complexe de Fe^{III} et un carboradical sont obtenus, qui se recombinent, par un processus pouvant nécessiter plusieurs étapes, afin de fournir le produit de couplage. Un cycle catalytique schématisant ce couplage par voie monoélectronique est proposé figure 4a [8].

La nature de l'étape cinétiquement déterminante de ce cycle dépend des partenaires de couplages utilisés. Ainsi, l'étape de transmétallation du nucléophile $R[M]$ sur le fer (figure 4a, étape c) est généralement rapide avec des nucléophiles

forts ($[M] = [\text{Mg}], [\text{Zn}]$). À l'inverse, des nucléophiles doux tels que les organoboranes transmétallent difficilement avec le catalyseur. Il s'agit là d'une des raisons pour lesquelles les couplages de Hiyama (utilisant des organosilanes) et, dans une moindre mesure, ceux de Suzuki (utilisant des organoboranes, figure 3c) sont pour le moment moins représentés en chimie des couplages ferrocatalysés. Lorsque des nucléophiles plus forts tels que les réactifs de Grignard sont utilisés, c'est le transfert électronique de l'étape a qui peut devenir à son tour l'étape limitante du couplage. C'est pourquoi la modulation des propriétés redox des complexes de Fe^{II} catalytiquement actifs dans ces couplages est une autre question centrale.

Des intermédiaires très (trop) réactifs

Il aura fallu patienter quarante ans pour que l'espèce « $R[\text{Fe}^{\text{II}}]$ » formée *in situ* lors des réactions de type Kochi avec MeMgBr (figure 2b) soit isolée et caractérisée par Neidig, qui a montré la formation du cluster $[\text{MgCl}(\text{THF})_5][\text{Fe}_8\text{Me}_{12}]$ [9], dont les données spectrales sont cohérentes avec les résultats obtenus en RPE dans les années 1970. Ces études mécanistiques ont pu montrer la formation des intermédiaires $[\text{Me}_4\text{Fe}^{\text{III}}]$ et $[\text{Me}_3\text{Fe}^{\text{II}}]$ [10], lesquels évoluent enfin vers le cluster $[\text{Fe}_8\text{Me}_{12}]^-$ (figure 5). Ces espèces ont toutes de faibles durées de vie et n'ont pu être caractérisées structuralement par diffraction aux rayons X qu'à basse température. Parmi cette distribution, il a été montré que le complexe ferreux $[\text{Me}_3\text{Fe}^{\text{II}}]$ était l'espèce catalytiquement active des couplages alkyl-vinyl décrits par Kochi et Cahiez (figures 2b et 3a).

Compte tenu de ce qui a été vu sur la figure 5, il pourrait être séduisant de considérer que la clef d'un couplage ferrocatalysé efficace réside en la génération directe d'espèces homoleptiques de type $[\text{R}_3\text{Fe}^{\text{II}}]$ par simple transmétallation d'un nucléophile avec un sel de Fe^{II} , à l'image du système décrit par Bedford [11], dans lequel les complexes $[\text{Me}_3\text{Fe}^{\text{II}}]$ ou $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Fe}^{\text{II}}]$ sont les espèces actives. Il n'est hélas pas possible de transposer ce résultat à tout complexe $[\text{R}_3\text{Fe}^{\text{II}}]$. Si le complexe $[\text{Me}_3\text{Fe}^{\text{II}}]$ est stable pendant plusieurs jours à température ambiante, le complexe $[\text{Ph}_3\text{Fe}^{\text{II}}]$ se décompose quant à lui au-delà de -10°C en quelques minutes, en une distribution de complexes de bas degrés d'oxydation (Fe^0 et Fe^{I} principalement) [12]. Cette plus grande réactivité est due à l'absence de groupes encombrant les positions *ortho* du ligand Ph^- . De même, des complexes de type $[\text{R}_3\text{Fe}^{\text{II}}]$,

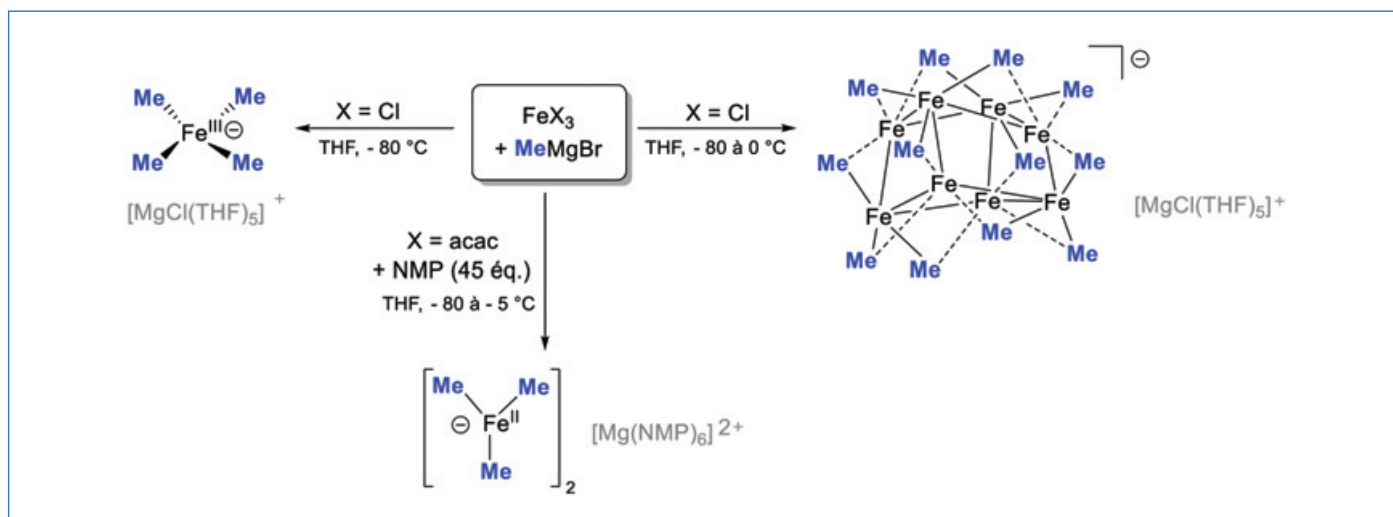


Figure 5 - Évolution de sels de Fe^{III} en présence d'un excès de MeMgBr .

où R est un groupe aliphatique porteur d'atomes d'hydrogène en position β , subissent rapidement une dégradation par β -élimination.

Les ligands comme régulateurs de la réactivité des espèces actives

Au vu des faibles durées de vie des intermédiaires réactionnels, on comprend sans peine la nécessité de stabiliser cinétiquement le degré d'oxydation actif en couplage afin d'éviter sa décomposition. Afin d'assurer aux intermédiaires réactionnels de ces couplages une stabilité suffisante, l'association de sels de fer et de ligands exogènes (figure 3) a permis de considérables avancées et a elle aussi fait l'objet d'investigations mécanistiques poussées.

Un exemple représentatif est l'étude du mécanisme du système de Nakamura par Neidig, lequel a mis en lumière le rôle du contrôle du degré de transmétallation du nucléophile avec le précatalyseur (P,P)Fe^{II}Cl₂ [13] (figure 3b). Il a ainsi été montré que ce précurseur donnait naissance, en présence d'un excès de PhMgBr, à deux complexes hautement réactifs, (P,P)Fe^{II}(Ph)(Cl) et (P,P)Fe^{II}(Ph)₂. Le premier est l'espèce active du couplage, tandis que le complexe bis-transmétallé (P,P)Fe^{II}(Ph)₂ conduit essentiellement à la dégradation de l'électrophile par β -élimination. Ce résultat est à mettre en parallèle d'une observation qui avait déjà été formulée par Cahiez dans les années 1990-2000, à savoir qu'un ajout lent du réactif de Grignard dans le milieu réactionnel était nécessaire. Cette technique conduit ainsi à de meilleures sélectivités, éliminant la formation de produits parasites issus d'intermédiaires de degré de transmétallation élevé.

L'utilisation de ligands fortement donneurs tels que les NHC permet de protéger la sphère de coordination de ces éventuelles réactions parasites, tout en assurant un accès facile au couple Fe^{II}/Fe^{III} (via un potentiel d'oxydation du centre Fe^{II} suffisamment élevé) [14]. La stratégie généralement répandue est d'utiliser une sphère de coordination permettant de limiter la transmétallation du nucléophile sur le métal, conduisant ainsi à des espèces seulement mono- ou di-transmétallées (Ar[Fe^{II}] ou Ar[Fe^{II}]Ar). Cette stratégie permet d'éviter au mieux la réduction de l'ion Fe^{II} vers les bas degrés d'oxydation, par élimination réductrice d'une molécule Ar-Ar fréquemment observée à partir d'espèces tri- ([Ar₃Fe^{II}]), voire tétracoordinées (formellement [Ar₄Fe^{II}]²⁻) [12].

Nous avons cependant montré que cette stratégie pouvait se révéler insuffisante. En effet, l'utilisation de complexes à base de ligands bis-silylamidures encombrés tels que Fe^{II}(N(SiMe₂Ph)₂)₂ assure, en présence d'un excès de réactif de Grignard (ArMgBr), la formation sélective d'espèces mono-transmétallées de type [ArFe^{II}(N(SiMe₂Ph)₂)₂], sans que cela n'engendre une suppression efficace du sous-produit ArAr dans des conditions de couplage croisé [15]. Ce résultat a mis en évidence un autre mécanisme de désactivation du catalyseur dans les couplages ferrocatalysés, dont l'origine réside dans la réactivité du complexe de Fe^{III} intermédiaire, résultant du transfert électronique (l'espèce R[Fe^{III}] de la figure 4a). C'est en effet ici le complexe [ArFe^{III}(N(SiMe₂Ph)₂)₂] qui subit une deuxième réaction de transmétallation, conduisant à l'espèce [Ar₂Fe^{III}(N(SiMe₂Ph)₂)₂], puis à la molécule ArAr par élimination et à la réduction du fer en une espèce inactive (figure 6). L'ajout d'un ligand approprié peut sauver la donne. Une des possibilités pour limiter la transmétallation d'un second équivalent d'ArMgBr sur [ArFe^{III}(N(SiMe₂Ph)₂)₂] est d'utiliser une source d'ions fluorure afin de former

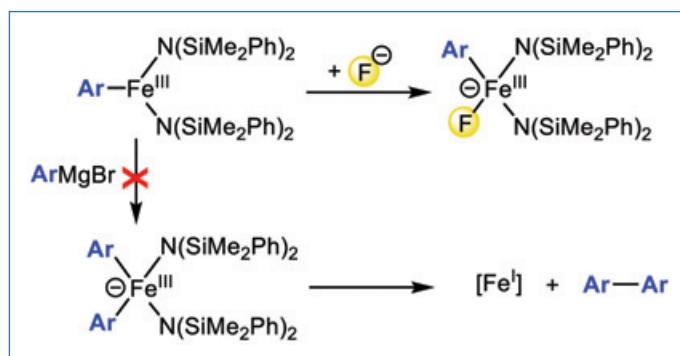


Figure 6 - Réaction parasite d'homocouplage du nucléophile ArMgBr à partir d'un intermédiaire oxydé au degré Fe^{III}.

[ArFe^{III}(F)(N(SiMe₂Ph)₂)₂], où l'ion Fe^{III} voit sa sphère de coordination enrichie en électrons (figure 6). Il ne subit plus l'attaque du deuxième équivalent d'ArMgBr et peut donc conduire efficacement à la formation du produit de couplage souhaité par recombinaison radicalaire (étape b de la figure 4a).

Les spécificités des électrophiles aromatiques

Il est à noter que le mécanisme ci-dessus s'applique essentiellement aux couplages faisant intervenir des électrophiles R'-X aliphatiques. Ces derniers génèrent facilement les carboradicaux correspondants par rupture homolytique de la liaison C_{sp3}-X (X = halogène). Pour les électrophiles trigonaux porteurs de liaisons C_{sp2}-X, d'autres mécanismes d'activation peuvent être envisagés. En effet, du fait de l'hybridation sp² du carbone fonctionnel, les radicaux correspondants sont plus difficiles à former car moins stables. À titre d'exemple, l'énergie de dissociation homolytique de la liaison C-I à 298 K croît de 55,6 kcal.mol⁻¹ pour ^tBu-I à 67 kcal.mol⁻¹ pour Ph-I [16]. Il a récemment été montré que le couplage croisé entre réactifs de Grignard aromatiques tels que PhMgBr et des électrophiles hétérocycliques dérivés de la 2-chloropyridine difficilement réductibles (avec des potentiels de réduction typiquement inférieurs à -2 V vs SCE) impliquait des processus biélectroniques, selon le cycle de la figure 4b. Dans ce cas, le couple Fe⁰/Fe^{II} assure l'activité catalytique du système [17].

Le fer, métal multitâche : applications en chimie radicalaire ?

Les études mécanistiques détaillées précédemment, en particulier le cycle catalytique modèle présenté à la figure 4a, laissent apparaître une réactivité prometteuse. En effet, si des complexes de fer sont capables de promouvoir la génération de radicaux carbonés, il devrait être tout à fait envisageable de les utiliser en chimie radicalaire. Cette constatation est d'autant plus intéressante à faire que la génération de carboradicaux et les réactions qui en dérivent (abstraction d'atomes d'halogène, réduction, addition sur des insaturations, cyclisations...) ont longtemps été dominées par l'utilisation d'hydrures d'étain tels que nBu₃SnH comme générateur de radicaux. Dans cet esprit, plusieurs systèmes de génération de radicaux reposant sur l'association d'un sel de fer et d'un réducteur ont été développés. On peut citer l'exemple de la figure 7, permettant la cyclisation radicalaire d'halogénoacétals insaturés. Ce système permet la promotion de cyclisations variées telles que les cyclisations 5-exo-trig, mais aussi des cyclisations plus difficiles à mettre en place au sens des règles de Baldwin, telles que les 5-exo-dig ou les 6-exo-trig. Il a été

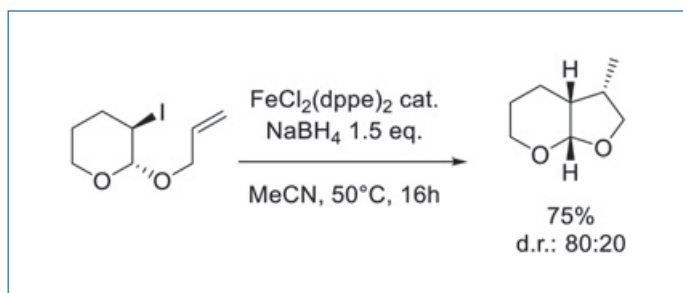


Figure 7 - Exemple de cyclisation radicalaire ferrocatalysée. dppe : 1,2-bis-diphénylphosphinoéthane.

montré grâce à des études mécanistiques menées par voltamétrie cyclique que l'espèce active initiant le transfert électronique est dans ce cas un complexe de Fe^{I} généré *in situ*, $[\text{HFe}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]^-$ [18].

Les mécanismes ferrocatalysés : une richesse

Comme cela a été résumé dans cet article, la catalyse par les dérivés du fer en chimie des couplages croisés est un domaine à la fois riche et en pleine expansion. Ce métal permet d'accéder à une large gamme de couplages en termes d'hybridation des partenaires réactifs, dans des conditions douces et avec des rendements pouvant être quantitatifs. L'utilisation de nucléophiles doux ainsi que le développement de méthodologies conduisant à des systèmes robustes et avec le moins de sous-produits possibles est un sujet de recherche particulièrement exploré. Des études mécanistiques par des techniques physico-chimiques ont par ailleurs permis des avancées de premier plan, en identifiant la nature des espèces actives de même que leur mécanisme d'action. La complexité des mécanismes ferrocatalysés est avant tout une richesse car elle révèle la diversité des leviers accessibles pour optimiser les réactions de couplage catalysées au fer, tant en termes de conversion que de sélectivité : la chimie radicalaire catalysée par des complexes de fer en est un exemple particulièrement parlant. De nombreux points restent encore à élucider au sujet des mécanismes réactionnels : le rôle des additifs (tels que la NMP par exemple) est encore loin d'être finement connu. La compréhension à l'échelle fondamentale de la réactivité du fer pourra ainsi permettre, à l'avenir, de proposer de nouveaux procédés catalytiques robustes adaptés à la chimie industrielle.

[1] *Steel Statistical Yearbook 2020* (worldsteel.org).

[2] M.S. Kharasch, E.K. Fields, Factors determining the course and mechanisms of Grignard reactions. IV. The effect of metallic halides on the reaction of aryl Grignard reagents and organic halides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, p. 2316-20.

[3] M. Tamura, J.K. Kochi, Vinylation of Grignard reagents. Catalysis by iron, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, p. 1487-89.

[4] G. Cahiez, H. Avedissian, Highly stereo- and chemoselective iron-catalyzed alkenylation of organomagnesium compounds, *Synthesis*, **1998**, p. 1199-205.

[5] A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, H. Krause, Iron-catalyzed cross-coupling reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 13856-863.

[6] T. Hatakeyama *et al.*, Iron-catalyzed Suzuki-Miyaura coupling of alkyl halides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 10674-676.

[7] H.M. O'Brien, M. Manzotti, R.D. Abrams, D. Elorriaga, H.A. Sparkes, S.A. Davis, R.B. Bedford, Iron-catalysed substrate-directed Suzuki biaryl cross-coupling, *Nat. Catal.*, **2018**, *1*, p. 429-437.

[8] Pour une revue récente sur les processus radicalaires catalysés par le fer et le cobalt, voir : S.H. Kyne, G. Lefèvre, C. Ollivier, M. Petit, V.-A. Ramis-Cladera, L. Fensterbank, Iron and cobalt catalysis: new perspectives in synthetic radical chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, p. 8501-42.

[9] S.B. Muñoz III, S.L. Daifuku, W.W. Brennessel, M.L. Neidig, Isolation, characterization, and reactivity of Fe_2Me_2 : Kochi's $S = 1/2$ species in iron-catalyzed cross-couplings with MeMgBr and ferric salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 7492-95.

[10] M.H. Al-Afyouni, K.L. Fillman, W.W. Brennessel, M.L. Neidig, Isolation and characterization of a tetramethyliron(III) ferrate: an intermediate in the reduction pathway of ferric salts with MeMgBr , *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 15457-460 ; S.B. Muñoz III *et al.*, The N-methylpyrrolidone (NMP) effect in iron-catalyzed cross-coupling with simple ferric salts and MeMgBr , *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, p. 6496-500.

[11] R.B. Bedford *et al.*, TMEDA in iron-catalyzed Kumada coupling: amine adduct versus homoleptic "ate" complex formation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, p. 1804-08.

[12] L. Rousseau, G. Lefèvre *et al.*, Evolution of ate-organoiron(II) species towards lower oxidation states: role of the steric and electronic factors, *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, p. 2417-28.

[13] S.L. Daifuku, J.L. Kneebone, B.E.R. Snyder, M.L. Neidig, Iron(II) active species in iron-bisphosphine catalyzed Kumada and Suzuki-Miyaura cross-couplings of phenyl nucleophiles and secondary alkyl halides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, p. 11432-444.

[14] T. Hatakeyama, M. Nakamura, Iron-catalyzed selective biaryl coupling: remarkable suppression of homocoupling by the fluoride anion, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, p. 9844-45.

[15] L. Rousseau, N. Touati, L. Binet, P. Thuéry, G. Lefèvre, Relevance of single-transmetallated resting states in iron-mediated cross-couplings: unexpected role of σ -donating additives, *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, p. 7991-97.

[16] S.J. Blanksby, G.B. Ellison, Dissociation energies of organic molecules, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, *36*, p. 255-263.

[17] V. Wowk, L. Rousseau, G. Lefèvre, Importance of two-electron processes in Fe-catalyzed aryl-(hetero)aryl cross-couplings: evidence of $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$ couple implication, *Organometallics*, **2021**, *40*, p. 3253-66.

[18] A. Ekomié, G. Lefèvre *et al.*, Iron-catalyzed reductive radical cyclization of organic halides in the presence of NaBH_4 : evidence of an active hydrido iron(I) catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 6942-46.

Guillaume LEFÈVRE*, chargé de recherche, et **Mae FÉO**, doctorante, CNRS, Chimie ParisTech, UMR 8060 i-CLeHS, Paris.
Lidie ROUSSEAU, docteur en chimie, CEA Saclay, UMR 3685 NIMBE, Gif-sur-Yvette.

* guillaume.lefevre@chimieparistech.psl.eu



Le fer, un métal « précieux » au service d'une réaction à économie d'atomes

Résumé L'addition directe d'une liaison N-H sur une double liaison carbone-carbone non activée, appelée réaction d'hydroamination des alcènes, est l'une des approches les plus attractives pour la synthèse d'amines, offrant un procédé économe en atomes à partir de réactifs relativement peu onéreux et faciles d'accès. Ces dernières années, l'essor de la catalyse au fer a donné naissance à des stratégies nouvelles et efficaces qui reposent non seulement sur des modes d'activation classiques à deux électrons, mais aussi sur de nouvelles réactivités radicalaires. Cet article présente ces différentes stratégies ferrocatalysées qui ont conduit à des avancées majeures dans le domaine de la réaction d'hydroamination des alcènes non activés.

Mots-clés Catalyse, fer, hydroamination d'alcènes, amines.

Abstract Iron: a « precious » metal for an atom-economical reaction

The direct addition of an N-H bond to an unactivated carbon-carbon double bond, known as the alkene hydroamination reaction, is one of the most attractive approaches for the synthesis of amines, offering an atom-economical process from relatively inexpensive and ubiquitous reagents. In recent years, the growth of iron catalysis has given birth to new and effective strategies that rely not only on classical two-electron activation modes but also on novel radical reactivities. This article presents these different iron-catalysed strategies which have led to major advances in the field of non-activated alkene hydroamination reaction.

Keywords Catalysis, iron, alkene hydroamination, amines.

Les amines, famille de composés possédant l'un des groupements fonctionnels les plus importants en chimie organique, sont utilisées dans de nombreux domaines tels que la chimie pharmaceutique, la chimie lourde ou la chimie de spécialités. Elles sont donc des briques moléculaires privilégiées pour la construction d'architectures plus complexes. Le développement de méthodes de synthèse efficaces, peu coûteuses et respectueuses de l'environnement, est un enjeu majeur de la chimie moderne. L'addition directe d'une liaison N-H sur une double liaison carbone-carbone non activée, appelée réaction d'hydroamination des alcènes, est l'une des approches les plus attractives. Elle offre en effet un procédé 100 % économe en atomes sans formation d'aucun sous-produit, et ceci à partir de réactifs relativement peu onéreux et facilement disponibles. Bien que thermodynamiquement possible, cette réaction, *a priori* simple, souffre d'une barrière d'activation élevée due en partie à la répulsion électronique intrinsèque entre les électrons π de l'oléfine non activée et les doublets non liants de l'atome d'azote. De plus, l'entropie négative de la réaction rend inefficace l'élévation de température pour surmonter cette barrière énergétique. Cette approche est donc cinétiquement difficile en l'absence de catalyseur. Néanmoins, la catalyse offre des opportunités pour le contrôle de la chimio-, régio- et stéréosélectivité

de la transformation, qui est essentiel pour une application de la méthodologie en synthèse.

À la lumière de ces défis, une variété de systèmes catalytiques a été développée au fil des années pour résoudre certaines de ces difficultés. Bien que des avancées importantes aient été réalisées ces dernières décennies à l'aide de catalyseurs à base d'éléments des groupes 1-5, la demande croissante pour des catalyseurs d'hydroamination à plus forte compatibilité fonctionnelle et à plus large champ d'applications a stimulé le développement de systèmes catalytiques à base de métaux de transition tardifs ou exempts de métal. Si la faible réactivité inhérente des alcènes simples non activés au regard de l'addition peut être contournée en utilisant des alcènes plus réactifs comme des styrènes, des diènes 1,2 ou 1,3 ou des alcènes possédant une tension de cycle comme le norbornène ou le norbornadiène, l'addition directe d'une amine sur un alcène aliphatique hautement régio- et énantiocontrôlée reste toujours aujourd'hui un défi majeur à relever. De plus, malgré l'intérêt industriel, la régiosélectivité *anti*-Markovnikov reste moins développée que la régiosélectivité Markovnikov (figure 1), même si la catalyse photoredox a récemment apporté des solutions concluantes pour certaines oléfines riches en électrons. La chimiosélectivité peut également être problématique avec certains métaux de transition tardifs en



Figure 1 - Réaction d'hydroamination des alcènes non activés.

raison de la réaction d'élimination de type β -hydrure compétitive et souvent favorable, conduisant à la formation des produits secondaires d'amination oxydante.

Un autre défi important à surmonter lors du développement de systèmes catalytiques à base de métaux de transition tardifs est la forte aptitude des amines primaires non protégées à se coordonner au centre métallique souvent acide de Lewis, réduisant fortement sa réactivité. Cette particularité a conduit les chercheurs à focaliser leur attention sur des amines de faible basicité, via dans certains cas, l'emploi d'une stratégie de protection-déprotection qui est préjudiciable à l'efficacité globale du processus. L'addition directe d'amines primaires non protégées pour une « synthèse idéale » reste un objectif de recherche ambitieux mais souvent problématique.

L'essor grandissant de la catalyse avec des métaux de transition abondants a naturellement envahi et remodelé le domaine de l'hydroamination en donnant naissance à des stratégies nouvelles et efficaces qui reposent non seulement sur des modes d'activation classiques, mais aussi sur de nouvelles réactivités de type radicalaire. Parmi les métaux abondants, le fer offre aujourd'hui la palette de stratégies d'activation la plus diversifiée et tend à devenir un métal « précieux », enclin à résoudre les défis de cette réaction à économie d'atomes en proposant une méthodologie à faible impact environnemental. Cet article présente les différentes stratégies d'activation au fer mises en place au cours des années et les avancées prometteuses réalisées pour lever certains verrous scientifiques en catalyse d'hydroamination. L'accent est mis sur les systèmes catalytiques mettant en jeu exclusivement des alcènes non activés (excluant les diènes 1,2 et 1,3) et pour lesquels des études mécanistiques ont été menées afin d'élucider les modes d'activation et de fonctionnement du métal.

Stratégies d'activation

Au fil des années, différentes approches ont vu le jour pour s'attaquer aux défis liés à cette réaction à économie d'atomes. Selon la nature des systèmes catalytiques impliqués, ces premières approches reposent sur des stratégies d'activation par le métal, soit de la fonction alcène, soit de la fonction amine. En présence d'un métal acide de Lewis, l'alcène peut être électriquement activé par coordination π de la double liaison carbone-carbone au métal, pour faciliter une attaque nucléophile de l'amine (figure 2, (1)). D'autre part, de manière similaire à la famille bien connue des catalyseurs à base des éléments des groupes 1-5, la réaction de formation de la liaison C-N peut être initiée par la déprotonation de la fonction amine via un catalyseur de fer muni d'un ligand basique. Cette étape conduit à la formation d'un complexe métal-amido réactif (figure 2, (4)). La formation de la liaison C-N résulte alors de l'insertion de l'alcène dans la liaison σ métal-amido.

En plus de ces deux stratégies d'activation bien établies, de nouvelles stratégies formelles impliquant des espèces Fe-H ont récemment émergé pour l'activation de la fonction alcène. En effet, un complexe hydrure de fer généré *in situ* dans le milieu réactionnel peut réagir avec l'oléfine par une réaction d'hydroméallation (figure 2, (2)) ou de transfert d'atome d'hydrogène (figure 2, (3)) pour former une nouvelle espèce nucléophile possédant une liaison fer-carbone ou portant un radical alkyle. La réaction de la liaison fer-carbone avec un composé azoté électrophile (BzONR^1R^2), et non plus

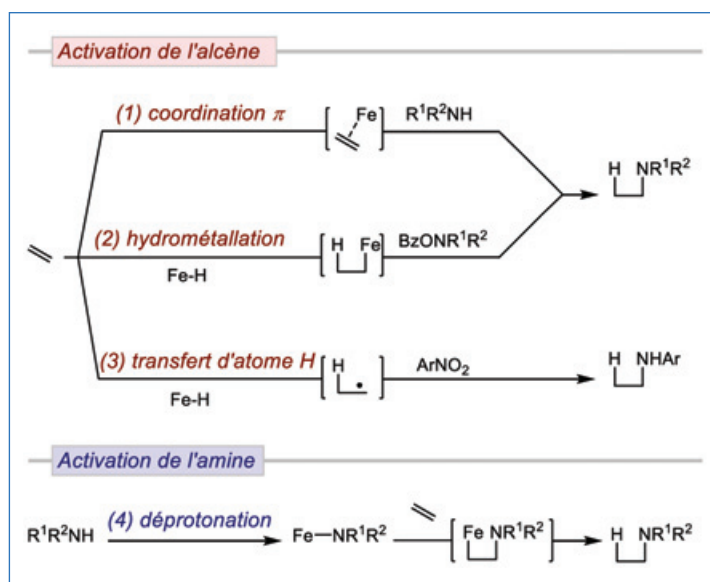


Figure 2 - Différentes stratégies d'activation mises en jeu par le fer en catalyse d'hydroamination des alcènes non activés.

nucléophile, conduit à la formation de la liaison C-N envisagée. Pour le carboradical, une séquence successive de réduction monoélectronique, promue par des espèces hydrure de fer, et de couplage radicalaire intermoléculaire conduit, par réaction avec un dérivé nitré aromatique utilisé comme précurseur de la fonction amine (ArNO_2), au produit d'hydroamination.

Activation de l'alcène par coordination- π en présence d'amines électrodéficientes

Bien que la première réaction d'hydroamination catalysée par un métal de transition ait été rapportée au début des années 1970, il a fallu attendre 2006 pour voir apparaître les premiers exemples de catalyse d'hydroamination des alcènes mettant en jeu des sels de fer aux degrés d'oxydation élevés ($\geq +\text{II}$) [1]. Ceci est d'autant plus surprenant que le caractère acide de Lewis de ces sels a été exploité depuis de nombreuses années dans le cadre de la formation de liaisons carbone-carbone ou carbone-hétéroatome, pour l'activation de groupements fonctionnels insaturés carbonyles (via la formation d'un complexe σ entre l'oxygène et le métal) ou carbonés (via une coordination- π de la liaison).

La source métallique la plus communément utilisée est le chlorure de fer commercialement disponible au degré d'oxydation +III, en présence ou non de sels d'argent (AgX , $\text{X} = \text{OTf}$ ou SbF_6) en excès par rapport au fer. L'addition de sels d'argent permet de générer dans le milieu réactionnel d'autres sources de fer(III) tels que FeX_3 par abstraction des atomes de chlore. La nature faiblement coordinante de ces contre-anions X exacerbe l'acidité de Lewis du métal et augmente donc sa réactivité. En présence de ces divers sels de fer, les réactions d'hydroamination peuvent être réalisées sans besoin d'exclure l'oxygène et l'humidité de l'air. Lors du développement de réactions catalysées par des acides de Lewis, une attention particulière doit être accordée à la possibilité d'une catalyse par acide de Brønsted dissimulé dans le milieu réactionnel. En effet, la simple présence de traces d'eau peut par exemple engendrer l'hydrolyse même partielle des chlorures et triflates de sels métalliques, et conduire à une formation d'acides de Brønsted qui peuvent eux-mêmes catalyser la réaction.

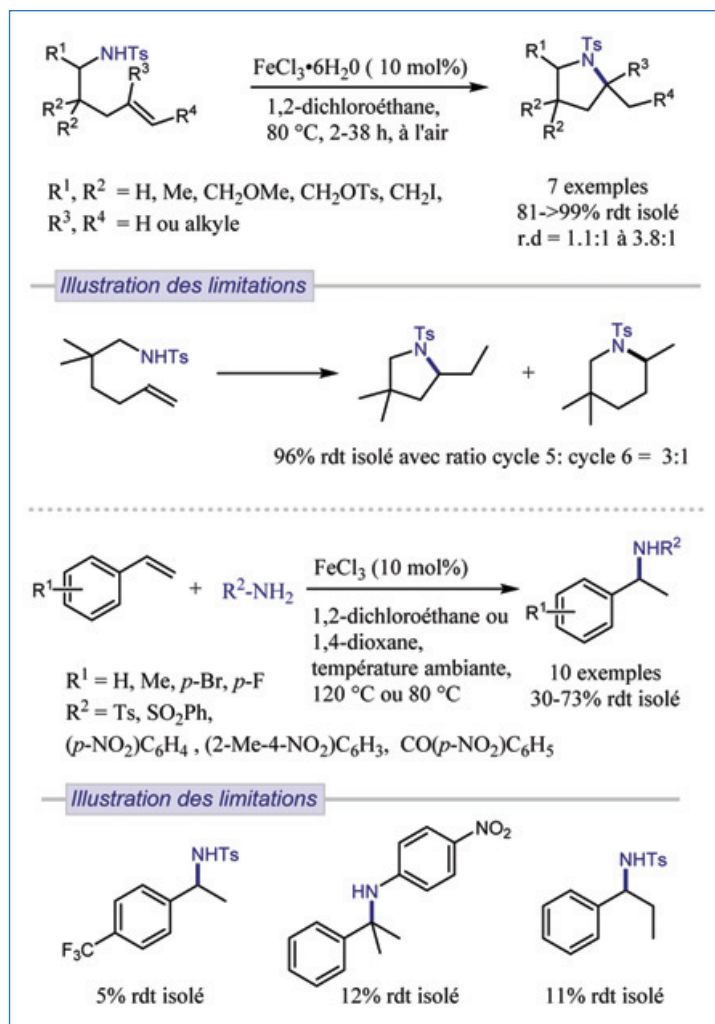


Figure 3 - Réaction d'hydroamination intra- et intermoléculaire des amines tosylées catalysée par le trichlorure de fer.

Les premiers travaux ont porté sur des réactions d'hydroamination intramoléculaires. Le trichlorure de fer(III) hexahydraté en quantité catalytique peut promouvoir la cyclisation des aminoalcènes dont la fonction amine est protégée par un groupement tosylé pour former des pyrrolidines (cycles à cinq chaînons) avec de bons rendements [1] (figure 3, haut). La nature du contre-ion et le degré d'oxydation du fer influencent le résultat de la réaction. Le chlorure de fer(II) hexahydraté donne des rendements plus faibles et d'autres sources de fer(III) ne montrent aucune réactivité. Parmi les autres chlorures et triflates de métaux de transition abondants testés (Co, Zn, Ni, Cu), seule la combinaison $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{AgOTf}$ donne un rendement satisfaisant mais avec un temps de réaction huit fois plus long. Ceci illustre l'avantage que peut apporter le fer en catalyse d'hydroamination par rapport aux autres métaux 3d. La méthodologie est compatible avec des oléfines terminales mono- ou disubstituées, et avec des oléfines internes qui sont réputées de réactivité difficile. Elle accepte aussi la présence de groupements fonctionnels tels qu'un ester, un alcool tosylé et même un iodure. Ce dernier ne subit pas de réaction d'élimination comme cela est classiquement observé avec les métaux de transition tardifs. Néanmoins, la limitation majeure de cette méthode est la perte de régiosélectivité de la réaction lors de la construction de cycles à six ou sept chaînons, qui conduisent majoritairement à la formation du cycle à cinq chaînons (figure 3, haut). Il est à noter que l'activité de la réaction catalysée par $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est inhibée

en présence d'un piège à proton comme la 2,6-di-tert-butylpyridine (10 mol%), mais aucune réaction de cyclisation n'a lieu en présence d'acide chlorhydrique (30 mol%) comme catalyseur.

Les premiers exemples de réaction d'hydroamination intermoléculaire ont été rapportés l'année suivante, à l'aide du trichlorure de fer [2] (figure 3, bas). L'addition d'amines porteuses de groupements électroattracteurs sur des dérivés styréniques en présence de FeCl_3 (10 mol%), hexahydraté ou anhydre, conduit régiosélectivement à la formation d'amines α -arylés avec des rendements modérés à élevés. De nouveau, la source de fer utilisée joue un rôle important puisque d'autres sels de fer à différents degrés d'oxydation donnent une conversion nulle ou faible. Bien que des limitations aient été observées (figure 3, bas), cette méthodologie a récemment permis l'addition intermoléculaire de dérivés *N*-hétérocycliques sur des alcènes (hétéro)arylés [3-4].

Plus récemment, la réaction d'hydroamination intermoléculaire du *p*-toluènesulfonamide et du cyclohexène a été étudiée en présence d'une quantité catalytique de sels de fer [5] (figure 4). Il a été montré que l'ajout de sels d'argent (AgSbF_6 ou AgAsF_6 , trois équivalents par rapport au fer) était nécessaire pour observer une conversion convenable en produit d'hydroamination Markovnikov. Des expériences de contrôle suggèrent que le fer joue le rôle du catalyseur principal. D'autres classes d'amines électrodéficientes ne fournissent pas de produit d'hydroamination, probablement en raison d'une plus forte coordination au métal. D'autres cycles de petite taille (cyclopentène, cycloheptène) réagissent aussi bien, tandis que des cycles de plus grande taille (cyclooctène, cyclododécène) ne donnent pas de produit d'hydroamination. Des alcènes non symétriques, tels que l'hex-1-ène, fournissent un mélange de produits substitués en position 2 et 3, probablement lié à une transposition lors de la formation d'un carbocation. Pour les oléfines trisubstituées plus réactives, même si de plus faibles rendements sont obtenus, il a été nécessaire d'effectuer la transformation en l'absence de sels d'argent car ces derniers favorisaient la réaction de dimérisation de l'oléfine au profit de la réaction d'hydroamination (figure 4).

Les travaux menés ces dernières années avec les sels de fer(III) comme acides de Lewis illustrent bien le potentiel du fer à résoudre certains défis liés à la réaction d'hydroamination intra- et intermoléculaire. Néanmoins, un des points

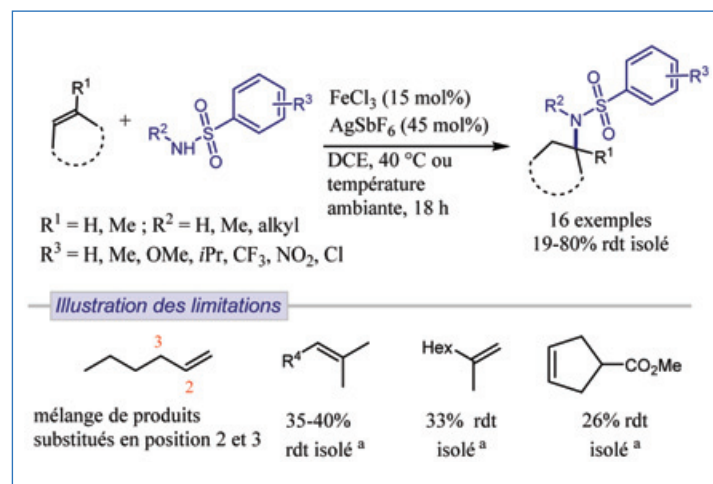


Figure 4 - Réaction d'hydroamination intermoléculaire des oléfines aliphatiques et des sulfonamides catalysée par le trichlorure de fer en présence de sels d'argent. ^a: FeCl_3 seul.

bloquants de ces systèmes, qui est intrinsèquement lié au mode d'activation mis en jeu, est le besoin de recourir à des amines déficientes en électrons afin de prévenir la coordination préférentielle de l'amine au centre métallique au détriment de l'alcène. De plus, il est indispensable d'employer des oléfines propices à une attaque nucléophile et ne pouvant subir une réaction d'isomérisation de la fonction alcène métallo-catalysée.

Activation par hydrométallation

En 2014, une stratégie alternative à l'addition directe d'une liaison N-H sur une double liaison carbone-carbone non activée a été développée [6]. Cette stratégie exploite la chimie de réduction des complexes d'hydrure de fer (généralisé *in situ*) et le caractère électrophile des esters d'hydroxylamines. Dans cette approche, la combinaison de dichlorure de fer(II) et de 2,6-diiminopyridine, en présence de quatre équivalents de bromure de cyclopentylmagnésium comme agent réducteur, est efficace pour promouvoir de façon catalytique la réaction d'hydroamination entre une large gamme d'oléfines aromatiques et d'esters d'hydroxylamines avec une régiosélectivité Markovnikov (figure 5). Cette stratégie d'amination électrophile a initialement été développée à partir de catalyseurs

d'hydrure de cuivre associés à des biphosphines énantiopures et générés à partir d'hydrosilanes [7]. L'avènement de cette stratégie au cuivre a aujourd'hui révolutionné le domaine de l'hydroamination et a amené la méthodologie d'hydroamination à un haut niveau d'applications en synthèse qui n'a jamais été atteint par aucun procédé d'hydrofonctionnalisation métallo-catalysé. Néanmoins, le champ d'applications de ce protocole au fer n'est pas aussi étendu que celui au cuivre (figure 5).

D'un point de vue mécanistique, le dichlorure de fer est tout d'abord alkylé par le réactif de Grignard pour former l'espèce catalytique active **A** (figure 5). La coordination du styrène sur cet intermédiaire suivie d'une β -élimination d'hydrure conduit au complexe d'hydrure de fer **C**. Celui-ci s'engage ensuite dans une réaction d'insertion migratoire 1,2 régiosélective d'alcène pour former l'alkyle de fer **D**. L'amination électrophile avec la *O*-benzoyl-*N*-hydroxylamine conduit alors à la formation de la liaison C-N. L'espèce catalytique active **A** est finalement régénérée par réaction du réactif de Grignard en excès avec le benzoate de fer **E**.

Activation par transfert d'atome d'hydrogène

En 2015, a été rapporté un nouveau procédé faisant appel à la réactivité radicalaire des complexes hydrures de fer, et plus particulièrement leur habilité à transférer un atome d'hydrogène à un alcène [8]. Cette approche, qui diffère des stratégies d'activation reposant sur une réactivité à deux électrons présentées jusqu'à maintenant, avait déjà été exploitée avec succès pour la formation radicalaire de liaison carbone-carbone [9]. Ce procédé d'hydroamination formelle au fer permet la préparation d'(hétéro)arylamines secondaires substituées à partir d'alcènes mono- ou polysubstitués et de nitro(hétéro)arènes. Une grande variété d'amines secondaires hétéroarylées encombrées peut être produite par cette méthode avec une totale sélectivité en faveur du produit Markovnikov (figure 6, haut). L'acétylacétonate de fer(III) et le phénylsilane utilisé comme réducteur favorisent la formation *in situ* d'espèces hydrures de fer $[Fe^{\text{II}}]-H$. Ces dernières provoquent la réduction simultanée du nitro(hétéro)arène et de l'oléfine en respectivement un nitroso(hétéro)arène et un radical alkyle par transfert d'atome d'hydrogène (figure 7). Le produit d'hydroamination formelle résulterait de l'attaque du radical alkyle sur le nitroso(hétéro)arène, conduisant à une nouvelle espèce radicalaire **F** qui subirait ensuite une étape d'éthanolysé suivie d'une réduction par transfert monoélectronique [10].

Le principal avantage de ce système catalytique, comparé aux autres méthodes de formation de liaisons C-N, repose sur sa compatibilité à l'oxygène et à l'air, et avec un nombre remarquable de groupes fonctionnels. Cependant, ce protocole est surtout limité aux nitro(hétéro)arènes avec quelques exceptions (figure 6, haut). Cette réaction peut être appliquée à des nitroalcanes, avec néanmoins une plus faible réactivité, et à des oléfines aliphatiques mais qui doivent être utilisées en excès, ce qui constitue une véritable limitation. Par la suite, l'emploi de l'isopropoxy(phényl)silane à la place du phénylsilane et des complexes d'amine-bis(phénolate) de fer(III) au lieu de l'acétylacétonate de fer(III) a permis de rendre le système catalytique plus actif, et de mener les réactions avec des charges catalytiques nettement inférieures à celles utilisées originellement, voire, dans certains cas, d'effectuer ces réactions à température ambiante [11-13].

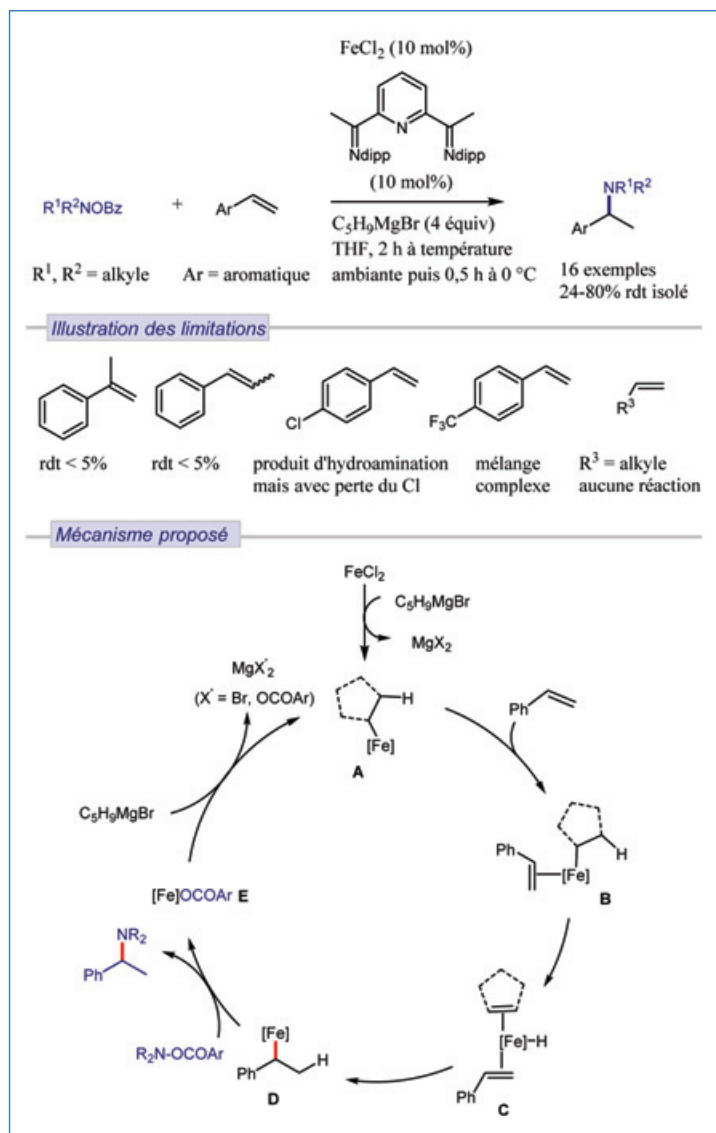


Figure 5 - Hydroamination sélective de type Markovnikov des vinylarènes et des esters d'hydroxylamine catalysée par le fer.

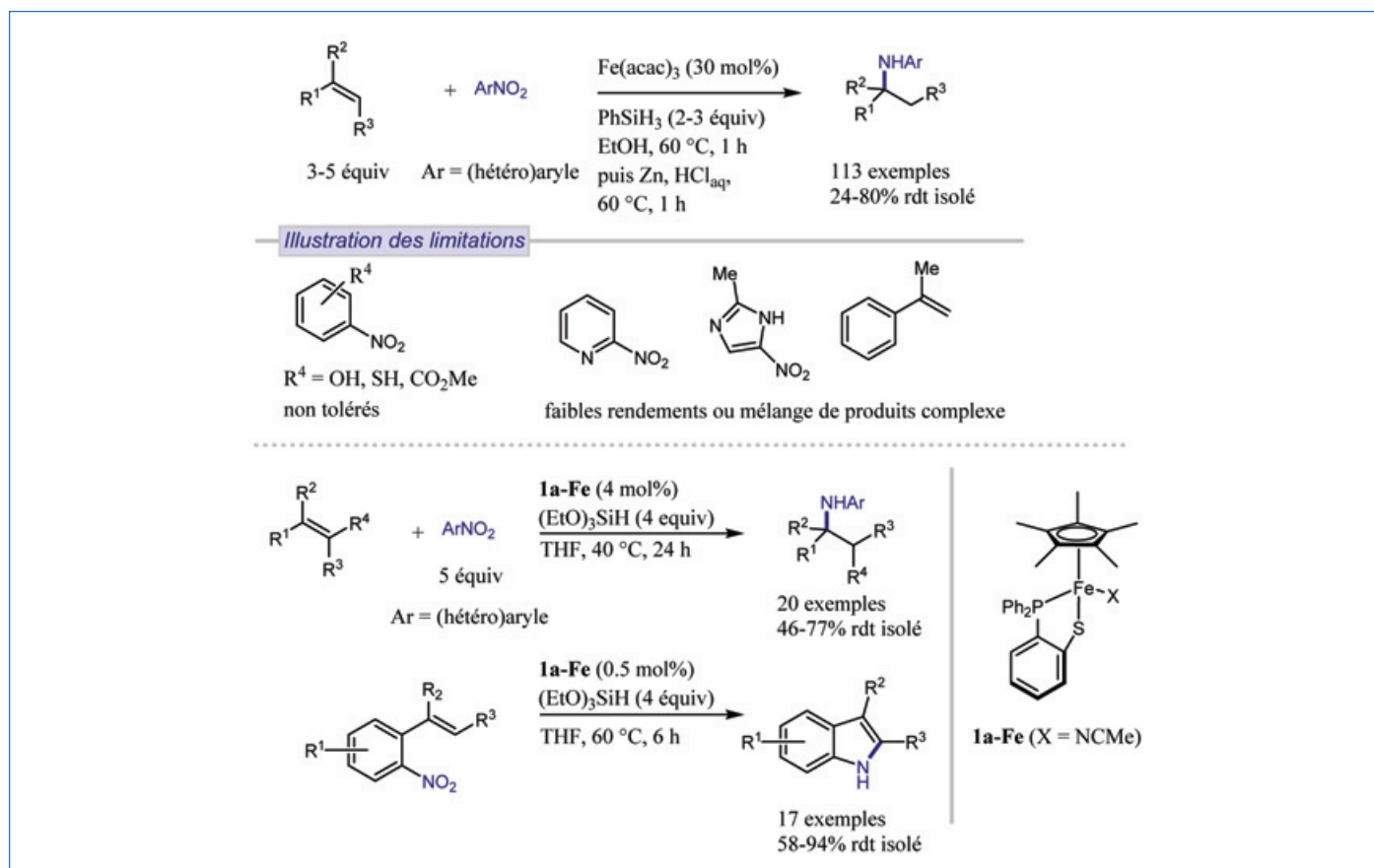


Figure 6 - Réactions d'hydroamination inter- et intramoléculaire d'alcènes à partir de nitro(hétéro)arènes catalysée par le fer.

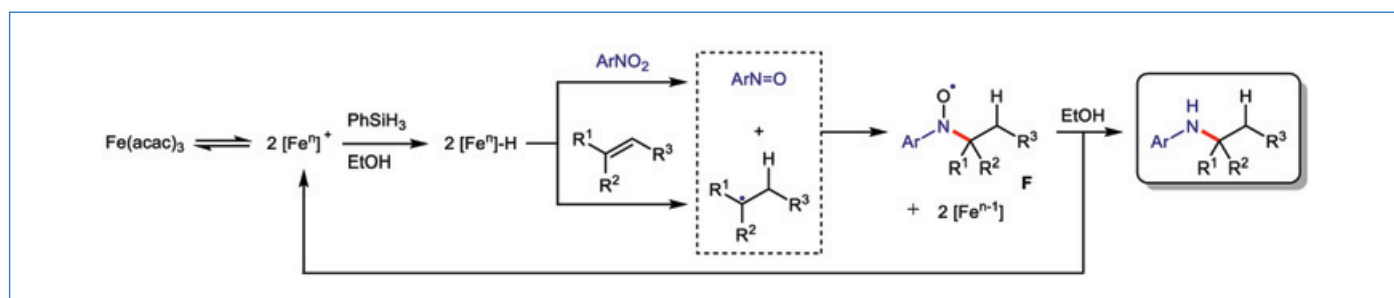


Figure 7 - Mécanisme d'hydroamination des alcènes à partir de nitro(hétéro)arènes par transfert d'atome d'hydrogène promu par un espèce hydrure de fer.

Cette stratégie basée sur l'utilisation de dérivés nitrés continue de susciter un vif intérêt puisqu'en 2020, un nouveau système catalytique composé d'un complexe de fer(II) de structure demi-sandwich bien définie **1a-Fe** et de triéthoxysilane a été décrit pour la formation de diverses arylamines secondaires et de dérivés indoliques fonctionnalisés par hydroamination inter- et intramoléculaire (figure 6, bas) [14]. Ce système catalytique fournit, à partir d'alcènes aliphatiques et aryliques, des amines secondaires avec de meilleurs rendements que le système précédent, mais surtout ne nécessite que l'hydrosilane comme agent réducteur, contrairement au système précédent qui comprend un traitement réducteur additionnel par Zn/HCl_{aq}.

Activation de l'amine par déprotonation

En 2014, notre groupe a rapporté une méthodologie inédite d'hydroamination des alcènes mettant en jeu directement des amines primaires non protégées grâce à l'emploi d'un catalyseur de fer de basse coordinence [15]. Cette méthodologie

s'appuie cette fois sur l'activation de l'amine par une réaction de déprotonation avec un catalyseur de fer au caractère basique, conduisant à la formation d'un complexe métal-amido réactif. Ce mode d'activation est largement répandu en hydroamination avec des catalyseurs des groupes 1-5 mais reste peu développé avec les métaux 3d. De plus, contrairement à la stratégie d'activation de l'alcène par coordination- π , cette approche s'affranchit de recourir à des amines protégées par un groupement électro-attracteur, et améliore donc l'efficacité globale du procédé en termes d'atomes et d'étapes de réaction. En effet, l'emploi du complexe de fer(II) **2a-Fe** de structure bien définie, développé au laboratoire, s'est montré efficace comme catalyseur pour la réaction d'hydroamination des amines primaires liées à des oléfines, conduisant sélectivement à la formation de pyrrolidines et de pipéridines (figure 8).

Une étude mécanistique expérimentale et théorique approfondie a montré que la réaction débutait par la déprotonation de l'amine par le catalyseur **2a-Fe** conduisant à la formation de l'espèce active fer-amido isolable **I** qui est en équilibre

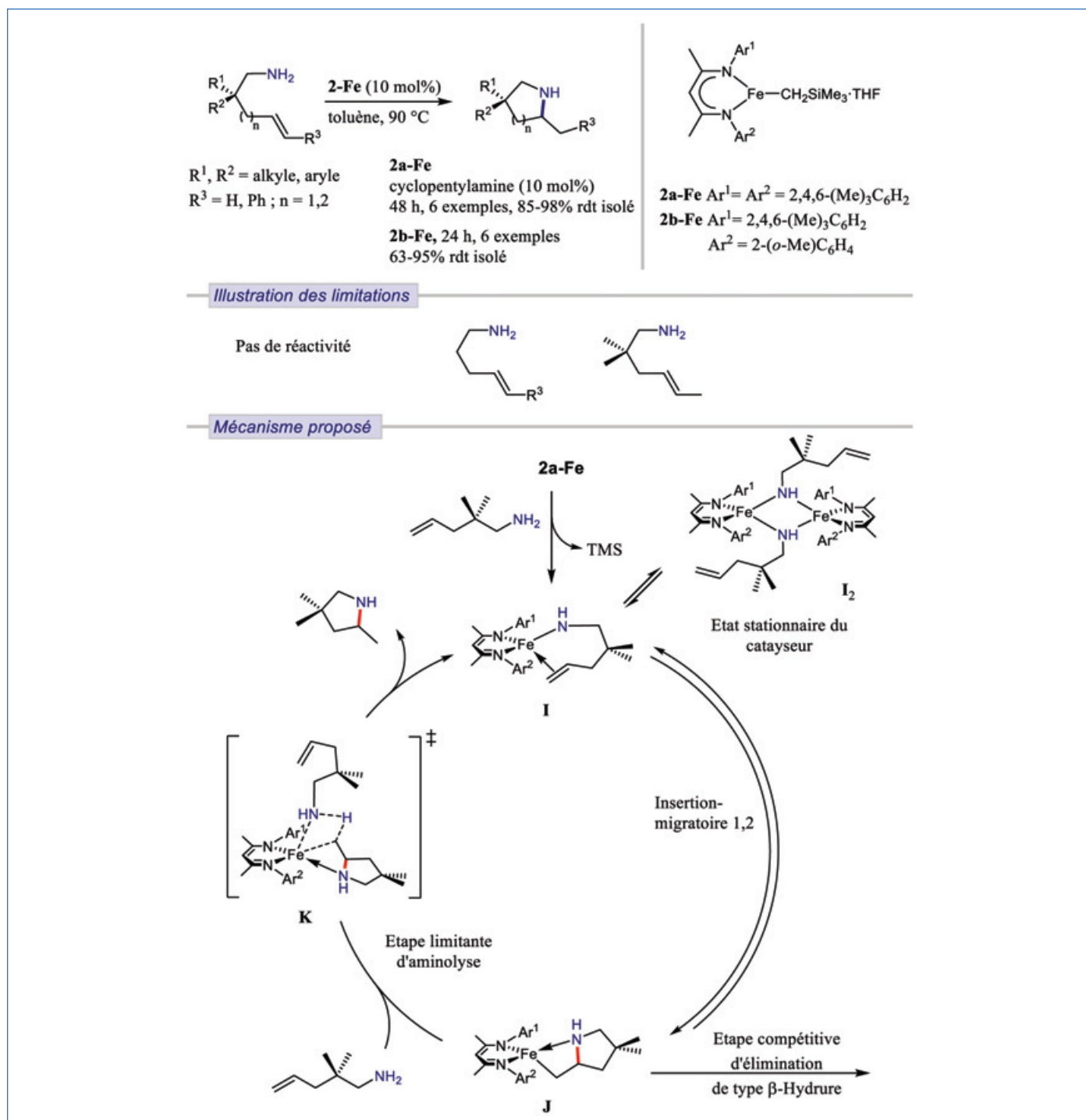


Figure 8 - Réaction d'hydroamination intramolécule des amines primaires liées à des oléfines catalysée par un complexe de fer(II) de basse coordinence.

avec sa forme dimérique I_2 [16] (figure 8). Il s'ensuit une étape facile et réversible d'insertion-migratoire 1,2 de l'alcène dans la liaison σ fer-amido de **I** pour former le complexe alkyle **J**. Ce dernier réagit alors avec l'aminoalcène au cours d'une étape cinétiquement limitante d'aminolyse selon l'état de transition **K**.

Compétitivement, le complexe d'insertion **J** peut évoluer via une réaction d'élimination de type β -hydrure pour former des sous-produits d'amination oxydante (imine and aminoalcène réduit). L'addition au milieu réactionnel d'une quantité catalytique de cyclopentylamine améliore la sélectivité de la réaction en faveur du produit d'hydroamination en réduisant la formation de ces produits. Cette amélioration peut provenir de la participation de la cyclopentylamine à l'étape limitante d'aminolyse. Cependant, la présence de cet équilibre influe

négativement sur la vitesse de réaction. Afin de remédier à cet inconvénient, une stratégie alternative impliquant une modification rationnelle du ligand β -dicétiminate a récemment été explorée [17]. Grâce à l'étude mécanistique menée, il a été postulé qu'une augmentation de la gêne stérique autour du métal devrait défavoriser la voie d'élimination β -H compétitive, et ainsi améliorer la sélectivité de la réaction en faveur du produit d'hydroamination. L'étude du comportement en catalyse de divers nouveaux complexes de fer dissymétriques possédant des variations électroniques et stériques sur l'un des groupements aryles du ligand a montré que l'introduction d'un groupement méthoxy en position *ortho* permet d'obtenir le complexe **2b-Fe** qui est significativement plus actif et sélectif que le système **2a-Fe**/cyclopentylamine (figure 8).

Le fer, un métal à l'avenir prometteur

Le fer est devenu aujourd'hui un métal « précieux » dans l'arsenal du chimiste moderne souhaitant relever les défis de la réaction d'hydroamination des alcènes non activés et proposer une méthodologie à faible impact environnemental. Les propriétés intrinsèques de ce métal 3d a été un puissant levier pour l'émergence de stratégies d'activation alternatives et complémentaires qui reposent non seulement sur des réactivités classiques à deux électrons mais aussi sur des réactivités monoélectroniques originales. Ces nouvelles stratégies ferrocatalysées ont conduit à des avancées majeures dans le domaine tout en enrichissant le portefeuille des stratégies d'activation disponibles. Il est fort à parier que ces nouvelles stratégies inspireront le développement futur d'une chimie fascinante autour de cette réaction à économie d'atomes métallo-catalysée.

- [1] K. Komeyama, T. Morimoto, K. Takaki, A simple and efficient iron-catalyzed intramolecular hydroamination of unactivated olefins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, p. 2938-41.
- [2] J. Michaux, V. Terrasson, S. Marque, J. Wehbe, D. Prim, J.-M. Campagne, Intermolecular FeCl₃-catalyzed hydroamination of styrenes, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, *2007*, p. 2601-03.
- [3] Y. Peng, C. Quin, X. Chen, J. Li, H. Li, W. Wang, Iron-catalyzed anti-Markovnikov hydroamination of vinylpyridines, *Asian J. Org. Chem.*, **2017**, *6*, p. 694-697.
- [4] E. Xiao, X.-T. Wu, F. Ma, X. Feng, P. Chen, Y.-J. Jiang, Fe(OTf)₃- and γ -cyclodextrin-catalyzed hydroamination of alkenes with carbazoles, *Org. Lett.*, **2021**, *23*, p. 449-453.
- [5] P.T. Marcyk, S.P. Cook, Iron-catalyzed hydroamination and hydroetherification of unactivated alkenes, *Org. Lett.*, **2019**, *21*, p. 1547-50.
- [6] C.B. Huehls, A. Lin, J. Yang, Iron-catalyzed intermolecular hydroamination of styrenes, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, p. 3620-23.
- [7] Y.R. Liu, S.L. Buchwald, CuH-catalyzed olefin functionalization: from hydroamination to carbonyl addition, *Acc. Chem. Res.*, **2020**, *53*, p. 1229-43.

- [8] J. Gui *et al.*, Practical olefin hydroamination with nitroarenes, *Science*, **2015**, *348*, p. 886-891.
- [9] J.C. Lo, J. Gui, Y. Yabe, C.-M. Pan, P.S. Baran, Functionalized olefin cross-coupling to construct carbon-carbon bonds, *Nature*, **2014**, *516*, p. 343-348.
- [10] Le traitement Zn/HCl sert à réduire en produit d'hydroamination le produit secondaire résultant de la réaction entre le radical alkyle et le radical O-centré F.
- [11] C. Obradors, R.M. Martinez, R.A. Shenvi, Ph(i-PrO)SiH₂: an exceptional reductant for metal-catalyzed hydrogen atom transfers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 4962-71.
- [12] K. Zhu, M.P. Shaver, S.P. Thomas, Amine-bis(phenolate) iron(III)-catalyzed formal hydroamination of olefins, *Chem. Asian J.*, **2016**, *11*, p. 977-980.
- [13] K. Zhu, M.P. Shaver, S.P. Thomas, Chemoselective nitro reduction and hydroamination using a single iron catalyst, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, p. 3031-35.
- [14] H. Song, Z. Yang, C.-H. Tung, W. Wang, Iron-catalyzed reductive coupling of nitroarenes with olefins: intermediate of iron-nitroso complex, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, p. 276-281.
- [15] E. Bernoud, P. Oulié, R. Guillot, M. Mellah, J. Hannedouche, Well-defined four-coordinate iron(ii) complexes for intramolecular hydroamination of primary aliphatic alkenylamines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, p. 4930-34.
- [16] C. Lepori, E. Bernoud, R. Guillot, S. Tobisch, J. Hannedouche, Experimental and computational mechanistic studies of the β -diketimatoiron(ii)-catalysed hydroamination of alkenes tethered to primary amines, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, p. 835-844.
- [17] C. Lepori, R. Guillot, J. Hannedouche C₇-symmetric β -diketimatoiron(ii) complexes for hydroamination of primary alkenylamines, *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, *361*, p. 714-719.

Adrien STADLER, doctorant, **Richard GIL**, maître de conférences, **Sophie BEZZENINE**, maître de conférences, et **Jérôme HANNEDOUCHE***, directeur de recherche, Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay (ICMMO), Orsay.

* jerome.hannedouche@universite-paris-saclay.fr

ANNIVERSARY SYMPOSIUM
2-3 June 2022
Auditorium IMAGIF
Gif-sur-Yvette

6 — GIF - Moulin du Chat Mort

ICSⁿ 60
Institut de Chimie des Substances Naturelles

2+



Prof. Bradley MOORE
Scripps, La Jolla, USA



Prof. Nicolas WINSSINGER
Genève University, Switzerland



Prof. Jean-Marie LEHN
Strasbourg University, France



Dr. Bernard BIGOT
ITER Organization Director-General

Hybrid meeting – presential on registration
<https://icsn60.sciencesconf.org>

La catalyse homogène au fer

Vers des réactions de réduction sélectives plus éco-durables

Résumé Les deux dernières décennies ont vu une étonnante croissance de l'utilisation de catalyseurs homogènes à base de fer comme alternative efficace aux métaux de transition nobles dans les transformations synthétiques en chimie moléculaire, notamment dans le domaine de la réduction d'insaturations. Cet article illustre ce développement rapide, en sélectionnant des exemples représentatifs du progrès de cette technologie grâce à laquelle des systèmes catalytiques plus éco-durables pourront être développés dans un futur proche.

Mots-clés Fer, catalyse homogène, réduction, hydrogénation, chimie verte.

Abstract **Homogeneous catalysis by iron: towards more eco-sustainable selective reduction reactions**

The last two decades have seen an amazing improvement of the use of homogeneous iron catalysts as an efficient alternative to noble transition metals in molecular synthetic transformations, with a special focus on the reduction of unsaturated bonds. This article highlights this fast development, selecting representative examples of the progress of this technology that stimulates the development of greener catalytic systems in the near future.

Keywords Iron, homogeneous catalysis, reduction, hydrogenation, green chemistry.

Le fer comme catalyseur de réduction : un intérêt croissant

La catalyse apparaît comme l'une des solutions proposées par Paul Anastas et John C. Warner dans leurs douze principes de la chimie verte, comme réponses à la situation critique actuelle vis-à-vis du changement climatique et de la gestion des ressources et des déchets sur Terre. Dans ce contexte, la substitution en catalyse des métaux de transition nobles par ceux de la première période du bloc d est à la fois une nécessité absolue et un des défis pour la chimie du début de ce millénaire. La catalyse homogène des réactions de réduction, classiquement promues par des métaux tels que platine, rhodium, palladium ou ruthénium, n'échappe pas à cet impératif. Même si leur transfert vers le domaine industriel n'en est qu'à ses balbutiments, le développement des catalyseurs homogènes à base de fer pour les réactions de réduction suscite un vif intérêt dans le milieu académique [1]. Cet article illustre la rapidité de ce développement en sélectionnant des exemples représentatifs du progrès de cette technologie, tant dans les substrats concernés (molécules possédant des doubles ou triples liaisons carbone-carbone, des fonctions carbonyles ou carboxyliques, CO₂) que par la stratégie employée (réaction avec H₂, transfert d'hydrogène, hydrosilylation, auto-transfert d'hydrogène).

Réduction d'alcynes et d'alcènes

La réduction des alcynes et des alcènes par hydrogénation ou transfert d'hydrogène est un outil fondamental en synthèse moléculaire pour conduire respectivement aux oléfines ou aux alcanes correspondants. Depuis plus d'un demi-siècle, les catalyseurs homogènes à base de métaux de transition tels que le rhodium ou le ruthénium ont dominé ce domaine de recherche, couronné par l'attribution du prix Nobel de chimie en 2001 à Ryoji Noyori et William Knowles. Bien que des premiers succès aient été obtenus au début des années 1960, ce n'est que depuis une vingtaine d'années que des catalyseurs à base de fer ont pu atteindre des activités compétitives.

Hydrogénation régiospécifique des oléfines

Les premiers résultats les plus significatifs ont été obtenus par Paul Chirik dès 2004 [2]. Ses catalyseurs construits sur des atomes de fer(0) associés à des ligands pinces tridentes de type bis-iminopyridine (*figure 1, Cat1*) sont capables de réduire les oléfines avec un bas taux catalytique (0,33 mol%), à 22 °C sous une faible pression d'hydrogène (4 atm.). Ainsi, le oct-1-ène est réduit en octane en 12 min avec une excellente activité (TOF : 1 814 mol.h⁻¹). Il est encore plus intéressant de noter que ce catalyseur peut être régiospécifique. La réduction du (+)-(R)-limonène conduit au (+)-*p*-menthène : la double liaison C=C *gem*-disubstituée est réduite, tandis que la double liaison trisubstituée est laissée intacte.

Semi-hydrogénation des alcynes en alcènes (E)

L'hydrogénation sélective des alcynes conduisant stéréosélectivement aux alcènes est un autre défi chimique. Le palladium de Lindlar (5 % de palladium et 3 % de plomb en masse supporté sur CaCO₃) est un des catalyseurs les plus connus pour réaliser cette transformation, et l'alcène obtenu présente une géométrie (*Z*). En utilisant un catalyseur de fer associé à un ligand pince de type diphosphino-acridine (*figure 1, Cat2*), une semi-hydrogénation d'alcynes internes a conduit majoritairement aux alcènes de géométrie (*E*) par réaction à 90 °C sous 4-10 atm. de H₂. Cette haute sélectivité vis-à-vis de l'isomère (*E*), relativement rare en hydrogénation catalysée par les métaux de transition, est le résultat de l'isomérisation facilitée de l'isomère (*Z*) initialement formé en présence du catalyseur **Cat2**. Remarquablement, cette réaction tolère des groupements fonctionnels potentiellement réductibles tels que les esters ou les nitriles [3].

Hydrosilylation d'alcènes et d'alcynes : une réaction cruciale pour l'industrie des silicones

Enfin, l'hydrosilylation d'alcènes pour la production de dérivés de type silicone représente l'une des applications de plus haut tonnage de la catalyse homogène dans l'industrie chimique. Dans ce domaine, les complexes les plus performants sont à base de platine, tels que le catalyseur de Speier

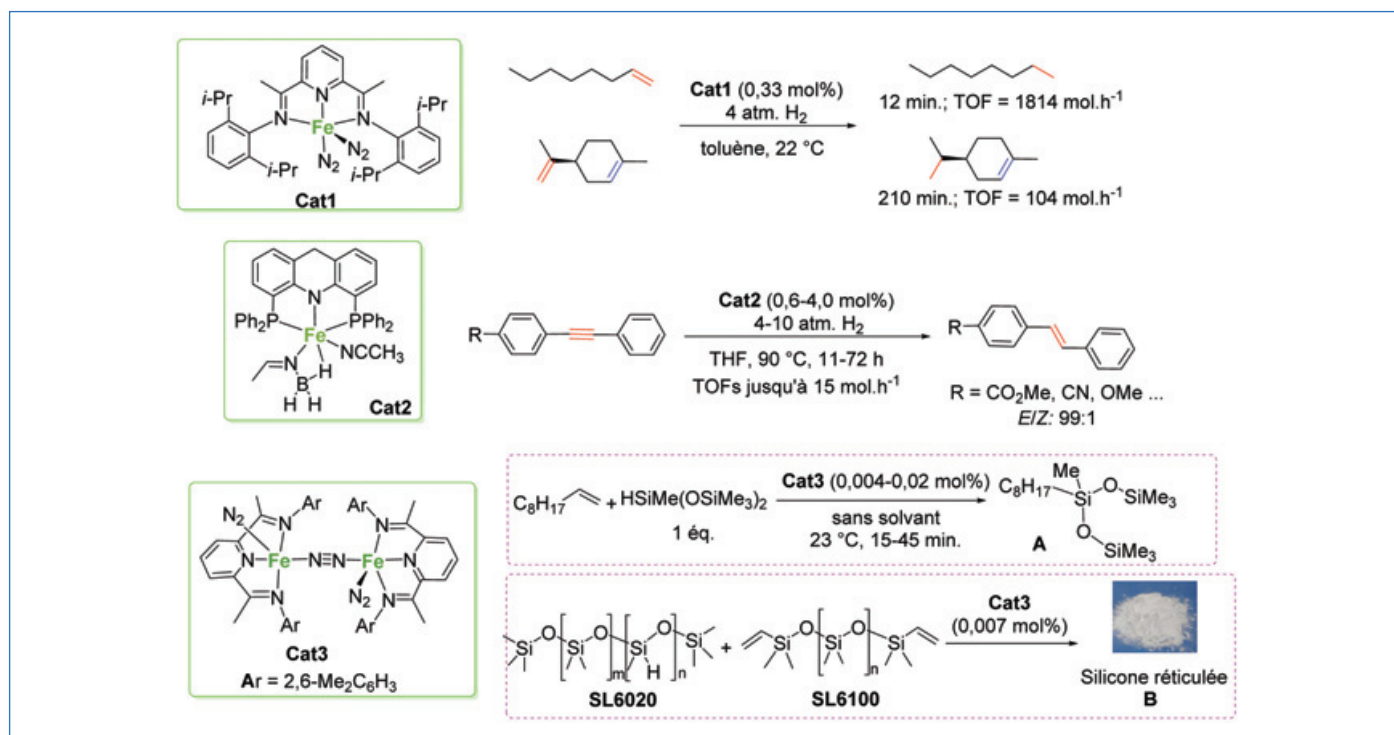


Figure 1 - Catalyseurs au fer de type pince pour la réduction sélective d'alcènes et d'alcynes.

$[H_2PtCl_6] \cdot 6H_2O$ et celui de Karstedt $[Pt_2(Me_2SiCH=CH_2)_2O]_3$. Même s'ils sont toujours moins actifs que ces derniers, les catalyseurs à base de fer ont été abondamment développés ces dernières décennies. L'hydrosilylation d'oléfines terminales ou cycliques a été réalisée en présence de phénylsilane (1 éq.), sans solvant, à 23 °C pendant 15-46 min, en utilisant des complexes de fer(0) bis-iminopyridine tels que **Cat3** (figure 1) à un taux catalytique extrêmement bas ($\leq 0,02$ mol%). Le catalyseur peut être également préparé *in situ* à partir de $FeCl_2$, du ligand bis-iminopyridine et de $NaBHET_3$ comme réducteur du fer. Les alkylsilanes correspondants ont été obtenus avec d'excellents rendements (97-98 %) et une sélectivité anti-Markovnikov, même sur des alcènes fonctionnalisés [4]. De façon remarquable, les groupements fonctionnels réductibles tels que les esters, cétones, aldimines et nitriles sont tolérés [5]. Ce système catalytique permet ainsi de préparer avec 98 % de conversion le 3-octyl-1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyltrisiloxane **A**, utilisé comme adjuvant en agriculture notamment pour un meilleur épandage de pesticides, et comme amplificateur de performance dans les formulations cosmétiques pour les soins du visage ou des maquillages. À des taux catalytiques de 0,007 mol%, il a également permis de préparer des polymères silicones réticulés **B**, utilisés comme revêtements anti-adhésifs pour les étiquettes et rubans, à partir de deux précurseurs silicones liquides commerciaux, SL6100 et SL6020, à 23 °C en 2 h. Enfin, les systèmes catalytiques de type **Cat1** et **Cat3** permettent de réaliser efficacement l'hydrosilylation des alcynes internes, notamment fonctionnalisés, pour conduire aux vinylsilanes (*E*) [2, 5].

Réduction de dérivés carbonylés

Hydrogénation et transfert d'hydrogène des aldéhydes et cétones

L'hydrogénation sélective des aldéhydes et cétones est un autre défi en synthèse moléculaire, notamment en synthèse

multi-étapes de composés naturels. Elle est classiquement effectuée avec des quantités stœchiométriques de réactifs métalliques tels que $NaBH_4$ ou $LiAlH_4$. La réduction de dérivés carbonylés a été réalisée notamment par des complexes de type Knölker (figure 2). Le complexe **Cat4**, très différent des complexes vus jusqu'à présent, a été décrit comme l'un des premiers catalyseurs présentant des efficacités élevées dans des conditions très douces (température ambiante) [6].

S'inspirant de travaux pionniers de Milstein, une série de complexes de fer pinces tels que **Cat5^H** ont démontré de bonnes activités en hydrogénation d'aldéhydes (TOF jusqu'à $120 h^{-1}$) et de cétones (TOF jusqu'à $770 h^{-1}$) [7] (figure 2). De façon intéressante, en modifiant l'architecture du ligand ($R = Me$), le catalyseur correspondant **Cat5^{Me}** montre d'excellentes robustesse et activité pour l'hydrogénation des aldéhydes, avec des TON et TOF allant jusqu'à 80 000 et 20 000 $mol \cdot h^{-1}$, respectivement, pour des charges catalytiques aussi basses que 12,5 ppm [7].

Un autre aspect fondamental en réduction est la chimiosélectivité de la réaction. Ainsi en série fer, la réduction de dérivés cétoniques α,β -insaturés peut être maîtrisée en fonction de l'architecture du complexe utilisé. En utilisant un complexe de type Knölker (figure 2, **Cat6**), l'hydrogénation de cétones α,β -insaturées peut se faire chimiosélectivement vers les cétones saturées correspondantes, avec des rendements de 48 à 99 % [8]. Notamment, cette réduction sélective peut s'appliquer à des dérivés stéroïdiens tels que la (+)-4-cholestène-3-one et la progestérone. *A contrario*, en utilisant un complexe de fer fluorure cationique associé à un ligand tétraphosphine (**Cat7**) en présence de 1-5 mol% d'acide trifluoroacétique (TFA), l'hydrogénation d'aldéhydes aliphatiques et aromatiques est réalisée avec une bonne efficacité (TOF jusqu'à $360 mol \cdot h^{-1}$ sous 20 atm. d' H_2 à 120 °C) et permet d'obtenir sélectivement des alcools allyliques par hydrogénation d'aldéhydes α,β -insaturés, tels que par exemple le géranol et l'alcool périllylique obtenus à partir du citral et du (S)-périllaldéhyde, respectivement [9].

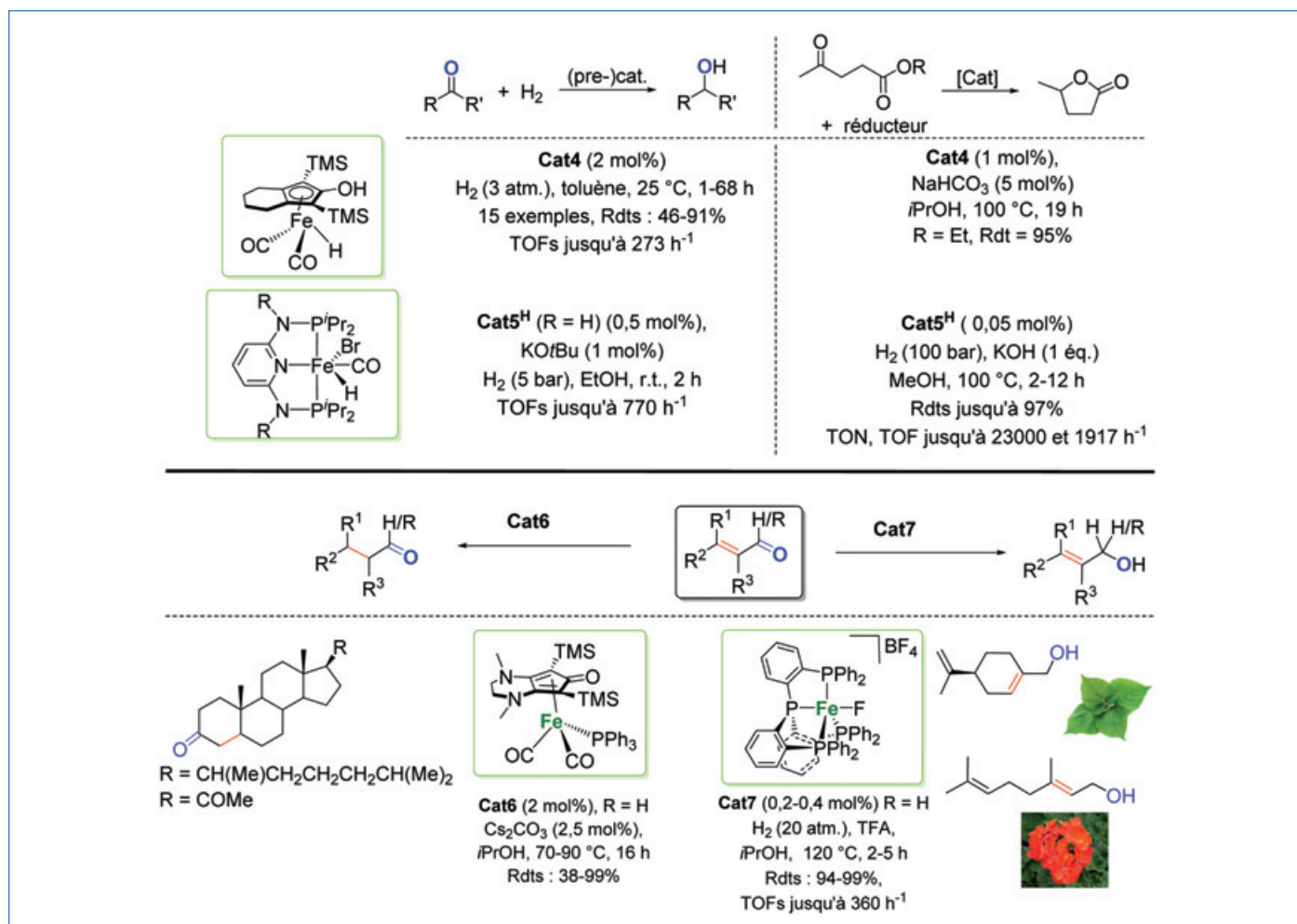


Figure 2 - Complexes de fer en hydrogénation catalytique de dérivés carbonylés.

Une application intéressante est la conversion de l'acide lévulinique, une des grandes molécules plateformes en biomasse, en γ -valérolactone (GVL), un carburant vert en devenir. L'hydrogénation de l'acide lévulinique et de son ester méthylique par **Cat5^H** permet de générer le GVL avec des TON et TOF de 23 000 et 1 917 h⁻¹, respectivement [10]. Cette transformation peut être également faite par transfert d'hydrogène à partir du lévulinate d'éthyle, par réaction en présence de 1 mol% de **Cat4** et de 5 mol% de NaHCO₃ dans l'isopropanol (TON = 95) [10]. Même si ces résultats sont très prometteurs, ils n'atteignent pas encore ceux développés avec des catalyseurs à base d'iridium avec des TON de plus de 170 000.

Hydrosilylation d'aldéhydes et de cétones

Même si les hydrogénations et le transfert d'hydrogène sont deux méthodologies éco-compatibles de choix pour réduire les dérivés carbonylés, l'hydrosilylation peut être une alternative intéressante pour la transformation sélective de molécules polyfonctionnelles, en particulier lorsque les réducteurs sont le PMHS (polyméthylhydrosiloxane) et le TMDS (1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane), deux hydrosilanes bon marché. Durant la dernière décennie, de nombreux catalyseurs à base de fer tels que des complexes cyclopentadiényl tabouret-piano **Cat8-9** [11-12] ou des complexes pinces **Cat10-11** [13] ont été décrits pour l'hydrosilylation de dérivés carbonylés [1]. Pour illustrer la diversité moléculaire des complexes de fer utilisés, la figure 3 décrit quelques complexes représentatifs de chaque famille. Pour l'hydrosilylation de cétones, l'un des meilleurs catalyseurs est le complexe de fer(II) bis-(triméthylsilyl)amido coordonné

à un ligand de type N-phosphinoamidate **Cat12** qui permet d'atteindre des TOF allant jusqu'à 23 600 h⁻¹ [14].

Réduction de dérivés carboxyliques et de CO₂

La réduction de doubles liaisons C=O de dérivés carboxyliques, moins réactives que celles des aldéhydes ou des cétones, n'est qu'à ses débuts en catalyse au fer, en comparaison aux réductions catalysées par les métaux de transition nobles tels que le ruthénium.

Réduction d'amides pour l'obtention d'amines

Dans la série des dérivés carboxyliques, les carboxamides sont sans nul doute les plus difficiles à réduire sélectivement. De plus, la chimiosélectivité de la réduction est cruciale puisqu'au sein de la fonction amide, le clivage soit de la liaison C-N, soit de la liaison C=O, peut se faire, en fonction des conditions de la réaction, conduisant aux amines et/ou aux alcools (figure 4a).

À l'heure actuelle, un des systèmes les plus efficaces utilise un complexe hydruure de fer associé à un ligand pince PNP, **Cat13^{Et}**. L'hydrogénation conduit aux alcools et aux amines résultant de la rupture de la liaison C-N de l'amide [15]. Ce catalyseur permet également la réduction de nitriles pour conduire à des amines primaires. Mais lorsque la réduction est réalisée en présence d'hydrosilanes, c'est la liaison C=O des amides secondaires et tertiaires qui subit une désoxygénation pour conduire aux amines correspondantes. Plusieurs types de catalyseurs peuvent être utilisés tels que Fe₃(CO)₁₂ ou

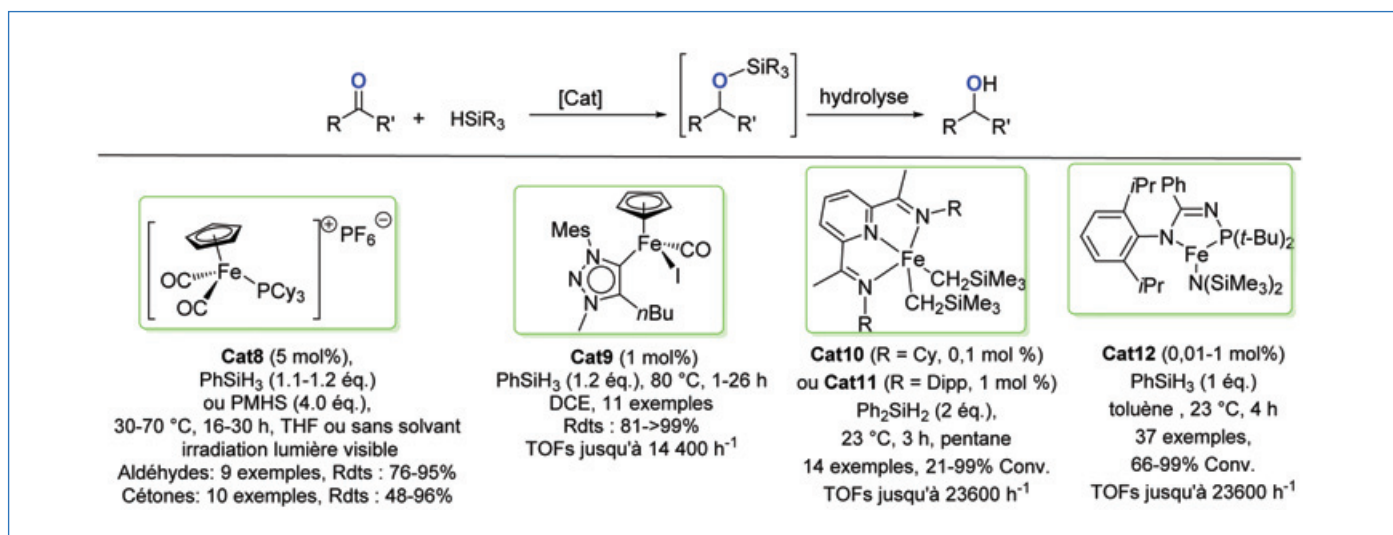


Figure 3 - Complexes de fer pour l'hydrosilylation de dérivés carbonyles.

Fe(CO)₅ (2-10 mol%), associés au PMHS (4-10 éq.) ou TMDS (2,2 éq.) à 100 °C pendant 24 h [16]. Cette transformation peut être également conduite avec des complexes de fer(II)-NHC tels que [CpFe(CO)₂(IMes)]⁺ **Cat14** (5 mol%) en présence de 2 éq. de phénylsilane à 100 °C pendant 24 h sous activation lumineuse (lampe fluorescente compacte 24 W) [17].

Réduction d'acides et esters carboxyliques

En synthèse organique, la réduction chimiosélective d'esters carboxyliques en alcools, éthers ou aldéhydes reste un défi synthétique. En particulier, l'hydrogénation d'esters en alcools est cruciale en termes industriels. De façon similaire aux carboxamides, le clivage sélectif de la fonction ester peut conduire à la formation d'aldéhyde, d'alcool ou d'éther (figure 4b). Le premier exemple d'hydrosilylation d'esters (alkanoates et acétates 2-substitués) en alcools primaires a été décrit dès 2012 et utilisait 5 mol% de [Fe(Cp)(CO)₂(PCy₃)]⁺[BF₄]⁻ **Cat16** et 4 éq. de PhSiH₃ sans solvant, sous activation lumineuse à 100 °C pendant 16 h [18] (figure 4b). La chimiosélectivité des hydrosilylations peut être finement contrôlée par l'architecture du catalyseur de fer et le choix adéquat de l'hydrosilane. Ainsi l'association de Fe₃(CO)₁₂ (10 mol%) et de TMDS (3 éq.) a permis d'obtenir sélectivement des éthers à partir d'esters aliphatiques et alicycliques, par réaction dans le toluène à 100 °C pendant 2 h (figure 4b) [19].

En revanche, en utilisant le complexe [Fe(CO)₄(IMes)] **Cat15** (5 mol%) et les hydrosilanes R₂SiH₂ (R = Et, Ph), ce sont des aldéhydes qui ont été spécifiquement produits à partir d'esters (hétéro)aromatiques et aliphatiques, par réaction à température ambiante sous irradiation UV (350 nm) (figure 4b). Ce système catalytique permet également la réduction sélective de lactones en lactols (83-95 %) [20].

Enfin, la réduction chimiosélective d'acides carboxyliques conduit également soit aux alcools, soit aux aldéhydes. L'hydrosilylation peut être conduite sélectivement par une association adéquate silane-complexe de fer. En réalisant la réduction avec 4 éq. de PhSiH₃ et 5 mol% de [Fe(cod)(CO)₃] **Cat17** sous UV (350 nm) à température ambiante pendant 24 h, les acides alcanoniques et benzoïques activés sont convertis en alcools après hydrolyse acide (figure 4c). Au contraire, l'association [Fe(t-PBO)(CO)₃] (**Cat18**, 5 mol%) et TMDS (2 éq.) à 50 °C pendant 24 h a permis de réduire sélectivement les acides alcanoniques en aldéhydes [21] (figure 4c).

Réduction du dioxyde de carbone et des carbonates

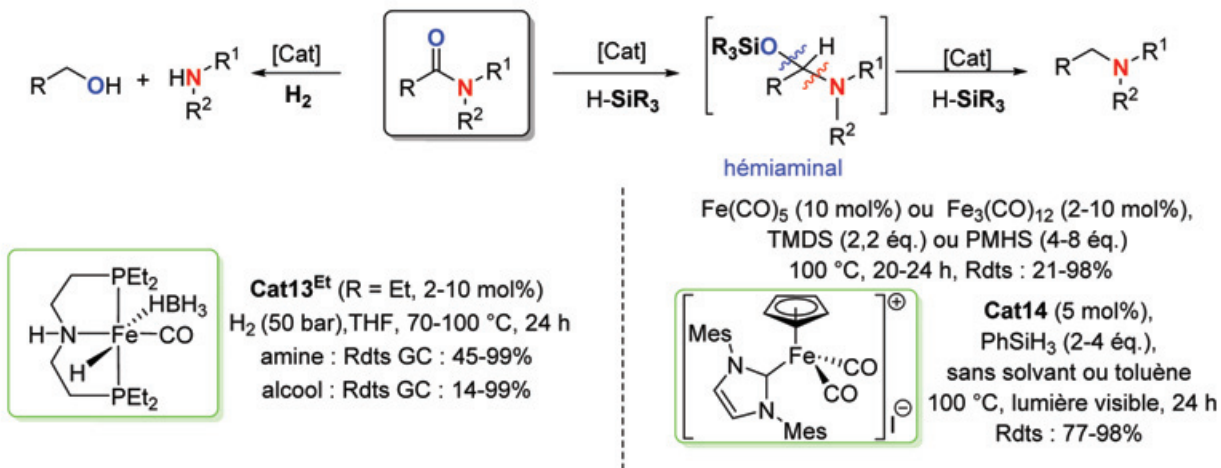
Dans le contexte actuel du réchauffement climatique et des effets des gaz à effet de serre, l'utilisation de CO₂ comme synthon C₁ en substitut du phosgène ou de CO est un défi actuel de haute volée, notamment pour la production industrielle du méthanol, de l'acide formique ou du formaldéhyde. De nombreux exemples d'hydrogénation de CO₂ au moyen de catalyseurs au fer ont été décrits cette dernière décennie. Les exemples les plus probants utilisent des complexes pinces de fer tels que **Cat19** associé à un acide de Lewis tel que LiOTf, dans un mélange DBU/THF à 80 °C sous une pression de 69 bar du mélange H₂/CO₂ (1:1). L'hydrogénation du CO₂ en formiate correspondant est très efficace avec un TON optimisé de 58 990 [22] (figure 5).

De façon similaire, les complexes **Cat5^H** et **Cat5^{Me}** sont également de très bons candidats pour la réduction du CO₂ et du bicarbonate dans des conditions comparables [23]. Notamment, dans le cas du bicarbonate, l'efficacité de l'hydrogénation est caractérisée par un TON de 1 964 (à 98 % de conversion) et de 4 560 (à 23 % de conversion) pour une réaction sous 90 bar de H₂ avec des taux catalytiques de 0,05 et 0,005 mol%, respectivement. L'hydrogénation du CO₂ dans des conditions basiques (0,5 M NaOH) sous 80 bar à 80 °C se fait quantitativement avec des TON jusqu'à 1 220.

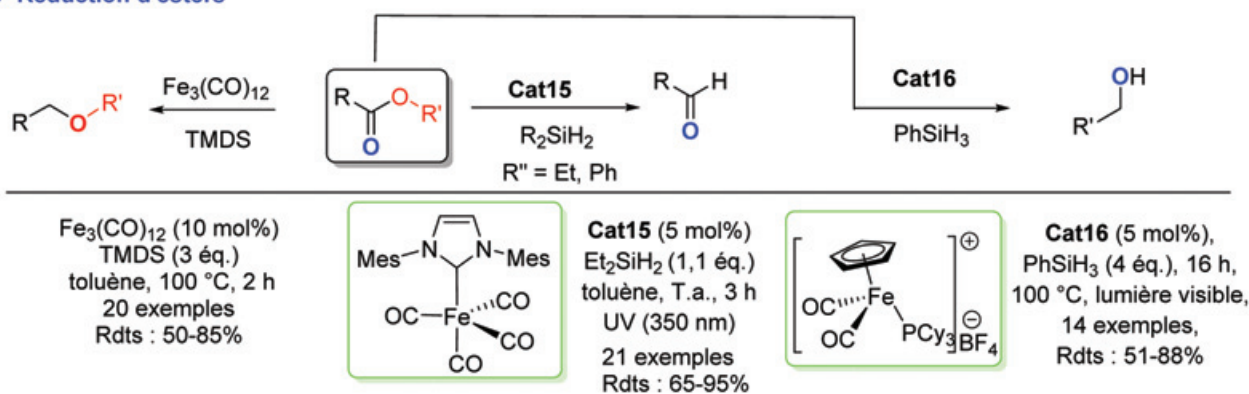
Réductions par réaction d'auto-transfert d'hydrogène

Les réactions d'auto-transfert d'hydrogène en catalyse organométallique sont une autre méthodologie de réduction performante, éco-compatible et particulièrement astucieuse. Elles font intervenir un mécanisme impliquant un transfert d'hydrogène à partir d'un alcool, oxydé transitoirement en dérivé carbonyle, et le métal de transition joue le rôle de transporteur d'hydrogène (figure 6a). Le métal-hydrure relargue *in fine* son « hydrogène » pour réduire l'insaturation produite après condensation, par exemple, d'une amine primaire sur l'intermédiaire carbonyle. Ces transformations sont typiquement réalisées avec des métaux nobles tels que le ruthénium, le rhodium ou l'iridium, mais peuvent également être réalisées avec des catalyseurs à base de fer. Les complexes les plus utilisés sont sans nul doute ceux de type Knölker. Ainsi, une méthode générale a été réalisée grâce à l'utilisation d'un

a- Réduction de carboxamides



b- Réduction d'esters



c- Réduction d'acides carboxyliques

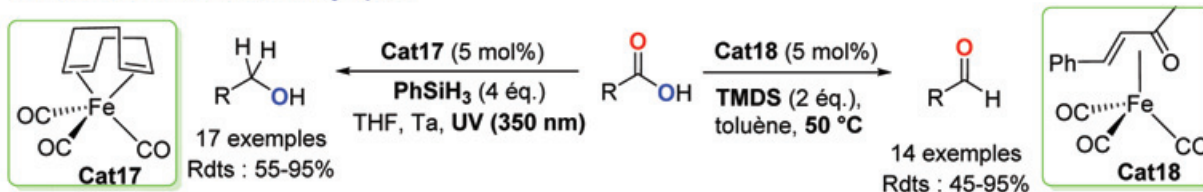


Figure 4 - Réduction de dérivés carboxyliques catalysée par des complexes de fer.

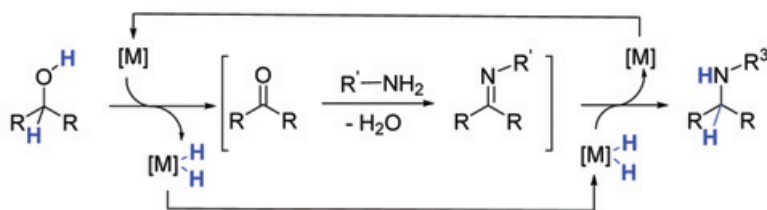


Figure 5 - Hydrogénation du CO_2 et de bicarbonate catalysée par des complexes pinces de fer.

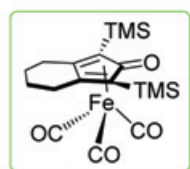
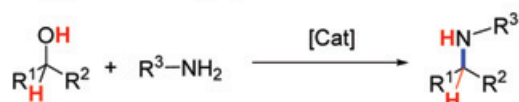
complexe tel que **Cat20** (5 mol%) associé à 10 mol% de Me_3NO pour la réaction d'alcanols primaires avec les anilines et benzylamines dans le CPME à 120-140 °C (figure 6b). La réaction est généralisable aux diols ou aux alcools allyliques pour conduire à des hétérocycles à 5, 6 et 7 chaînons [24]. Par cette méthodologie au fer, des molécules pharmaceutiques actives ont pu être préparées : le piribédil, un médicament utilisé pour le traitement de la maladie de Parkinson,

et l'inhibiteur glycine transporteur type 1 (GlyT1), ayant un potentiel pour le traitement de la schizophrénie. Cette méthodologie permet également de créer des liaisons C-C par α -alkylation de cétones telles que les acétophénonnes avec un alcool comme agent électrophile, au lieu des halogénures d'alkyle. Un exemple caractéristique utilise le complexe **Cat20** (2 mol%) associé à 2 mol% de PPh_3 et à 10 mol% de Cs_2CO_3 dans le toluène à 140 °C [25]. Cette réaction peut

a- Principe de l'auto-transfert d'hydrogène métallo-catalysé appliqué à l'amination réductrice

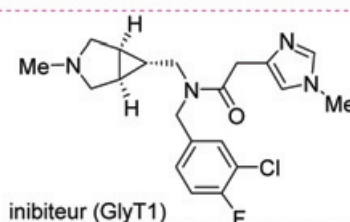
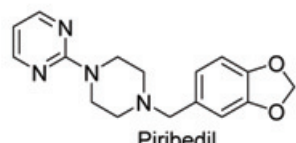


b- Application à la préparation d'amines

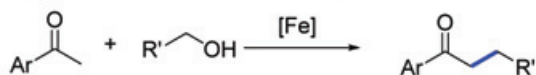


Cat20 (5-10 mol%), Me_3NO (10 mol%)
CPME ou toluène, 120-130 °C
45 exemples, Rdts : 12-95%
21 exemples avec des alcools allyliques
Rdts : 40-78%

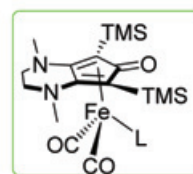
Exemples de produits pharmaceutiques préparés



c- Application à la formation de liaisons C-C



Cat20 (2 mol%), PPh_3 (2 mol%)
 Cs_2CO_3 (10 mol%)
toluène, 140 °C, 24 h
20 exemples, Rdts : 36-72%



Cat21 (L = CO, 2 mol%),
 Cs_2CO_3 (10 mol%), toluène
sous UV-A, 2h puis 90 °C, 16h

ou **Cat6** (L = PPh_3 , 2 mol%),
 Cs_2CO_3 (10 mol%), 90-110 °C, 24 h

24 exemples, Rdts : 41-99%

Figure 6 - Réaction d'auto-transfert d'hydrogène pour des réactions d'amination réductrice et de création de liaison C-C.

également être réalisée avec les complexes **Cat6** et **Cat21**, à plus basse température (90 °C vs 140 °C) [25] (figure 6c).

Des résultats attendus en synthèse moléculaire

Cette revue retrace les principales avancées réalisées dans le domaine de la catalyse homogène au fer dédiée aux réductions chimiosélectives d'alcènes, d'alcynes, de dérivés carbonylés et carboxyliques et du CO_2 . En particulier, l'architecture de complexes bien définis a une influence cruciale sur les performances catalytiques des hydrogénation, transfert d'hydrogénation, auto-transfert d'hydrogène et hydrosilylation. D'autre part, la sélection de résultats décrits ici démontre clairement le fort potentiel des catalyseurs à base de fer en réduction, même si leurs performances n'égalent pas encore celles des catalyseurs à base de métaux nobles. Cependant, ces résultats pionniers dans le domaine de la réduction des dérivés carboxyliques et du CO_2 sont extrêmement prometteurs pour leurs applications futures en synthèse moléculaire.

[1] D. Wei, C. Darcel, Iron catalysis in reduction and hydrometalation reactions, *Chem. Rev.*, **2019**, 119, p. 2550-2610.

[2] S.C. Bart, E. Lobkovsky, P.J. Chirik, Preparation and molecular and electronic structures of iron(0) dinitrogen and silane complexes and their application to catalytic hydrogenation and hydrosilylation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 13794-807.

[3] D. Srimani, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, Iron pincer complex catalyzed, environmentally benign, E-selective semi-hydrogenation of alkynes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 14131-134.

[4] A.M. Tondreau *et al.*, Iron catalysts for selective anti-Markovnikov alkene hydrosilylation using tertiary silanes, *Science*, **2012**, 335, p. 567-570; J.G.P. Delis *et al.*, US Patent 2011 000.9573A1, **2011**.

[5] M.D. Greenhalgh, D.J. Frank, S.P. Thomas, Iron-catalysed chemo-, regio-, and stereoselective hydrosilylation of alkenes and alkynes using a bench-stable iron(II) pre-catalyst, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, 356, p. 584-590.

[6] C.P. Casey, H. Guan, An efficient and chemoselective iron catalyst for the hydrogenation of ketones, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 5816-17.

[7] N. Gorgas, B. Stöger, L.F. Veiros, K. Kirchner, Highly efficient and selective hydrogenation of aldehydes: a well-defined Fe(II) catalyst exhibits noble-metal activity, *ACS Catal.*, **2016**, 6, p. 2664-72.

[8] A. Lator, S. Gaillard, A. Poater, J.-L. Renaud, Iron-catalyzed chemoselective reduction of α,β -unsaturated ketones, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, p. 5770-74.

[9] G. Wienhoefer, F.A. Westerhaus, K. Junge, R. Ludwig, M. Beller, A molecularly defined iron-catalyst for the selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, p. 7701-07.

[10] Y. Yi, H. Liu, L.-P. Xiao, B. Wang, G. Song, Highly efficient hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone using an iron pincer complex, *ChemSusChem*, **2018**, 11, p. 1474-78; N. Dai, R. Shang, M. Fu, Y. Fu, Transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone catalyzed by iron complexes, *Chin. J. Chem.*, **2015**, 33, p. 405-408.

[11] J. Zheng, L.C. Misal Castro, T. Roisnel, C. Darcel, J.-B. Sortais, Iron piano-stool phosphine complexes for catalytic hydrosilylation reaction, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 380, p. 301-307.

[12] C. Johnson, M. Albrecht, Triazolylidene iron(II) piano-stool complexes: synthesis and catalytic hydrosilylation of carbonyl compounds, *Organometallics*, **2017**, 36, p. 2902-13.

[13] A.M. Tondreau, E. Lobkovsky, P.J. Chirik, Bis(imino)pyridine iron complexes for aldehyde and ketone hydrosilylation, *Org. Lett.*, **2008**, 10, p. 2789-92.

[14] A.J. Ruddy *et al.*, (*N*-phosphinoamidinate) iron pre-catalysts for the room temperature hydrosilylation of carbonyl compounds with broad substrate scope at low loadings, *Organometallics*, **2013**, *32*, p. 5581-88.

[15] F. Schneck, M. Assmann, M. Balmer, K. Harms, R. Langer, Selective hydrogenation of amides to amines and alcohols catalyzed by improved iron pincer complexes, *Organometallics*, **2016**, *35*, p. 1931-43.

[16] Y. Sunada, H. Kawakami, T. Imaoka, Y. Motoyama, H. Nagashima, Hydrosilane reduction of tertiary carboxamides by iron carbonyl catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *121*, p. 9675-78; S. Zhou, K. Junge, D. Addis, S. Das, M. Beller, A convenient and general iron-catalyzed reduction of amides to amines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *121*, p. 9671-74.

[17] D. Bézier, G.T. Venkanna, J.-B. Sortais, C. Darcel, Well-defined cyclopentadienyl NHC iron complex as the catalyst for efficient hydrosilylation of amides to amines and nitriles, *ChemCatChem*, **2011**, *3*, p. 1747-50.

[18] D. Bézier, C. Darcel *et al.* Iron-catalyzed hydrosilylation of esters, *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, *354*, p. 1879-84.

[19] S. Das, Y. Li, K. Junge, M. Beller, Synthesis of ethers from esters via Fe-catalyzed hydrosilylation, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, p. 10742-744.

[20] H. Li, C. Darcel *et al.* Selective reduction of esters to aldehydes under the catalysis of well-defined NHC-iron complexes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 8045-49.

[21] L.C. Misal Castro, H.Li, J.-B. Sortais, C. Darcel, Selective switchable iron-catalyzed hydrosilylation of carboxylic acids, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, p. 10514-516.

[22] Y. Zhang *et al.*, Iron-catalyzed CO₂ hydrogenation to formate enhanced by Lewis acid co-catalysts, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, p. 4291-99.

[23] F. Bertini, L. Gonsalvi *et al.*, Efficient and mild carbon dioxide hydrogenation to formate catalyzed by Fe(II) hydrido carbonyl complexes bearing 2,6-(diaminopyridyl)diphosphine pincer ligands, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, p. 2889-93.

[24] T. Yan, B.L. Feringa, K. Barta, Iron catalysed direct alkylation of amines with alcohols, *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, art. 5602.

[25] S. Elangovan, J.-B. Sortais, M. Beller, C. Darcel, Iron-catalyzed α -alkylation of ketones with alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 14483-486; C. Seck *et al.*, Alkylation of ketones catalyzed by bifunctional iron complexes: from mechanistic understanding to application, *ChemCatChem*, **2017**, *9*, p. 4410-16.

Jiajun WU, doctorant, et **Christophe Darcel**, professeur*, Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR - CNRS UMR 6226), Université de Rennes.

*christophe.darcel@univ-rennes1.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

Du 1^{er} janvier au 31 décembre 2022 :
♦ Pour tous : 1907 → 2017
♦ Pour les abonnés : 2018 → 2022



Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



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

L'association
L'UdPPC ?, Tarifs, Enquêtes,
Charte graphique, Olympiades,
Partenaires, Positions, Nous soutenons

Publications
Le Bup, Nous avons lu,
L'arpenteur du web, Appel aux auteurs,
Parus au BO, Ressources

Espaces collège et lycée
Actualités, Les journées..., Ressources
Espace labo
Actualités, Ressources

Divers
Agenda, congrès, réseaux sociaux,
Sites académiques

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

Nanoparticules de carbures, siliciures et germaniures de fer

Défis de synthèse et applications

Résumé Afin d'intégrer les nécessités écologiques aux innovations technologiques, le développement de matériaux ayant un faible impact environnemental est devenu une absolue priorité. Aussi la conception de nanomatériaux à base d'éléments abondants et dans des conditions douces revêt-elle une pertinence toute particulière. Les synthèses par voie chimique de nanoparticules de carbures et de siliciures de fer s'inscrivent dans cette perspective et apportent une réponse dans plusieurs domaines applicatifs. Cet article décrit les défis associés à la préparation en solution des nanoparticules des carbures, siliciures et germaniures de fer. Le contrôle des propriétés associées (catalytiques, magnétiques) et le champ de leurs applications potentielles sont en lien direct avec leurs caractéristiques structurales, morphologiques et de surface.

Mots-clés Fer, chimie organométallique, nanoparticules, synthèse colloïdale, magnétisme, catalyse.

Abstract Nanoparticles of iron carbides, silicides and germanides: challenges in synthesis and applications

In order to integrate ecological necessities to technological innovations, the development of materials with a low environmental impact has become an absolute priority. Therefore, the design of nanomaterials based on abundant elements and under mild conditions is particularly relevant. The chemical synthesis of iron carbides and iron silicides nanoparticles is part of this perspective and brings a solution in several fields of application. This article describes the challenges associated with the preparation in solution of nanoparticles of iron carbides, silicides and germanides. The control of the associated properties (magnetic, catalytic) and the scope of their potential applications are directly related to their structural, morphological and surface characteristics.

Keywords Iron, organometallic chemistry, nanoparticles, colloidal synthesis, magnetism, catalysis.

Quand le fer rencontre les éléments du groupe 14 du tableau périodique

La maîtrise de la préparation d'objets en fer, en premier lieu à buts guerriers, a marqué une étape importante de l'humanité. Dès le départ, le carbone a été associé au fer comme élément réducteur et la teneur en carbone dans le fer a été l'élément principal qui a influencé la mise en forme et les propriétés mécaniques des objets métalliques fabriqués. Quelques millénaires plus tard, la teneur en carbone dans le fer est toujours un élément majeur de contrôle de ses propriétés mécaniques, magnétiques et catalytiques, que ce soit à l'état massif ou sous forme de nanoparticules (NP). Deux principes majeurs sont à retirer de l'histoire de la métallurgie :

- Le carbone, sous forme de charbon de bois, puis de charbon et enfin de coke, a été le réducteur idéal du minerai de fer puisque ne conduisant qu'à la production de CO₂. Aujourd'hui cependant, cette production massive de CO₂ n'est plus admissible et conduit à une remise en cause des procédés métallurgiques.

- L'affinité du fer pour le carbone et la possibilité de faire facilement des carbures de fer par diffusion du carbone dans du fer métallique ont été mises en évidence très tôt. Si cela ne pose pas de problème dans les procédés métallurgiques opérant à haute température, il n'en est pas de même à la température de synthèse des NP.

Les siliciures métalliques se sont eux développés dans le sillage de la microélectronique en raison de la compatibilité de ces matériaux avec les technologies du silicium. En outre, les phases riches en silicium présentent des propriétés intrinsèques remarquables (conductivité électrique, stabilité thermique et chimique) qui en font des matériaux incontournables répondant aux exigences des applications technologiques

modernes, notamment en micro- et nanoélectronique. Toutefois, la gamme des applications dépasse ce seul cadre : le disiliciure de fer β -FeSi₂ est un exemple représentatif qui suscite un intérêt particulier car cette phase présente à la fois des propriétés optiques pertinentes pour une utilisation dans les communications par fibre optique, et des propriétés catalytiques pour la production d'hydrogène sous irradiation. Les germaniures métalliques trouvent également l'essentiel de leurs applications dans la physique des semi-conducteurs haute fréquence, grâce à des propriétés électroniques (mobilité des porteurs de charges) et magnétiques remarquables (magnétorésistance géante, tourbillon de spins sur une surface nommé skyrmion...).

Dans les pages qui suivent, nous présentons la synthèse de NP de fer(0), leur transformation en carbures et leur utilisation pour la catalyse activée par induction magnétique, ainsi que les stratégies de synthèse de NP de siliciures et de germaniures qui s'inspirent par certains aspects de celles développées pour leurs analogues carbonés.

Nanoparticules de carbures de fer

Synthèses et propriétés magnétiques

De nombreux procédés de synthèse de NP de carbures de fer par voie physique ont été décrits, mais les synthèses par voie chimique sont les plus performantes pour l'obtention de NP de taille contrôlée [1]. Elles sont toutefois peu nombreuses ; parmi les travaux les plus pertinents, on peut s'arrêter sur deux synthèses dont le principe général est similaire. Il consiste en la conversion en carbures de fer de NP intermédiaires composées d'oxyde de fer ou de fer(0) formées *in situ*. L'équipe d'Antonietti a ainsi préparé des NP de Fe₃C par décomposition d'acétate de fer en magnétite Fe₃O₄, dans un biopolymère

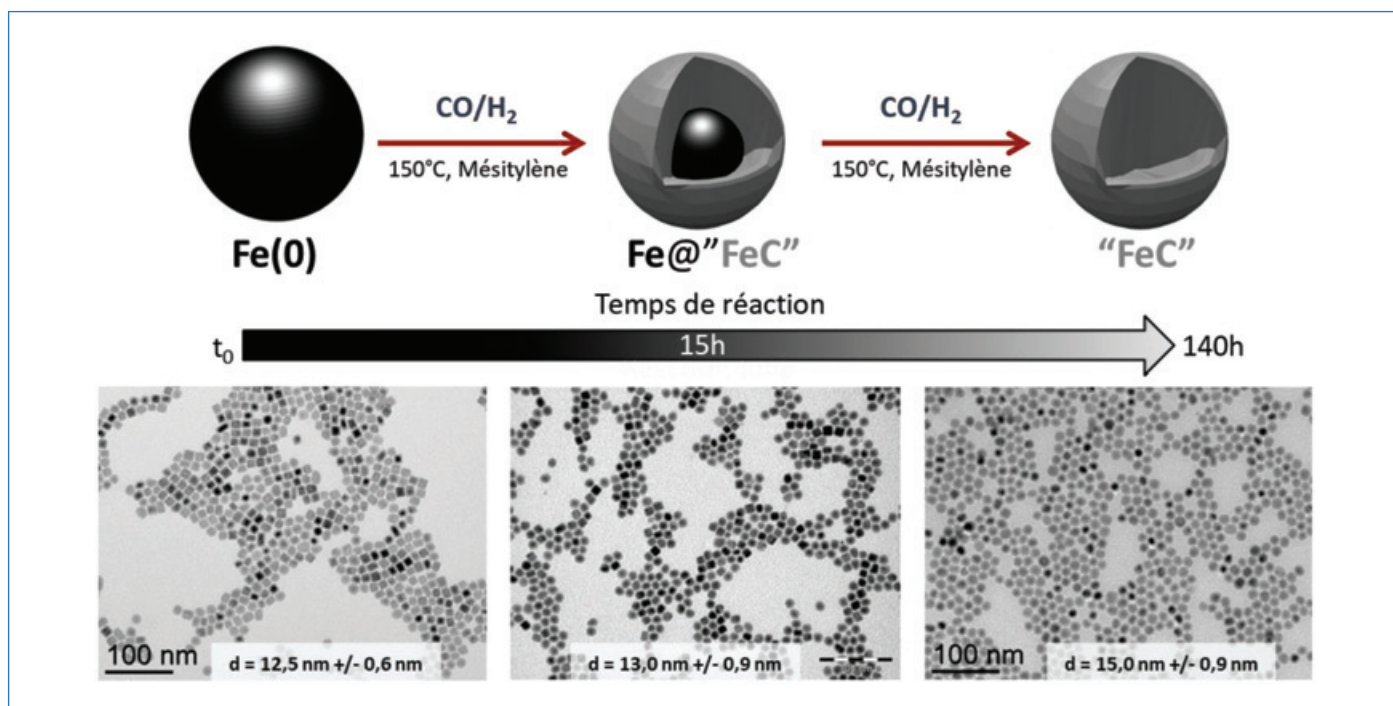


Figure 1 - Synthèse de nanoparticules de carbure de fer par conversion de nanoparticules de fer(0) préformées.

(alginate, chitosane) qui joue ensuite le rôle de réducteur et de source de carbone [2]. Le contrôle de taille et l'aimantation à saturation des NP obtenues restent cependant faibles en comparaison de celles qui seront décrites plus loin. Dans le second exemple, les NP formées *in situ* sont de fer(0) et la carburation conduisant à des NP de Fe_5C_2 se produit grâce à la présence d'octadécylamine [3]. Ces dernières présentent une structure cœur cristallin/coquille amorphe d'environ 20 nm. Tout comme la synthèse des NP de Fe_3C , la distribution en taille est large mais elles présentent une activité catalytique pour la réaction de Fischer-Tropsch (FT) confortant l'hypothèse de l'implication du carbure de Hägg Fe_5C_2 dans ce processus.

Les NP de carbures de fer préparées par notre équipe sont issues de la conversion de NP de Fe(0) de taille bien contrôlée, monodisperses, obtenues par décomposition d'un précurseur organométallique, un amidure de fer, $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$, en présence d'hydrogène et de ligands à longue chaîne (acide carboxylique et amine, par exemple acide palmitique (AP)/hexadécylamine (HDA)). Les propriétés magnétiques des objets obtenus sont proches de celles du métal massif, notamment l'aimantation à saturation, ce qui confirme l'absence d'oxydation de ces nano-objets. De plus, les particules d'une taille voisine de 15 nm peuvent chauffer par induction magnétique. Ce chauffage résulte d'un retournement de l'aimantation de ces nano-objets et dépend à la fois de l'aimantation à saturation et du champ coercitif des particules considérées.

Ce dernier paramètre variant avec la taille, des études fondamentales ont ainsi permis de déterminer la taille optimale de NP de fer(0) pour le chauffage magnétique (hyperthermie), entre 11 et 12 nm [4]. Au cours de ces études, nous avons cherché à moduler la taille des nano-objets, tout d'abord par addition contrôlée de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sur leur surface. Le résultat a bien été un accroissement de la taille des particules, mais également une modification de leur composition qui varie avec le gaz ambiant (H_2 ou argon) pour conduire soit à des objets cœur-coquille ($\text{Fe}@\text{FeC}_x$) dans lesquels la coquille

est de carbure, soit à la transformation complète des NP initiales de fer en carbure de fer [5]. Cette formation de carbure rappelle ce qu'il advient aux catalyseurs de fer dans le procédé FT et nous a conduits à étudier la phase gazeuse de ces réactions, puis à montrer que ces objets chauffés par induction magnétique étaient capables de catalyser la réaction de FT [6].

Les carbures semblent attrayants à la fois en termes de propriétés physiques et de propriétés catalytiques, une voie plus simple d'élaboration a été explorée et s'inspire de la catalyse FT. Ainsi, la réaction de NP de différentes tailles en présence de 3 bar d'un mélange équimolaire CO/H_2 à 150 °C transforme graduellement le Fe(0) initial en carbures de fer [7] (figure 1). Le suivi des propriétés magnétiques et des puissances de chauffe associées (« specific absorption rate » (SAR), exprimé en W/g) montre un effet initial d'amorphisation des NP de fer cubique centré, puis la formation de différents carbures de fer pour aller *in fine* jusqu'à des NP contenant un cœur cristallisé de carbure de Hägg (Fe_5C_2 - $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$) et une surface de carbure amorphe, comme démontré notamment par microscopie électronique en transmission à haute résolution et spectroscopie Mössbauer. Cette formation ne se traduit pas par une déplétion de l'aimantation à saturation des NP, qui reste quasi constante, mais entraîne le développement d'une puissance de chauffe allant jusqu'à 3,3 kW/g, puissance inégale dans tous les matériaux. En fin de réaction, les particules obtenues sont restées monodisperses, redispersables et de tailles augmentées d'environ 2 nm par rapport aux tailles initiales.

Catalyse hétérogène en phase gazeuse et en solution

Le dépôt de ces carbures sur un support inorganique (silice-alumine SirAlox) permet d'étudier leurs propriétés en catalyse hétérogène. La première réaction testée est l'hydrogénation du CO_2 en méthane. Cette réaction est proposée comme une méthode de stockage des énergies intermittentes (« power to gas »). L'avantage de l'utilisation de l'induction magnétique pour chauffer les NP est l'accès à la température de travail

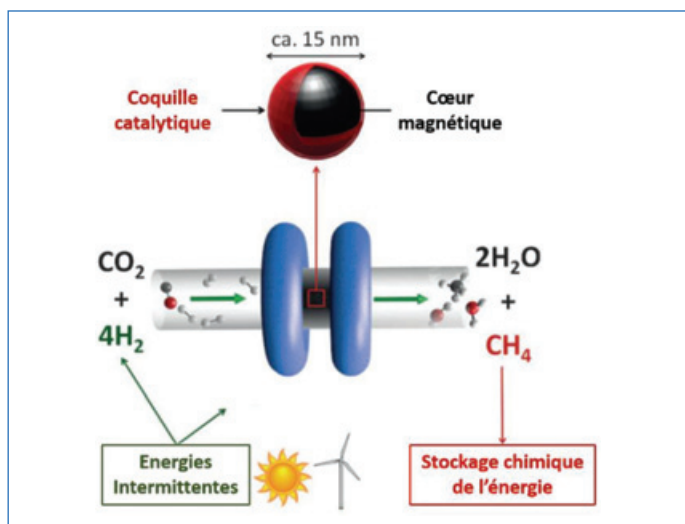


Figure 2 - Schéma de principe du stockage des énergies intermittentes sous forme chimique par la réaction de Sabatier (hydrogénation du dioxyde de carbone) catalysée par des nanoparticules cœur-coquille FeC@Ni.

à la surface du catalyseur en un temps très court (1 ms à 1 s). La réaction est conduite dans un réacteur sous flux de CO₂ et d'H₂, à pression atmosphérique, et les particules sont soumises à un champ magnétique alternatif (fréquence 100 ou 300 kHz, intensité 40 à 66 mT). Les carbures de fer seuls présentent une activité catalytique modeste, mais ils sont d'excellents agents chauffants. Le dépôt en surface d'une couche de nickel (FeC@Ni) permet d'atteindre des rendements en méthane de l'ordre de 17 % (figure 2). Une seconde génération à base d'un alliage fer-nickel permet une conversion et une sélectivité totales en méthane [8].

Une autre approche consiste à séparer la phase active du catalyseur de l'agent chauffant, en dispersant sur le SirAlox des NP de ruthénium (catalyseur) de taille comprise entre 1 et 2 nm, et en utilisant les NP de carbures de fer comme éléments chauffants. Cette approche a également permis d'obtenir d'excellents rendements pour la réaction de méthanation du CO₂ sous H₂. Par ailleurs, la combinaison de NP de Fe_{2,2}C (matériau magnétiquement doux) avec des nanobâtonnets de cobalt (matériau magnétiquement dur) a permis une conversion de 90 % du CO₂ en CH₄ avec une sélectivité de 100 %, en appliquant des champs d'une très faible intensité (16 mT).

Cette stratégie exploite les propriétés des NP Fe_{2,2}C pour préchauffer les nanobâtonnets de Co à une température suffisamment élevée pour qu'ils commencent à chauffer eux-mêmes [9].

Ces résultats ont conduit à la réalisation d'un pilote de méthanation qui sera installé sur une source de biogaz pour enrichir le mélange initial (environ 2/3 méthane, 1/3 CO₂) en méthane pur et injectable dans les réseaux de distribution de gaz. Cette réaction permet de valider l'intérêt d'utiliser l'induction magnétique en catalyse. Le bilan énergétique au niveau de l'installation est modeste (au maximum 17 %), mais une modélisation permet d'envisager une bien meilleure efficacité en augmentant le débit et la pression.

D'autres réactions catalytiques d'un intérêt industriel majeur peuvent être envisagées comme le reformage à sec du méthane ou du propane (produisant un mélange H₂/CO par réaction avec CO₂), ou la déshydrogénation du propane. Ces réactions ont des gammes de température de fonctionnement diverses, allant de 300-400 °C pour la méthanation à 700 °C pour la déshydrogénation du propane. Elles nous ont permis de mettre en évidence l'importance de la température de Curie des matériaux utilisés. Ainsi les carbures de fer (T_{Curie} = 247 °C pour le carbure de Hägg), associés à des métaux catalytiques, donnent des systèmes très actifs en méthanation, modérément actifs en reformage à sec du propane, et inactifs pour la déshydrogénation du propane, alors que des NP de FeCo (T_{Curie} > 1 000 °C pour FeCo massif) peuvent catalyser l'ensemble de ces réactions [10].

Les propriétés de chauffage des NP peuvent être également mises à profit en solution. Les NP de carbures de fer sont bien dispersées en milieu organique. Cependant, pour une même composition, le SAR peut varier selon l'état d'agglomération des NP en solution [11]. Quand les NP sont dispersées, elles permettent d'effectuer, en solution dans des solvants présentant des températures d'ébullition modérées et sous 3 bar H₂, des réactions typiquement effectuées à haute température (200-300 °C) et haute pression (20-50 bar H₂).

Par exemple, nous avons étudié des réactions d'hydrodésoxygénation (HDO) de molécules issues de la biomasse (furfural ou hydroxyméthylfurfural (HMF)) en molécules correspondantes désoxygénées, respectivement méthylfuran et diméthylfuran [12] (figure 3). Le catalyseur choisi est une NP de carbure de fer, enrichie d'une couche de ruthénium en surface

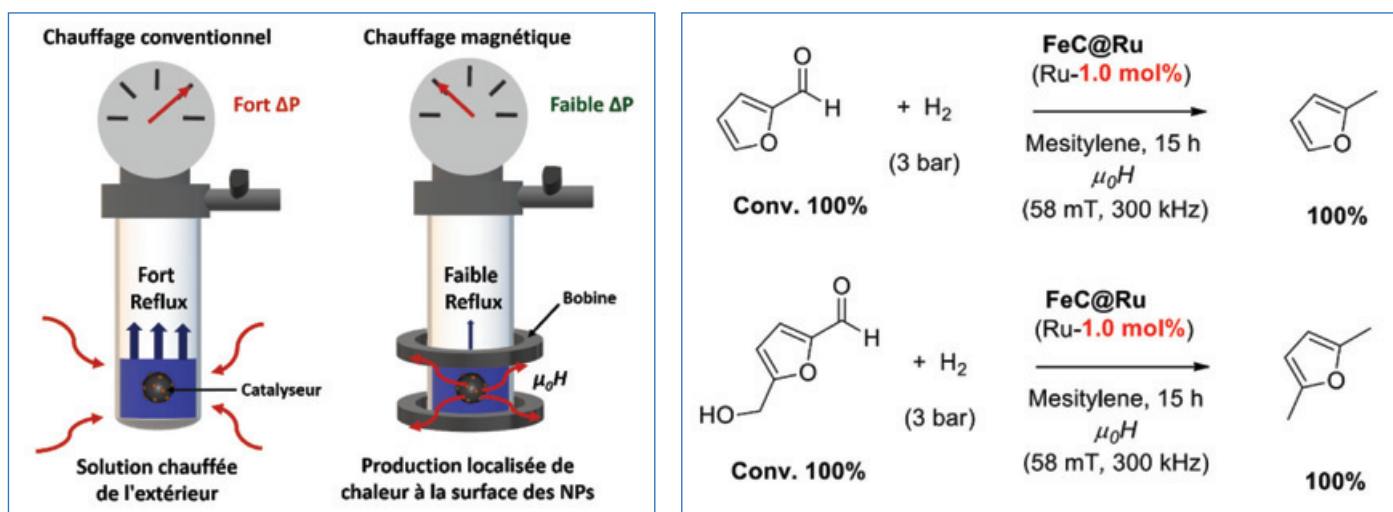


Figure 3 - Comparaison entre le chauffage conventionnel et le chauffage magnétique. Ce dernier permet d'obtenir des températures locales élevées alors que la température moyenne de la solution reste significativement plus faible. À droite : exemples de réactions d'hydrodésoxygénation impliquant des molécules modèles de la biomasse (furfural ou hydroxyméthylfurfural) catalysées par des nanoparticules FeC@Ru.

(FeC@Ru) qui présente une bonne puissance de chauffe ainsi qu'une surface catalytique. Les conversions et sélectivités obtenues sont excellentes et peuvent résulter en un rendement quantitatif. Ceci nous a conduits à déterminer la température en surface des NP quand elles sont excitées en solution par un champ électromagnétique alternatif. Pour ce faire, nous avons étudié l'HDO de l'acétophénone en éthylbenzène en présence du catalyseur FeC@Ru. En fonction de la température, la conversion suit une loi d'Arrhenius qui nous a servi à estimer la température de surface [13]. Les résultats sont surprenants dans la mesure où les températures de surface sont très élevées en solution et peu dépendantes de la nature du solvant. Dans le toluène, la température estimée est de 236 °C (point d'ébullition 111 °C) alors qu'elle est de 257 °C dans l'hexadécane (point d'ébullition 287 °C). Ce résultat présente de nombreuses perspectives pour réaliser en solution et dans des conditions douces des transformations chimiques difficiles.

Électrochimie

La réaction d'électrolyse de l'eau est favorisée thermodynamiquement à haute température. Le concept utilisé en catalyse en solution, à savoir un chauffage local des NP par induction magnétique dans un milieu beaucoup moins chaud, pourrait se révéler intéressant. Pour ce faire, nous avons utilisé les NP de carbures de fer enrichis en nickel à leur surface (FeC@Ni) qui se sont révélées être d'excellents catalyseurs pour la réaction de dégagement d'oxygène lors de l'électrolyse de l'eau en l'absence de champ magnétique. L'influence d'un chauffage magnétique (300 kHz, 46 mT) a été testée et nous avons pu démontrer à cette occasion un gain de 300 mV sur le potentiel d'oxydation de l'eau à l'électrode de dégagement d'oxygène. Le gain pour le dégagement d'hydrogène s'est révélé plus faible, de l'ordre de 100 mV. Cependant, ces résultats valident l'intérêt de l'approche locale de l'échauffement puisque la solution ne s'échauffe que de quelques degrés [14]. Des recherches sont en cours pour tester l'applicabilité à grande échelle d'un tel système.

Nanoparticules de siliciures et de germaniures de fer

Siliciures de fer : propriétés et voies de synthèse

À l'instar des carbures de fer, les siliciures de fer représentent, compte tenu de l'abondance de leurs éléments constitutifs et de l'absence de toxicité avérée, des matériaux particulièrement attractifs. En outre, la compatibilité des siliciures avec la technologie silicium en fait des candidats particulièrement pertinents pour l'électronique [15]. Le diagramme de phase des siliciures de fer montre l'existence de six phases : Fe₅Si₃, Fe₂Si, α-FeSi₂ (tétragonal), Fe₃Si, FeSi, et β-FeSi₂ (orthorhombique), les trois premières étant métastables à l'état massif. Ces siliciures présentent des propriétés variées : métallique (α-FeSi₂), semi-conductrice (β-FeSi₂, E_{gap} = 0,85 eV), de type isolant Kondo (FeSi), ou ferromagnétique pour les phases riches en fer (Fe₃Si, T_{Curie} = 381 K ; Fe₅Si₃, T_{Curie} = 840 K). Leurs propriétés sont exploitées à l'état massif, par exemple comme électrode ferromagnétique dans des dispositifs de spintronique (Fe₃Si) ou comme couche photo-active pour des applications photovoltaïques (β-FeSi₂).

Les siliciures métalliques sont généralement préparés par des méthodes à hautes températures (> 300 °C), qui sont toutefois le plus souvent inadaptées pour la préparation de NP en raison de problèmes de frittage, de contrôles de taille et de

morphologie [16]. Dans ce contexte, les synthèses en solution à des températures plus modérées apparaissent comme bien plus avantageuses. Toutefois, la préparation en solution de NP de germaniures et plus encore de siliciures métalliques par des méthodes de synthèse colloïdale représente un défi de taille.

À ce jour, il n'existe qu'un exemple de synthèse colloïdale de siliciures de fer [17]. Elle montre une certaine analogie avec la préparation des NP de carbure de fer puisque, dans une première étape, des NP de fer sont formées *in situ* par décomposition d'un précurseur organométallique à 180 °C, avant d'être converties en siliciures qui cristallisent progressivement lors d'un recuit en solution (4 h). Les réactifs utilisés sont le fer pentacarbonyle et le tétrachlorure de silicium avec un mélange d'hexadécane-1,3-diol, d'acide oléique et de triphénylphosphine comme stabilisants. La phase peut être en partie modulée par la stœchiométrie des réactifs. Le contrôle le plus abouti en termes de composition et de taille est obtenu pour le rapport Fe : Si de 3 : 1. Des NP de Fe₃Si de taille variable en fonction de la concentration (4-7 nm) sont ainsi obtenues. Elles sont ferromagnétiques mais présentent un comportement superparamagnétique entre 10 et 300 K, qui s'explique par leur petite taille. De manière intéressante, le recuit à haute température ne conduit pas à la phase Fe₅Si₃ attendue par le diagramme de phase. Fe₅Si₃ ne semble donc pas être la phase la plus stable à l'échelle nanométrique et ceci souligne la prudence qu'il convient d'adopter dans l'utilisation des diagrammes de phase à cette échelle.

Germaniures de fer : des défis de synthèse pour des nanomatériaux prometteurs

Pour les germaniures de fer, la variété des phases existant est similaire à celle des siliciures. Elle s'accompagne d'une large gamme de propriétés magnétiques comme celles de Fe₃Ge cubique (ferromagnétique, T_{Curie} = 740 K), FeGe cubique (héliomagnétique, T_{Néel} = 278 K) ou FeGe₂ (antiferromagnétique, T_{Néel} = 287 K). Une stratégie de synthèse similaire à celle décrite pour la préparation des NP de siliciures de fer, c'est-à-dire à partir de deux précurseurs, a été décrite par Schaak *et al.* pour synthétiser des nanocristaux de germaniure de fer [18]. La thermolyse de fer pentacarbonyle et de tétraiodure de germanium en présence de ligands (oléylamine, acide oléique, hexaméthylsilylazane) conduit à 260 °C à la formation de nanocristaux sphériques d'environ 16 nm et présentant une composition Fe_{1,67}Ge (phase β) déviant légèrement de la stœchiométrie 1:1 introduite. Toutefois, la formation du cœur s'accompagne d'une oxydation de surface conduisant à une coquille d'oxyde amorphe de 3 nm en surface.

La stratégie que nous développons depuis plusieurs années au LPCNO en collaboration avec le LHFA (Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée) diffère de celle qui vient d'être présentée [19]. Elle s'appuie sur le design de précurseurs bimétalliques contenant à la fois les atomes de fer et de germanium et possédant une liaison préformée entre ces deux éléments. Les ligands choisis sont généralement sélectionnés pour leur labilité, afin de permettre la libération simultanée des éléments constitutifs des NP. Les complexes utilisés sont de la forme {[iPrNC(tBu)NiPr]GeR}Fe(CO)₄ (avec R = Cl ou N(SiMe₃)₂, figure 4).

Ils présentent des métaux à des degrés d'oxydation faibles (Fe(0) et Ge(II)) propices pour former des alliages intermétalliques dans des conditions douces. Ainsi, la thermolyse permet d'obtenir des nanocristaux de germaniure de fer de

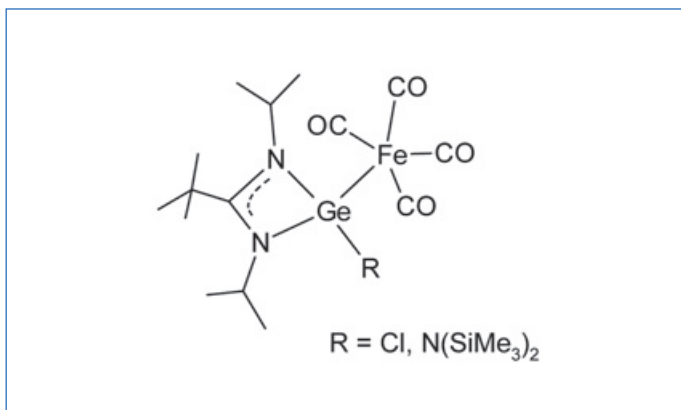


Figure 4 - Formule topologique des complexes $\{[iPrNC(tBu)NiPr]GeR\}Fe(CO)_4$ (avec $R = Cl$ ou $N(SiMe_3)_2$).

phase β dans les conditions les plus douces décrites à ce jour (200 °C) (figure 5). Toutefois, malgré la similitude structurale existant entre les deux complexes, des résultats très différents sont obtenus selon le ligand du germanium : dans le cas du chlorogermyle (R = Cl), la thermolyse en présence d'un mélange de stabilisants (HDA et AP) conduit à deux populations de NP (~ 16 nm et ~ 50 nm) démontrant un contrôle de taille médiocre. Au contraire, le complexe $\{[iPrNC(tBu)NiPr]Ge[N(SiMe_3)_2]\}Fe(CO)_4$ permet d'accéder, dans des conditions expérimentales identiques, à des nanocristaux significativement plus petits avec une distribution de taille étroite (6,5(0,8) nm) et des propriétés magnétiques parfaitement définies (ferromagnétique avec une température de blocage de 22 K).

Des études computationnelles ont permis d'apporter des éléments de compréhension sur ces résultats surprenants. La présence du substituant $[N(SiMe_3)_2]$ sur l'atome de germanium se traduit par une fragilisation importante des liaisons entre le germanium et ses deux substituants, favorisant une décomposition rapide (nucléation flash) et une distribution en taille étroite. Les énergies de dissociation Fe-Ge ne sont, elles, que peu impactées par le changement de substituant sur l'atome de germanium. Dans les deux cas, la force de liaison Fe-C est faible et la thermolyse s'accompagne de la rupture de la liaison Fe-Ge. Cela conduit à une stœchiométrie Fe:Ge différente de celle des précurseurs et à la prévalence de la phase β systématiquement obtenue.

Le développement des méthodes de synthèse colloïdale n'en est qu'à ses débuts pour les siliciures et germaniures de fer, mais leur mise en œuvre plus aisée que les méthodes à haute température ouvre des perspectives applicatives. Ainsi, des NP de $Fe_{1,67}Ge$ et cœur/coquille de $Fe/Fe_{1,67}Ge$, préparées en s'inspirant du protocole de Schaak *et al.*, ont été récemment utilisées comme agents théranostiques [20]. D'une part, les propriétés magnétiques de ces nano-objets offrent la possibilité d'une utilisation comme agents de contraste en IRM. D'autre part, la coquille de la phase β de germaniure de fer, sous irradiation dans le proche infrarouge (808 nm), permet de générer efficacement de l'oxygène à l'état singulet, conduisant à un effet thérapeutique (thérapie photodynamique) *in vitro* et *in vivo* : une inhibition significative de la croissance de tumeurs est observée pour le cancer du cerveau chez la souris (taille de la tumeur divisée par 2 dans le groupe traité). Même s'il ne s'agit ici que de la première utilisation de NP de siliciures ou de germaniure de fer préparées par voie colloïdale, la pertinence de ces nano-objets dans de nombreux domaines a déjà été démontrée, par exemple en spintronique [21], et présage d'un développement certain dans l'avenir.

Des nanomatériaux aux potentialités variées

Les NP de carbures de fer apparaissent comme un nouveau matériau versatile pour des applications importantes en catalyse, hétérogène ou pseudo-homogène, et en électrochimie. Leurs excellentes propriétés magnétiques et leurs propriétés catalytiques doivent conduire à un développement de leurs applications. Si les carbures de fer et leurs analogues siliciés et germaniés présentent de fortes analogies, en particulier dans leurs voies d'accès historiques inspirées des procédés métallurgiques, il en est tout autre dans la chimie des NP. Les synthèses colloïdales de carbures de fer sont aujourd'hui maîtrisées et trouvent des applications dans des domaines variés, y compris pour des développements industriels. Au contraire, celles des analogues lourds en sont à leurs balbutiements. Toutefois, stimulé par des potentialités variées et fascinantes (semi-conducteurs pour les communications par fibre optique ou pour la biodétection pour β - $FeSi_2$, organisations magnétiques originales (skyrmions) pour le stockage magnétique dans $FeGe$, production d'oxygène singulet *in vivo* avec $Fe_{1,67}Ge$), un développement rapide de cette famille de nanomatériaux est à attendre pour les années à venir.

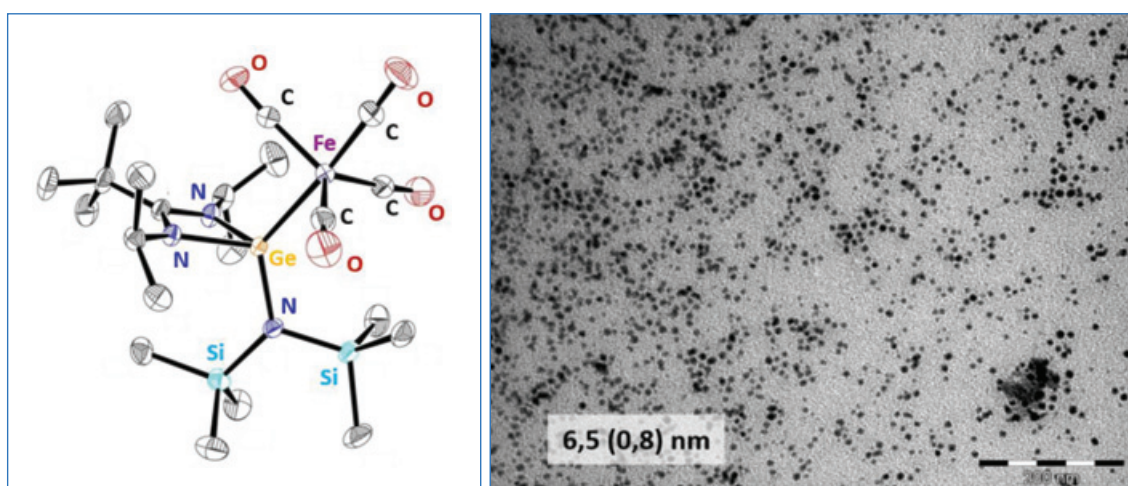


Figure 5 - Structure moléculaire du complexe $\{[iPrNC(tBu)NiPr]Ge[N(SiMe_3)_2]\}Fe(CO)_4$ et cliché de microscopie électronique à transmission des NP de germaniure de fer β ($Fe_{1,67}Ge$) obtenues par thermolyse à 200 °C en présence de PA et de HDA.

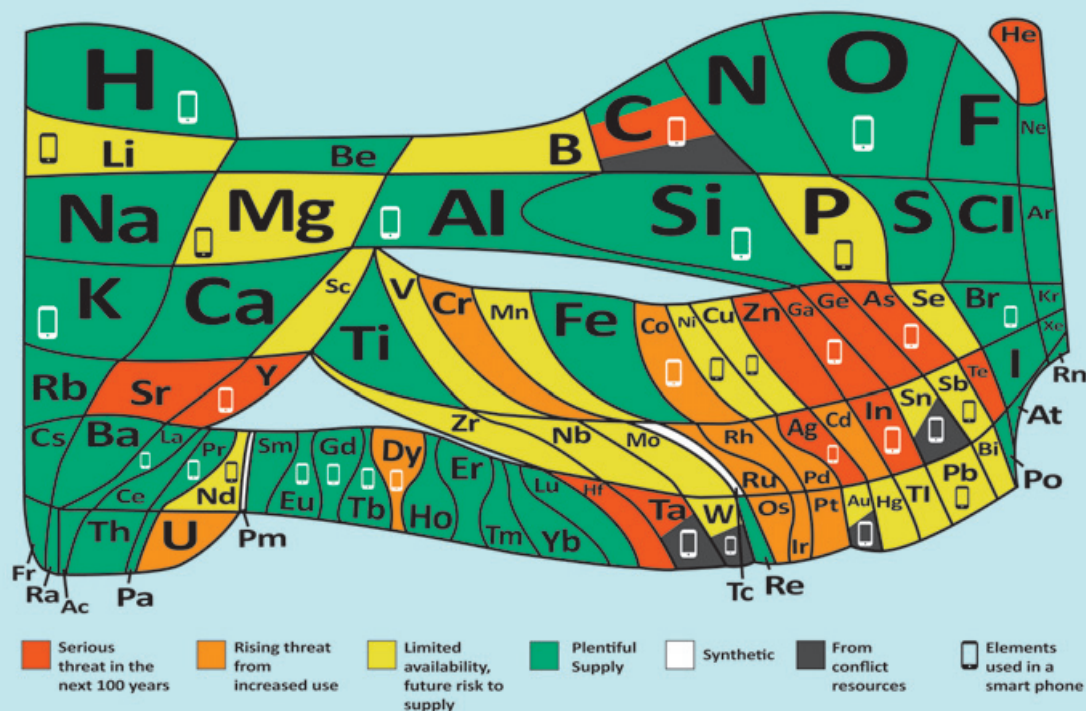
- [1] K.O. Otuna, Y. Yoo, X. Liu, D. Hildebrandt, Synthesis, structure, and performance of carbide phases in Fischer-Tropsch synthesis: a critical review, *Fuel*, **2021**, 296, 120689.
- [2] C. Giordano, A. Kraupner, S.C. Wimbush, M. Antonietti, Iron carbide: an ancient advanced material, *Small*, **2010**, 6, p. 1859-62.
- [3] C. Yang, H. Zhao, Y. Hou, D. Ma, Fe₃C₂ nanoparticles: a facile bromide-induced synthesis and as an active phase for Fischer-Tropsch synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 15814-821.
- [4] B. Mehdaoui *et al.*, Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: a combined theoretical and experimental study, *Adv. Func. Mater.*, **2011**, 21, p. 4573-81.
- [5] A. Meffre *et al.*, A simple chemical route toward monodisperse iron carbide nanoparticles displaying tunable magnetic and unprecedented hyperthermia properties, *Nano Lett.*, **2012**, 12, p. 4722-28.
- [6] A. Bordet, J.M. Asensio, K. Soulantika, B. Chaudret, Enhancement of carbon oxides hydrogenation on iron-based nanoparticles by in-situ water removal, *ChemCatChem*, **2018**, 10, p. 4047-51.
- [7] A. Bordet *et al.*, Magnetically induced continuous CO₂ hydrogenation using composite iron carbide nanoparticles of exceptionally high heating power, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 15894-898.
- [8] D. de Masi, J.M. Asensio, P.-F. Fazzini L.-M. Lacroix, B. Chaudret, Engineering iron-nickel nanoparticles for magnetically induced CO₂ methanation in continuous flow, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, p. 6187-91.
- [9] S.S. Kale *et al.*, Iron carbide or iron carbide/cobalt nanoparticles for magnetically-induced CO₂ hydrogenation over Ni/SiRALiOx catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, p. 2601-07.
- [10] J. Marbaix *et al.*, Tuning the composition of FeCo nanoparticle heating agents for magnetically induced catalysis, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**, 3, p. 3767-78.
- [11] J.M. Asensio *et al.*, To heat or not to heat: a study of the performances of iron carbide nanoparticles in hyperthermia, *Nanoscale*, **2019**, 11, p. 5402-11.
- [12] J.M. Asensio, A.B. Miguel, P.-F. Fazzini, P.W.N.M. van Leeuwen, B. Chaudret, Hydrodeoxygenation using magnetic induction: high-temperature heterogeneous catalysis in solution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, p. 11306-310.
- [13] Z.J. Diaz-Puerto, A. Raya-Barón, P.W.N.M. van Leeuwen, J.M. Asensio, B. Chaudret, Determination of the surface temperature of magnetically heated nanoparticles using a catalytic approach, *Nanoscale*, **2021**, 13, p. 12438-442.
- [14] C. Niether *et al.*, Improved water electrolysis using magnetic heating of FeC-Ni core-shell nanoparticles, *Nature Energy*, **2018**, 3, p. 476-483.
- [15] A.L. Schmitt, J.M. Higgins, J.R. Szczech, S. Jin, Synthesis and applications of metal silicide nanowires, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, p. 223-235.
- [16] X. Chen, C. Liang, Transition metal silicides: fundamentals, preparation and catalytic applications, *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, p. 4785-820.
- [17] N. Dahal, V. Chikan, Phase-controlled synthesis of iron silicide (Fe₃Si and FeSi₂) nanoparticles in solution, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, p. 2892-97.
- [18] D.D. Vaughn II *et al.*, Solution-phase synthesis and magnetic properties of single-crystal iron germanide nanostructures, *Chem. Mater.*, **2013**, 25, p. 4396-4401.
- [19] A. Sodreau *et al.*, Designed single-source precursors for iron germanide nanoparticles: colloidal synthesis and magnetic properties, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, p. 15114-120.
- [20] P. Zhou *et al.*, Fe@Fe₃Ge₂ nanoparticles for MR imaging-guided NIR-driven photodynamic therapy in vivo, *J. Mater. Chem. B*, **2019**, 7, p. 5661-68.
- [21] Z. He *et al.*, Strong facet-induced and light-controlled room-temperature ferromagnetism in semiconducting β-FeSi₂ nanocubes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, p. 11419-424.

Bruno CHAUDRET, directeur de recherche CNRS, **Fabien DELPECH***, professeur à l'Université de Toulouse III, **Céline NAYRAL**, maître de conférences à l'Université de Toulouse III, et **Katerina SOULANTIKA**, directrice de recherche CNRS, Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Université Toulouse III Paul Sabatier.

* fabien.delpech@insa-toulouse.fr

The 90 natural elements that make up everything

How much is there? Is that enough? Is it sustainable?



Read more and play the video game <http://bit.ly/euchems-pt>

edition 2 (2021)



This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives CC-BY-ND

EuChemS
European Chemical Society

Les catalyseurs intermétalliques Fe-Al

Une alternative au palladium pour les réactions d'hydrogénation ?

Résumé La découverte récente de plusieurs catalyseurs intermétalliques a renouvelé l'intérêt pour ces matériaux. Parmi eux, la phase $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ a montré des performances inattendues en hydrogénation sélective. Ce composé, formé à partir d'éléments abondants et non toxiques, est apparu comme une alternative prometteuse au palladium pour l'hydrogénation partielle d'alcynes et d'alcènes. Dans cet article, à partir d'études expérimentales et théoriques, les performances catalytiques de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ sont présentées et discutées en lien avec la structure atomique et électronique originale de ce matériau complexe. Enfin, quelques pistes pour stimuler la recherche sur les composés intermétalliques à base de fer sont suggérées.

Mots-clés Fer, composé intermétallique, catalyse hétérogène, surface, DFT, hydrogénation, approximant quasicristallin $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$.

Abstract **Intermetallic Fe-Al catalysts: an alternative to palladium for hydrogenation reactions?**

The recent discovery of several catalytic intermetallic compounds has stimulated a renewed interest for these materials. Among them, the $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ phase exhibits unexpected catalytic properties in selective hydrogenation. This compound, formed from abundant and environmentally friendly elements, has appeared as a promising alternative to palladium for the partial hydrogenation of alkynes and alkenes. In this article, based on experimental and theoretical studies, the catalytic performance of $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ is presented and discussed with respect to the original atomic and electronic structure of this complex material. Finally, some leads for further research on catalytic Fe-based intermetallics are suggested.

Keywords Iron, intermetallic compound, heterogeneous catalysis, surface, DFT, hydrogenation, $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ quasicrystalline approximant.

Des alliages à base de fer en catalyse ?

Le fer est sans doute le métal le plus employé dans notre vie quotidienne, principalement sous forme d'alliages, c'est-à-dire en le combinant à d'autres éléments métalliques pour améliorer ses propriétés. Les alliages de fer les plus connus sont ceux du système Fe-C, c'est-à-dire la fonte et l'acier, largement utilisés pour la fabrication de pièces mécaniques et d'objets variés, dans l'industrie de l'armement, de l'automobile, de l'énergie, dans la construction, mais aussi dans l'agro-alimentaire. Pour améliorer les performances des aciers tout en évitant le recours aux métaux coûteux, plusieurs types d'alliages alternatifs ont été développés. C'est notamment le cas du système Fe-Al, puisque les aluminures de fer combinent des propriétés mécaniques intéressantes (résistance à l'usure), une faible densité (alliages légers) et un coût de production relativement modeste.

Les alliages à base de fer, issus de la métallurgie, trouvent également des applications dans d'autres domaines. En chimie, des développements récents montrent que plusieurs d'entre eux sont de bons catalyseurs, par exemple Fe-Co, Fe-Ni et Fe-Cu [1]. Ils forment généralement des solutions solides, c'est-à-dire des structures contenant des atomes placés aléatoirement sur les sites cristallographiques. Lorsque la structure de l'alliage est ordonnée avec une stœchiométrie définie (voir encadré 1), on parle de composés intermétalliques. Ces derniers offrent plusieurs avantages par rapport aux alliages précédents, généralement une grande stabilité structurale, y compris en conditions de réaction. Dans cette famille, les quasicristaux représentent un cas limite : leur structure est ordonnée à longue distance, mais sans symétrie de translation. Ces derniers peuvent jouer un rôle en catalyse ;

par exemple, ils montrent de bonnes performances pour le vaporeformage du méthanol [2].

La combinaison de plusieurs éléments métalliques est une stratégie efficace pour concevoir des catalyseurs avec une plus grande activité, sélectivité et/ou stabilité que les métaux simples. Étant donné la grande diversité d'intermétalliques – plus de 20 000 compositions connues à ce jour, cristallisant dans plus de 2 100 types de structures –, la mise au point de nouveaux catalyseurs performants est attendue. Cela a été démontré récemment avec l'intermétallique $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ formé d'éléments non critiques. Ce composé présente d'excellentes performances en hydrogénation sélective d'alcynes ou de diènes en l'alcène correspondant (sans formation d'alcane), offrant une alternative séduisante à l'utilisation de catalyseurs à base de palladium, métal rare et cher, dans l'industrie pétrochimique.

Dans la suite, les composés intermétalliques de composition Fe-Al sont présentés brièvement, et les performances de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ vis-à-vis de l'hydrogénation partielle (ou semi-hydrogénation) de l'acétylène et du butadiène sont détaillées ci-après. Les méthodes de la chimie théorique donnent des clés pour faire le lien entre les propriétés catalytiques originales de cette phase complexe et les arrangements atomiques spécifiques en surface. Enfin quelques pistes sont suggérées pour la découverte et l'élaboration de nouveaux catalyseurs intermétalliques efficaces, composés d'éléments peu coûteux et largement disponibles.

Les intermétalliques Fe-Al : une grande variété de structures, en volume et en surface

Le diagramme de phase expérimental de Fe-Al est reproduit à la figure 1 [4]. Dans la partie riche en fer apparaissent les phases

Encadré 1

Quels sont les différents types d'alliage ?

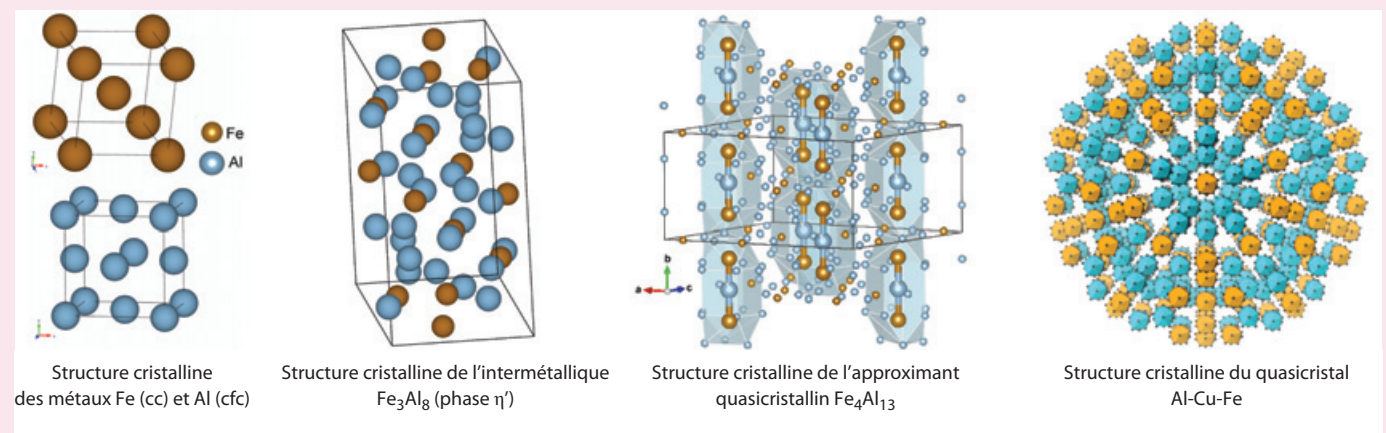
Les métaux ne sont généralement pas utilisés purs, mais sous forme d'alliages, c'est-à-dire combinés entre eux, afin d'optimiser les performances – mécaniques, chimiques, etc. – vis-à-vis d'applications. Lorsque les éléments métalliques ne sont que partiellement miscibles, le matériau est constitué de plusieurs phases de structure cristalline et de composition différentes. Lorsque ces éléments sont miscibles, cela peut donner lieu à des solutions solides ou des phases intermétalliques.

Une *solution solide* présente une structure monocristalline pour une gamme de compositions. Les atomes du soluté peuvent s'incorporer dans le réseau cristallin formé par les atomes du solvant soit par substitution, en remplaçant ces derniers dans le réseau, soit en s'adaptant dans l'espace entre les atomes du solvant, c'est-à-dire dans des positions interstitielles. Dans certains cas, les éléments en présence sont miscibles en toutes proportions. C'est le cas par exemple de l'or et de l'argent. Plus généralement, il existe une concentration maximale (limite de solubilité) en atomes de soluté au-delà de laquelle la structure cristalline est modifiée.

Lorsque la structure de l'alliage est ordonnée avec une stœchiométrie définie, on parle de *composé intermétallique*. La structure cristalline d'un tel composé défini est différente de celles des métaux purs à partir desquels il est formé.

Un *quasicristal* est un composé intermétallique qui présente des symétries dites *interdites*, c'est-à-dire des rotations d'ordre différent de 1, 2, 3, 4 et 6. En trois dimensions, ces symétries sont incompatibles avec la symétrie de translation. Un quasicristal est ainsi un solide ordonné, mais distinct d'un cristal classique dont la structure est périodique. On doit la découverte du premier quasicristal, à base d'aluminium et de manganèse, à Dan Shechtman, prix Nobel de chimie en 2011.

Un *approximant quasicristallin* est un solide qui présente des arrangements atomiques locaux semblables à ceux des quasicristaux, tout en étant périodique. Sa structure est ainsi décrite par des mailles géantes, contenant généralement de quelques centaines à plusieurs milliers d'atomes. Le composé $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ (102 atomes par maille) est considéré comme un approximant des phases quasicristallines décagonales.



Le modèle structural du quasicristal est adapté de [3]. © 2017 American Chemical Society.
cc : cubique centré ; fcc : cubique à faces centrées. Codes couleur : orange : Fe ; bleu : Al.

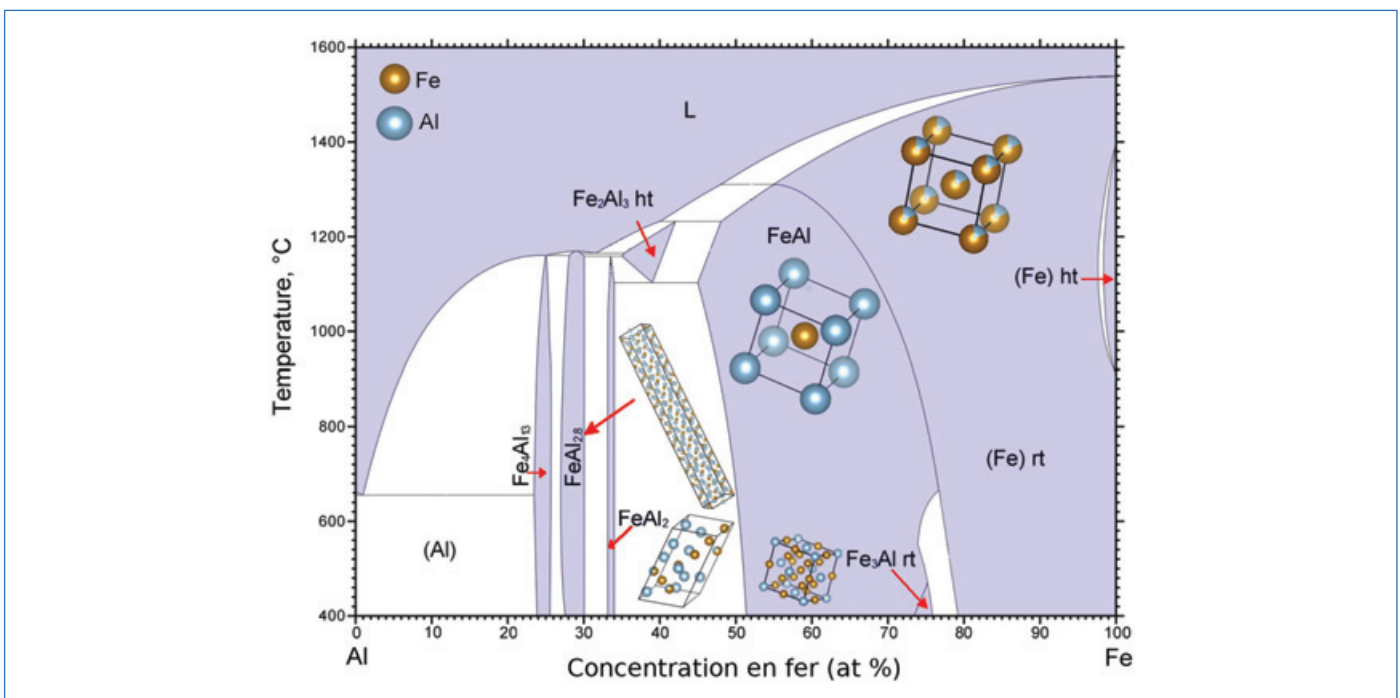


Figure 1 - Diagramme de phase extrait de Massalski *et al.* [4], augmenté de quelques structures cristallines d'intermétalliques et d'alliages Fe-Al. ht : structure à haute température ; rt : structure à température ambiante.

cubiques Fe, FeAl et Fe₃Al [5-6]. Plusieurs phases complexes sont présentes dans la partie du diagramme riche en aluminium. La structure du dialuminure de fer FeAl₂ est monoclinique. L'intermétallique η-Fe₅Al₈ cristallise dans la structure-type Cu₅Zn₈, une phase dite « γ-brass », avec 52 atomes par maille. D'autres phases décrites par des mailles géantes, de structure très anisotrope (mailles allongées selon une direction cristalline, comme pour FeAl_{2,8}, sur la figure 1) et pouvant contenir plusieurs dizaines ou centaines d'atomes, existent autour de la composition Fe₂Al₅. Elles résultent d'une incompatibilité de périodicité entre deux motifs atomiques, se rapprochant ainsi des phases dites incommensurées, c'est-à-dire composées de deux types de motifs dont le rapport des périodes est un nombre irrationnel. Il s'agit des phases η-Fe₂Al₅, η'-Fe₃Al₈, η''-Fe₂Al₅, et η'''-Fe₂Al₅.

L'intermétallique Fe-Al stable le plus riche en aluminium identifié à ce jour est Fe₄Al₁₃ [7]. Ce cristal est considéré comme un approximant de quasicristal, décrit par un empilement de clusters tridimensionnels (clusters de Henley) avec une symétrie locale d'ordre 5 (figure 2a et b). Des calculs de chimie quantique et une analyse fine par résonance magnétique nucléaire ont mis en évidence un fragment quasi linéaire, appelé groupe moléculaire – Fe-Al-Fe –, conduisant à une description de la structure cristalline de Fe₄Al₁₃ sous la forme de colonnes de clusters allongés (encadré 1), sortes de cages contenant le motif Fe-Al-Fe [8].

La structure électronique de Fe₄Al₁₃, décrite à la figure 2c, est typique de celle des aluminures d'éléments de transition. À faible énergie, les bandes électroniques présentent une forme parabolique, due à la contribution majoritaire des

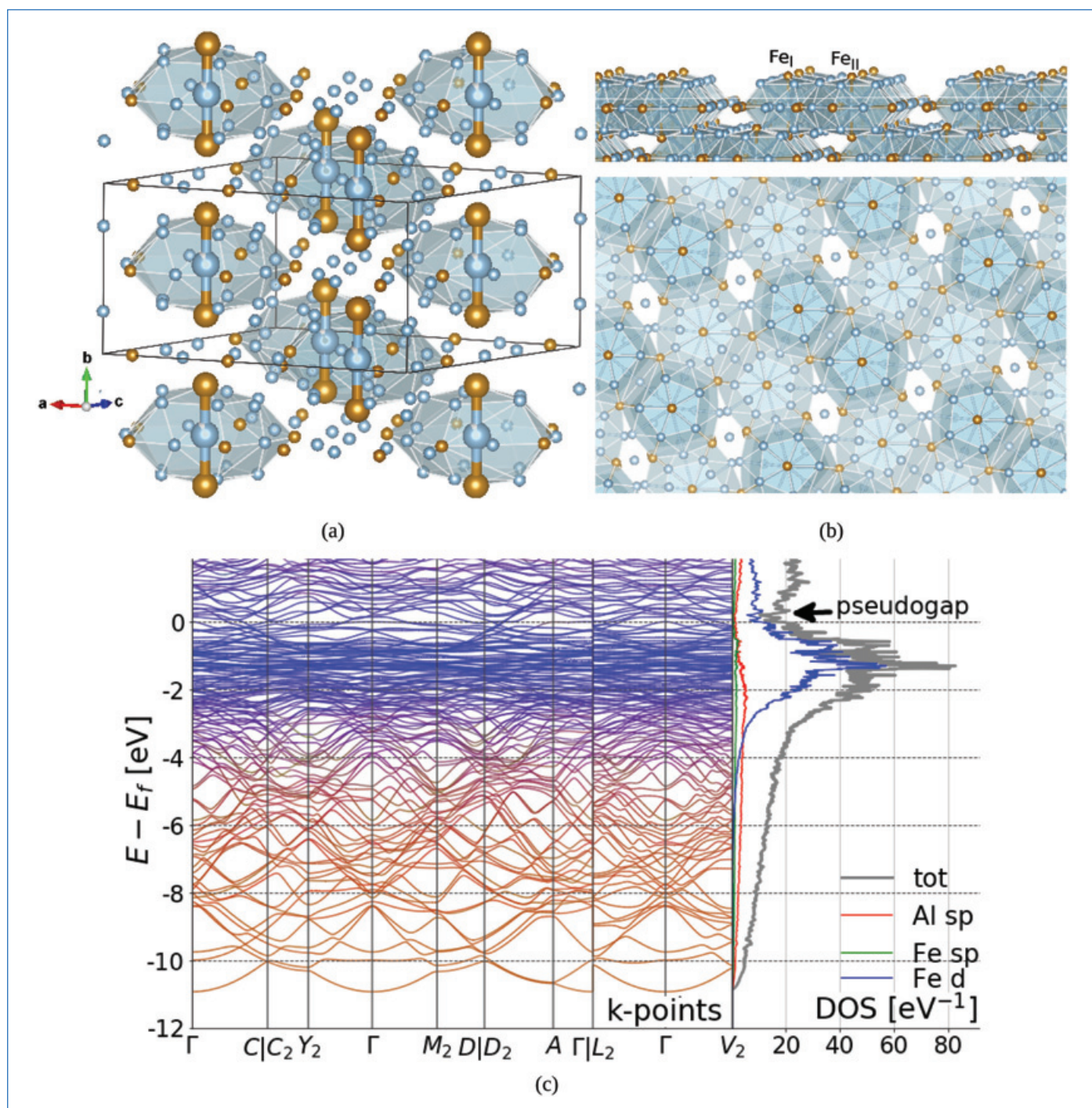


Figure 2 - Structure du cristal Fe₄Al₁₃ (a), structure de la surface Fe₄Al₁₃(010) vue de dessus et de côté (b), et structure électronique de Fe₄Al₁₃ (structure de bande et densité d'états, extraites de [9]). Les clusters de Henley apparaissent en bleu et le groupe moléculaire linéaire Fe-Al-Fe se distingue.

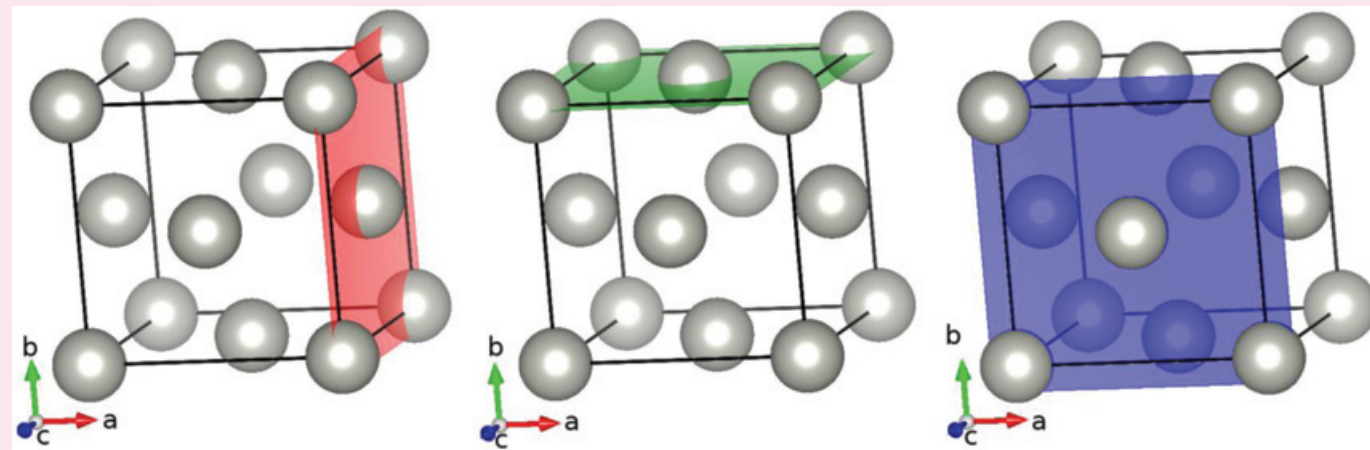
Encadré 2

Comment désigner l'orientation d'une surface cristalline ?

L'orientation d'une surface cristalline est spécifiée par les indices de Miller. Il s'agit d'un ensemble de trois nombres entiers – quatre dans le cas de structures hexagonales – notés entre parenthèses, sans être séparés par des virgules ou autres symboles. Ils sont définis en estimant la façon dont le plan considéré coupe les axes cristallographiques \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de la maille cristalline. Les indices $(h\ k\ l)$ désignent les trois points d'intersection situés aux coordonnées $(a/h, 0, 0)$, $(0, b/k, 0)$ et $(0, 0, c/l)$ dans le repère $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Si la maille est hexagonale, le quatrième indice, noté p , est déterminé par la relation $h + k + p = 0$.

Exemple de la surface (100) d'un métal de structure cubique à faces centrées

Le plan illustré en rouge intersecte l'axe porté par le vecteur \vec{a} au point $(a, 0, 0)$ et est parallèle aux axes portés par les vecteurs \vec{b} et \vec{c} . Ainsi on utilise les indices (100) pour désigner l'orientation de ce plan. De même, les plans illustrés en vert et bleu sont les plans (010) et (001). D'après les symétries des structures cubiques, ces trois plans sont équivalents.



états Al-*sp* (figure 2c, zone orange). À plus haute énergie, un maximum apparaît dans la densité d'états, dû aux états Fe-*d* (figure 2c, bandes plates, zone bleue). Enfin, un minimum est visible dans la densité d'états au niveau de Fermi, appelé pseudogap [10]. L'existence de ce pseudogap, présent également dans la structure électronique de surface, contribue à la stabilité structurale de Fe₄Al₁₃. Il est attribué en partie à l'hybridation forte entre les états Al-*sp* et Fe-*d*, largement mise en évidence par des mesures de photoémission et des calculs théoriques. Ainsi, la structure électronique de Fe₄Al₁₃ diffère sensiblement de celle d'un métal *sp* comme l'aluminium (elle comporte des états localisés Fe-*d*), mais aussi de celle d'un métal de transition comme le fer, qui est caractérisée par des couplages directs et forts entre les états Fe-*d*. L'isolement relatif des atomes de fer dans Fe₄Al₁₃ prohibe ces couplages directs : la bande *d* de Fe₄Al₁₃ est ainsi beaucoup plus fine que celle du fer pur [18].

Les structures de surface des intermétalliques peuvent souvent être décrites par simple troncature de la maille cristalline et sélection d'une terminaison en surface lorsque la structure du cristal est décrite par un empilement de plusieurs types de plans. Par exemple, la structure de Fe₂Al₉(001) – voir encadré 2 pour la signification des indices permettant de désigner l'orientation d'une surface – est décrite par un pavage de carrés d'atomes d'aluminium [11]. La sélection du plan pur Al à la surface s'explique par la présence énergétiquement défavorable du fer en surface. Des structures de surface plus originales peuvent également être observées. C'est le cas de Fe₄Al₁₃(010) (figure 2b) : les clusters de Henley émergent à la surface [12]. La surface présente ainsi une morphologie nanostructurée qui offre d'excellentes propriétés catalytiques vis-à-vis des réactions d'hydrogénation, détaillées ci-après.

Le catalyseur modèle Fe₄Al₁₃(010) : des performances comparables à celles de Pd(100) en hydrogénation sélective

Dès 2009, Armbrüster *et al.* ont rapporté les performances exceptionnelles de l'intermétallique non noble Fe₄Al₁₃ en hydrogénation partielle de l'acétylène en éthylène, étudiée en phase gazeuse sous flux à 200 °C [13-14] (figure 3a). Dans ces conditions, l'activité et la sélectivité du catalyseur intermétallique (sélectivité de 84 % à 80 % de conversion) s'avèrent proches de celles d'un catalyseur de référence industriel à base de palladium (catalyseur de Lindlar), et très supérieures à celles d'un catalyseur Pd/Al₂O₃, peu actif et dont la sélectivité en éthylène diminue avec le temps. L'intermétallique a de plus montré une stabilité catalytique élevée. Quant au fer et à l'aluminium seuls, que ce soit sous forme supportée Fe/Al₂O₃ ou sous forme de poudre pure, ils sont inactifs en hydrogénation de l'acétylène. Les performances inattendues de la phase Fe₄Al₁₃ ont été attribuées à l'isolement des atomes de fer dans la matrice d'aluminium (figure 2b), qui conférerait à ces centres actifs des propriétés électroniques particulières favorables à l'adsorption et à la réaction des molécules d'acétylène et d'hydrogène. Les mêmes auteurs ont rapporté des propriétés catalytiques similaires pour la phase Co₄Al₁₃. Dans l'étude d'Armbrüster *et al.*, le catalyseur était testé sous forme de poudre issue du broyage d'un monocristal. Cette mise en forme, bien qu'adaptée aux réacteurs catalytiques classiques, rend impossible l'identification des faces cristallographiques impliquées dans la réaction. Il est néanmoins possible de tester les propriétés de catalyseurs modèles, sous forme de monocristaux orientés. La technique de choix pour la croissance de tels monocristaux est la méthode de Czochralski. Elle consiste en une solidification dirigée à partir

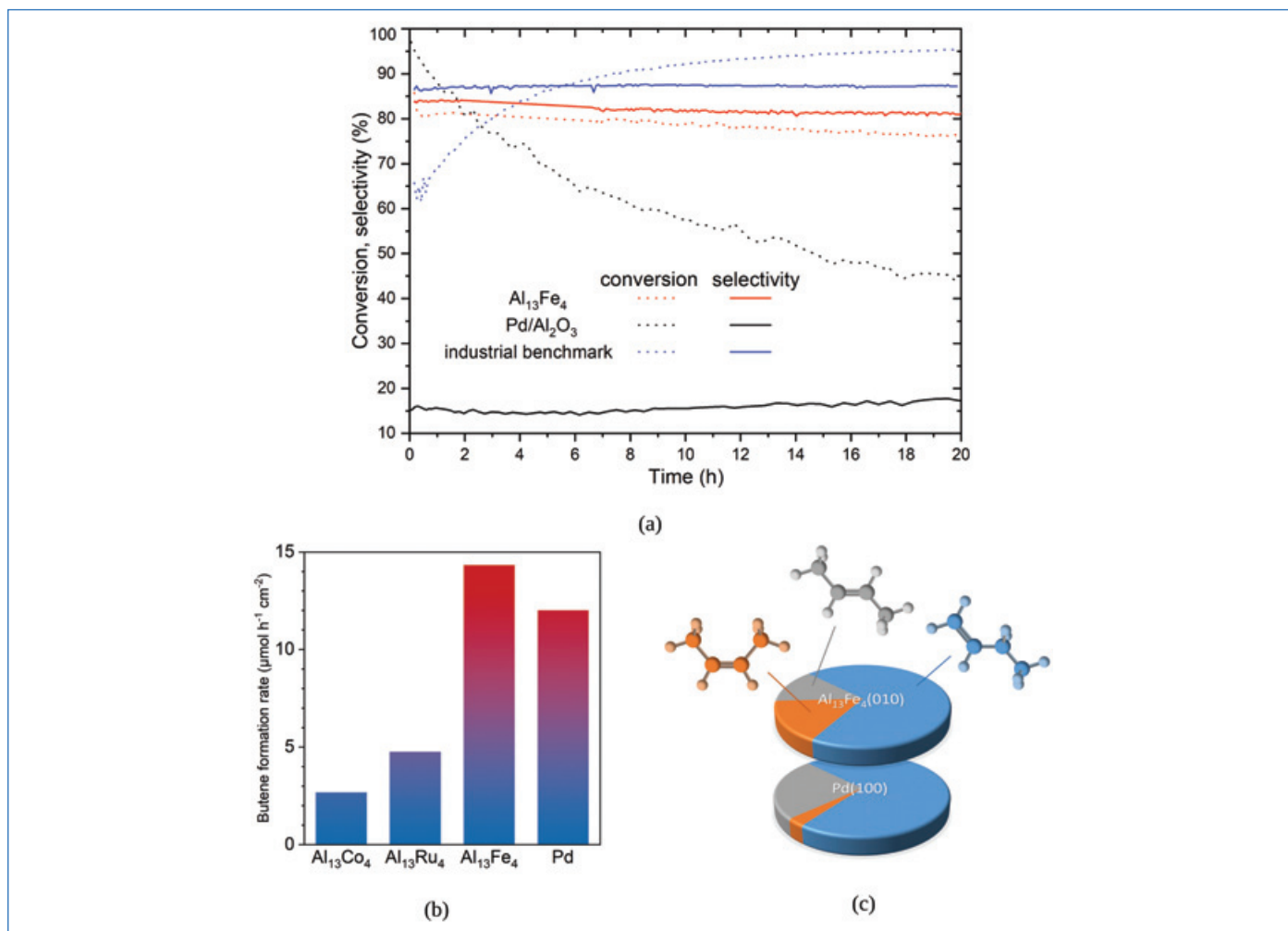


Figure 3 - (a) Conversion et sélectivité en éthylène des catalyseurs Fe₄Al₁₃ et Pd/Al₂O₃, et d'un catalyseur industriel de référence en semi-hydrogénation de l'acétylène (conditions réactionnelles : 0,5 % C₂H₂, 5 % H₂, 50 % C₂H₄ dans He à pression atmosphérique, débit total 30 ml/min, 20 mg). Image adaptée de [14]. (b) Comparaison des vitesses initiales de formation du butène par hydrogénation du butadiène (pressions initiales : C₄H₆ 60 Pa, H₂ 600 Pa, température 24 °C) sur les surfaces (100) des monocristaux Co₄Al₁₃ et Ru₄Al₁₃, la surface (010) du monocristal Fe₄Al₁₃ et la surface (100) du monocristal Pd. Adapté de [18]. (c) Distributions des produits d'hydrogénation du butadiène sur des catalyseurs modèles monocristallins Fe₄Al₁₃ et Pd (conditions identiques à b)). Adapté de [17].

d'un germe monocristallin de petite taille. La croissance est lente (quelques millimètres par heure) et a lieu sous vide pour éviter l'oxydation [15]. Les mesures de performance catalytique sont ensuite réalisées grâce à un appareillage spécifique, permettant la préparation de la surface du matériau sous ultravide et son transfert, sans remise à l'air, dans un réacteur statique dédié.

Nous avons ainsi montré que Fe₄Al₁₃(010) catalysait efficacement l'hydrogénation partielle du butadiène en phase gazeuse, avec une sélectivité initiale en butène de 100 % qui diminue légèrement au profit du butane lorsque la conversion de butadiène augmente [16-17]. À température ambiante, Fe₄Al₁₃(010) est aussi actif que Pd(100) et beaucoup plus actif que les composés isostructuraux des systèmes binaires Co-Al ou Ru-Al [18] (figure 3b). Il est également intéressant d'observer que la distribution des butènes (but-1-ène, *cis*-but-2-ène et *trans*-but-2-ène, figure 3c) est inhabituelle dans le cas de Fe₄Al₁₃(010). En effet, alors que le rapport *cis/trans* est généralement inférieur à 1 pour les métaux et sulfures (0,1-0,2 pour Pd [19]), il est supérieur à 1 pour l'aluminure de fer (le rapport de sélectivité but-2-ène *cis/trans* est de 1,3 dans les conditions indiquées, et le rapport but-1-ène/but-2-ènes est de 2,4). Ce résultat est attribué à la formation, stériquement favorable, d'espèces π -allyles et butyles adsorbées sur les centres actifs [17].

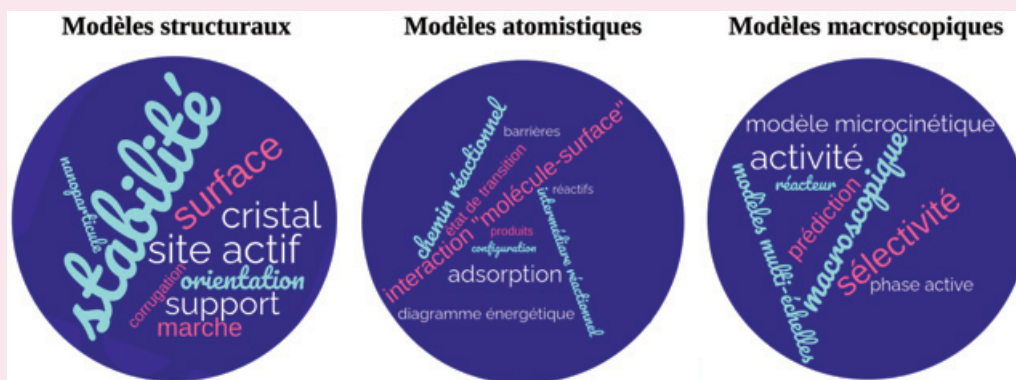
Malgré les performances exceptionnelles et inattendues du système Fe₄Al₁₃ en hydrogénation sélective, le point faible des aluminures réside dans la réactivité de l'aluminium vis-à-vis de toute trace d'oxygène, qui peut conduire à la formation d'oxyde en surface et à l'empoisonnement du catalyseur [14, 17]. Dans le cas des surfaces modèles, la passivation progressive des surfaces a été attribuée aux traces de vapeur d'eau inévitablement présentes dans les bouteilles de réactifs. Cependant, à condition que l'empoisonnement par l'oxygène soit modéré, la surface Fe₄Al₁₃(010) peut être régénérée par chauffage à 750 °C sous ultravide. De même, les poudres ont pu être régénérées par traitement réducteur [14].

Relations structure-propriétés catalytiques : apports de la chimie théorique

Les calculs de chimie quantique, souvent basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont utiles pour étudier les propriétés catalytiques de composés intermétalliques à l'échelle atomique (encadré 3). La littérature rapporte plusieurs études de la surface (100) de Co₄Al₁₃ [20-23] qui peuvent servir de point de départ à l'étude de Fe₄Al₁₃(010). Malgré des indices de Miller différents dus aux groupes d'espace dans lesquels cristallisent les deux composés, les arrangements atomiques locaux à la surface sont identiques. Les calculs

Quels apports de la chimie quantique pour les catalyseurs intermétalliques ?

Les calculs de chimie quantique se déroulent en plusieurs étapes, avec d'abord la détermination d'un modèle structural pour le catalyseur. Les approches les plus courantes débutent par le calcul des énergies de surface d'un ensemble de modèles structuraux issus de l'intuition ou d'une approche plus systématique, afin d'identifier le ou les modèles stables, c'est-à-dire présentant l'énergie de surface minimale dans le cas de surfaces étendues. L'étape suivante est généralement le calcul des propriétés d'adsorption de la surface vis-à-vis des réactifs, produits et intermédiaires réactionnels. Le nombre de sites d'adsorption peut être très grand vu la complexité structurale de certains intermétalliques, et le modèle de surface le plus stable peut évoluer en fonction de l'adsorption des réactifs. Enfin, les calculs de chimie quantique permettent la construction de scénarios atomistiques – chemins réactionnels – basés sur le calcul de profils d'énergie potentielle. Des modélisations multi-échelles permettent ensuite de prédire l'activité et la sélectivité du catalyseur à l'échelle macroscopique.



d'énergie de surface identifient au moins deux terminaisons stables pour ce système. La terminaison « plate » S_{flat} , dense et formée d'atomes d'aluminium, observée sous ultravide [20-21], pourrait évoluer sous conditions réactives vers une terminaison nanostructurée S_{nano} , formée des clusters de Henley décrits plus haut [24]. Dans le cas de $Fe_4Al_{13}(010)$, le modèle structural S_{nano} est cohérent avec les observations expérimentales sous ultravide [12] (*figure 2b* et *figure 4*). Les atomes de cobalt ou de fer sont situés au centre de motifs pentagonaux formés d'atomes d'aluminium (issus des pyramides bipentagonales de Henley) et assemblés par paires. Ils sont donc isolés les uns des autres (la distance Fe-Fe la plus courte est d'environ 2,9 Å). Ils ressortent à la surface sur S_{nano} , mais pas sur S_{flat} .

La morphologie et la composition de surface ont toutes les deux un impact sur les propriétés d'adsorption. L'hydrogène atomique est adsorbé plus fortement sur S_{nano} que sur S_{flat} [25-26]. Sur les deux surfaces S_{nano} , le butadiène s'adsorbe sur l'atome de fer et les atomes d'aluminium voisins, alors que le but-1-ène ne s'adsorbe que sur l'atome de fer. Les deux molécules sont adsorbées plus fortement sur le composé Fe-Al que sur Co-Al (*figure 4*). Les énergies d'adsorption indiquées, issues de calculs DFT réalisés à $T = 0$ et $P = 0$, évoluent sous conditions de réaction ($T = 300$ K, $P = 660$ Pa), mais les tendances restent identiques [24]. Ces calculs donnent des clés pour comprendre les mesures expérimentales montrant une sélectivité en butène plus grande sur $Co_4Al_{13}(100)$ que sur $Fe_4Al_{13}(010)$. Ainsi, le but-1-ène, une fois formé sur $Co_4Al_{13}(100)$, désorbe spontanément en conditions de réaction, ce qui rend impossible son hydrogénation en butane. Au contraire, sur $Fe_4Al_{13}(010)$, la désorption du but-1-ène formé n'est pas spontanée, rendant ainsi possible la formation de butane. Les calculs des chemins réactionnels réalisés sur $Co_4Al_{13}(100)$ en utilisant les modèles S_{nano} et S_{flat} vont également dans le sens d'une sélectivité importante de $Co_4Al_{13}(100)$ vis-à-vis de l'hydrogénation de l'acétylène [22, 27].

Les arrangements atomiques spécifiques des surfaces d'intermétalliques mettent en jeu des sites actifs avec des configurations singulières, susceptibles d'ouvrir des chemins réactionnels nouveaux, et permettent ainsi d'accéder à des propriétés catalytiques originales en regard de celles d'alliages plus classiques. Dans le cas de l'hydrogénation sélective de l'acétylène, le site d'adsorption du composé insaturé inclut l'atome de fer isolé au centre d'un pentagone (motif $FeAl_5$) et deux atomes d'aluminium voisins, dans une géométrie triangulaire. Ce schéma se retrouve sur plusieurs intermétalliques formés à partir d'un élément de transition et d'un métal pauvre (Al, Ga, etc), comme PdGa [27-28] (*figure 5*). L'acétylène est adsorbé en configuration di- σ , lié aux deux atomes de métal pauvre. Une fois hydrogéné (éthylène formé), la molécule se retrouve en configuration π à l'aplomb du métal de transition à la surface et interagit moins fortement avec cette dernière. Par extension de ce qui a été établi pour le modèle S_{nano} de $Co_4Al_{13}(100)$ [22], le chemin de la réaction sur $Fe_4Al_{13}(010)$ pourrait être le suivant : l'adsorption du dihydrogène aurait lieu sur l'un des atomes de fer (Fe_{\perp} , *figure 2b*), tandis que l'atome voisin (Fe_{\parallel} , *figure 2b*) immobiliserait la molécule à hydrogéner (butadiène ou acétylène). L'hydrogène atomique, formé par la dissociation de H_2 sur Fe_{\perp} , diffuserait alors vers Fe_{\parallel} pour l'étape d'hydrogénation. La proximité relative des atomes de fer à la surface de Fe_4Al_{13} , bien qu'isolés au centre des arrangements atomiques pentagonaux des clusters de Henley (*figure 2b*), offrirait une configuration favorable à l'hydrogénation.

Malgré leurs arrangements atomiques similaires, les surfaces $Co_4Al_{13}(100)$ et $Fe_4Al_{13}(010)$ présentent donc des propriétés bien distinctes, tant du point de vue de l'adsorption de molécules (*figure 4*) que de l'activité catalytique (*figure 3c*). Cela suggère que les facteurs électroniques, notamment la modulation de la position en énergie de la bande d (*figure 2c*), jouent un rôle important dans les propriétés catalytiques, comme dans le cas des SAC (« single-atom catalysts ») [29-30]. L'adsorption plus forte du butadiène sur Fe_4Al_{13} que sur

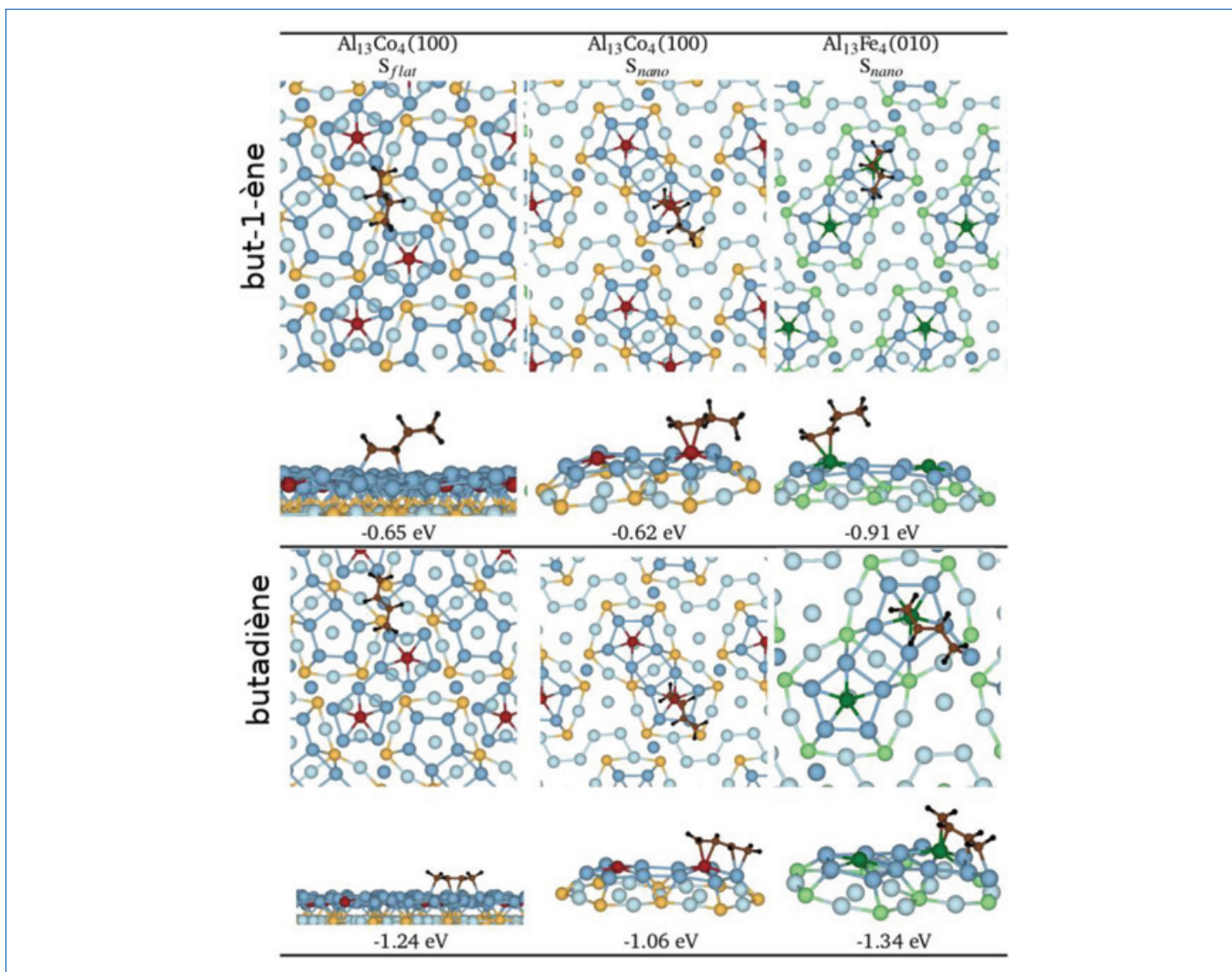


Figure 4 - Modèles DFT d'adsorption du but-1-ène et du butadiène sur $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$ et $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$. Malgré les indices de Miller différents dus aux groupes d'espace différents dans lesquels cristallisent les deux composés, les arrangements atomiques à la surface sont identiques. La terminaison S_{flat} est observée sous ultravide pour $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$ alors que S_{nano} est observée sous ultravide pour $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$. La phase active prédite sous conditions de réaction est S_{nano} . Les énergies d'adsorption sont indiquées. (Adapté de [24]).

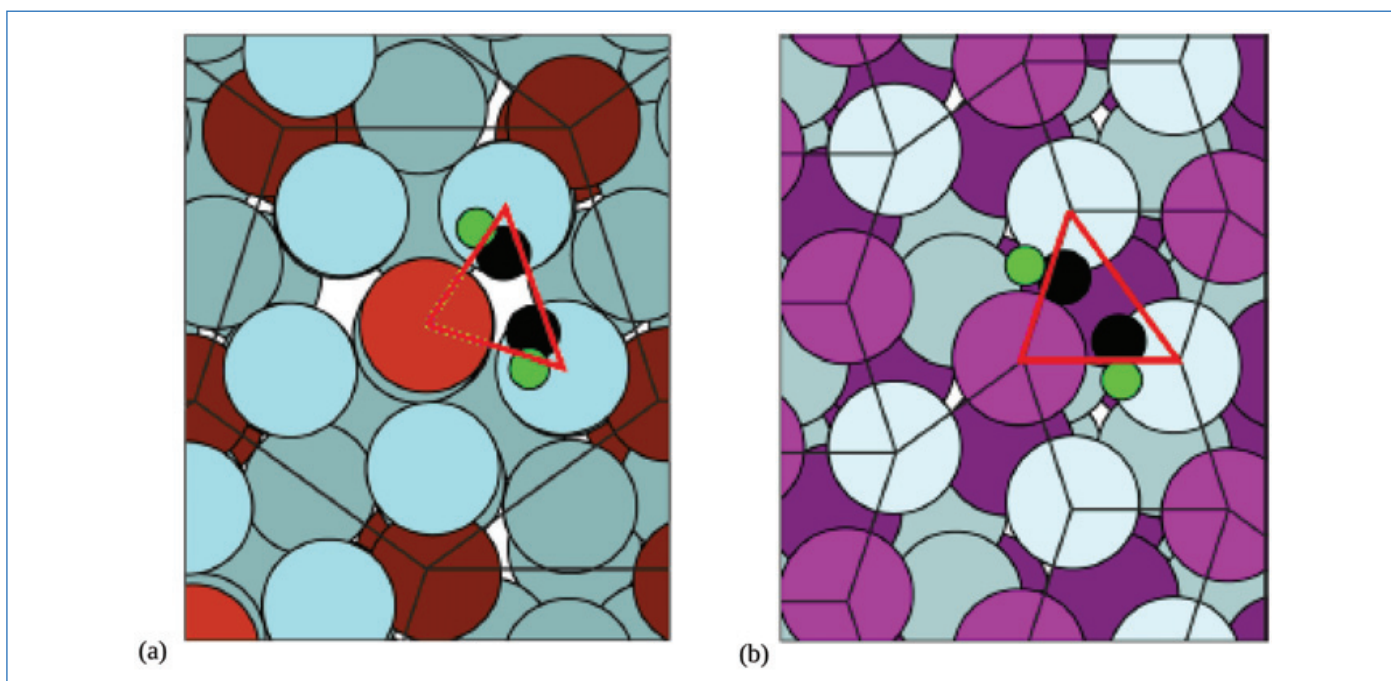


Figure 5 - Sites actifs des catalyseurs modèles $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$ (a) et $\text{PdGa}(210)$ (b). La géométrie triangulaire (en rouge) de ces sites d'adsorption de l'acétylène est similaire, ce qui expliquerait les propriétés comparables de ces surfaces en hydrogénation sélective. Codes couleur : Al : bleu ; Co : brun ; Pd : rose, Ga : blanc ; C : noir ; H : vert. (Adapté de [27]).

$\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ (figure 4) est cohérente avec une bande d d'états électroniques localisée plus près du niveau de Fermi pour $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ que pour $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ (la bande antiliante du système {molécule + surface} est moins remplie), comme le prédit le modèle de la bande d proposé par Nørskov *et al.* pour rationaliser les propriétés catalytiques des métaux de transition [31]. Mais ce modèle est insuffisant pour rationaliser le comportement relativement similaire de Pd et $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, substantiellement différents, à la fois du point de vue de leur structure atomique et de leur structure électronique : bande d large et centrée à 1,83 eV en dessous du niveau de Fermi pour Pd, bande d étroite et centrée à 1,41 eV en dessous du niveau de Fermi pour $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ [18].

La compréhension des relations entre les propriétés catalytiques et la structure des catalyseurs intermétalliques complexes comme $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ n'est pas encore complète. Outre les effets liés au caractère ordonné de la structure atomique, la discussion précédente montre qu'il est nécessaire de prendre en compte à la fois des facteurs géométriques, liés aux arrangements atomiques spécifiques à la surface de ces composés, et des facteurs électroniques. Enfin, les propriétés intrinsèques des surfaces de ces matériaux peuvent être fortement modifiées par les conditions de réaction, comme le montre l'exemple de $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$.

Vers de nouveaux catalyseurs prometteurs

Le développement de catalyseurs intermétalliques est rapide pour un grand nombre de réactions chimiques en thermocatalyse, électrocatalyse ou photocatalyse [32]. Des obstacles freinent néanmoins leur utilisation industrielle, liés notamment à la difficulté de synthèse de nanoparticules intermétalliques de structure contrôlée. Quelques pistes pour stimuler les recherches sont suggérées ci-après.

Vers l'élaboration contrôlée de nanoparticules métalliques

À la suite des travaux fondateurs décrits précédemment, des nanoparticules et films minces $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ supportés ont été élaborés par voies chimiques, respectivement dépôt en solution à partir de précurseurs triazènes [33] et dépôt en phase vapeur [34]. Cependant, des difficultés subsistent en termes de complexité/coût d'élaboration et d'instabilité catalytique. Des progrès dans l'élaboration de nanoparticules Fe-Al supportées par des approches de chimie verte sont donc attendus. Une voie possible et simple d'élaboration reposant sur l'interaction réactive métal-support consisterait à soumettre le système métal/oxyde parent à un traitement thermique réducteur [35]. Il s'agit en fait du processus inverse de l'oxydation préférentielle d'un métal très oxophile au sein d'un système bimétallique (e.g. Al dans Al-Fe), qui peut conduire à la séparation des phases (e.g. Fe/ Al_2O_3) [29].

Vers des modélisations plus efficaces

Comme illustré précédemment, les méthodes numériques, souvent basées sur la DFT, sont devenues un outil majeur de compréhension et de prédiction en nanocatalyse. Cependant, force est de constater que l'essentiel des études théoriques se sont jusqu'à présent concentrées sur les (nano)alliages de métaux de transition. Pourtant, les intermétalliques de type métal de transition de fin de série-métal pauvre sont non seulement des catalyseurs efficaces mais permettent également de limiter la consommation de métaux rares.

La combinaison de deux métaux permet également de contrôler les chemins réactionnels, via la stabilisation spécifique de certains intermédiaires [36]. La modélisation des propriétés atomiques et électroniques de ces catalyseurs prometteurs, ainsi que des processus en jeu à leurs surfaces, est toutefois délicate. En effet, ils sont formés d'éléments chimiques présentant des propriétés électroniques relativement distinctes – métaux de transition marqués par une bande d étroite vs. métaux sp sujets à une forte délocalisation électronique – favorisant l'émergence de liaisons chimiques à caractère ionocovalent, tout en conservant un caractère métallique. De plus, leur complexité structurale rend ardue la détermination des sites actifs. Les méthodes d'apprentissage automatique (« machine learning »), permettant de déduire les propriétés d'adsorption à partir de l'apprentissage sur un nombre limité de sites, pourraient contribuer à une identification plus rapide de catalyseurs prometteurs. Enfin, des modélisations plus réalistes des propriétés catalytiques, incluant l'effet de la pression et de la température, sont attendues [24].

Quelles phases intermétalliques ?

Plusieurs autres phases existent dans le diagramme binaire Fe-Al (figure 1) qui pourraient présenter des propriétés catalytiques intéressantes vis-à-vis des réactions d'hydrogénation. Cette piste a été explorée dans le cas des composés riches en aluminium du diagramme binaire Co-Al : il s'est avéré que le comportement du catalyseur $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ était relativement unique parmi les binaires de la famille Co-Al. Outre les aluminures, d'autres systèmes intermétalliques constitués de fer ou/et nickel alliés à des éléments tels que Ga, Si ou Zn sont également prometteurs en catalyse hétérogène [37-39]. Contrairement à la substitution du métal de transition (par exemple Co par Fe), qui implique un changement radical de structure électronique via notamment le déplacement de la bande d de plus de 500 meV, la substitution partielle du métal pauvre par un élément chimique voisin permet de contrôler plus finement la structure électronique, et par conséquent d'optimiser les performances catalytiques. Ainsi $\text{Pd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x$ montre une activité maximale en semi-hydrogénation de l'acétylène pour $x \sim 0,3$ [40]. Cet exemple illustre les perspectives offertes par les intermétalliques ternaires, dont seules quelques phases ont été testées en catalyse. Enfin, avec l'engouement actuel pour les SAC et leur déclinaison en SAA (« single-atom alloys ») [30], il est prévisible que les intermétalliques présentant à leur surface des centres actifs isolés – comme les atomes de fer dans $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ – aux propriétés électroniques et catalytiques inédites, se développent à l'avenir. Dans ce domaine, il sera intéressant de comprendre et contrôler l'influence de la nature du ligand coordonnant l'atome de fer, en comparant des systèmes tels que $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ et Fe-N-C (cf. article de F. Jaouen et coll. dans ce numéro).

[1] S.A. Theofanidis, V.V. Galvita, C. Konstantopoulos, H. Poelman, G.B. Marin, Fe-based nanomaterials in catalysis, *Materials*, **2018**, *11*, 831.

[2] S. Kameoka, T. Tanabe, A.-P. Tsai, Al-Cu-Fe quasicrystals for steam reforming of methanol: a new form of copper catalysts, *Catal. Today*, **2004**, *93-95*, p. 23-26.

[3] S.-T. Hong, Three-dimensional modeling of quasicrystal structures from X-ray diffraction: an icosahedral Al-Cu-Fe alloy, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, p. 7354-59.

[4] T. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Ed., Edition ASM International, **1990**.

[5] A. Taylor, R.M. Jones, Constitution and magnetic properties of iron-rich iron-aluminum alloys, *J. Phys. Chem. Solids*, **1958**, *6*, p. 16-37.

[6] A. Mulyawan, T. Terai, T. Fukuda, Interpretation of Fe-rich part of Fe-Al phase diagram from magnetic properties of A2-, B2-, and DO₃-phases, *J. Alloys Compd*, **2020**, *834*, 155140.

- [7] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, K. Peters, Refinement of the $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ structure and its relationship to the quasihomological homeotypical structures, *Z. Kristallogr.*, **1994**, *209*, p. 479-487.
- [8] P. Jeglic *et al.*, M-Al-M groups trapped in cages of Al_{13}M_4 (M=Co, Fe, Ni, Ru) complex intermetallic phases as seen via NMR, *Phys. Rev. B*, **2010**, *82*, 104201.
- [9] P. Scheid, C. Chatelier, J. Ledieu, V. Fournée, É. Gaudry, Bonding network and stability of clusters: the case study of the $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ pseudo-tenfold surfaces, *Acta Crystallogr. A*, **2019**, *75*, p. 314-324.
- [10] G.T. de Laissardière, D.N. Manh, D. Mayou, Electronic structure of complex Hume-Rothery phases and quasicrystals in transition metal aluminides, *Prog. Mater. Sci.*, **2005**, *50*, p. 679-788.
- [11] D. Dubaux *et al.*, Metastable Al-Fe intermetallic stabilised by epitaxial relationship, *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, *533*, 147492.
- [12] J. Ledieu *et al.*, Structural investigation of the (010) surface of the $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ catalyst, *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, *110*, 076102.
- [13] M. Armbrüster *et al.*, Ordered cobalt-aluminium and iron-aluminium intermetallic compounds as hydrogenation catalysts, European Patent 09157875.7, **2009**.
- [14] M. Armbrüster *et al.*, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ as a low-cost alternative for palladium in heterogeneous hydrogenation, *Nat. Mater.*, **2012**, *11*, p. 690-693.
- [15] P. Gille, B. Bauer, M. Hahne, A. Smontara, J. Dolinsek, Single crystal growth of Al-based intermetallic phases being approximants to quasicrystals, *J. Cryst. Growth*, **2011**, *318*, p. 1016-1020.
- [16] L. Piccolo, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ selectively catalyzes the hydrogenation of butadiene at room temperature, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, p. 9149-51.
- [17] L. Piccolo, L. Kibis, The partial hydrogenation of butadiene over $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$: a surface-science study of reaction and deactivation mechanisms, *J. Catal.*, **2015**, *332*, p. 112-118.
- [18] L. Piccolo *et al.*, Catalytic properties of $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ complex intermetallics: influence of the transition metal and the surface orientation on butadiene hydrogenation, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **2019**, *20*, p. 557-567.
- [19] R.R. Moyes, P.B. Wells, J. Grant, N. Salman, Electronic effects in butadiene hydrogenation catalysed by the transition metals, *Appl. Catal. A*, **2002**, *229*, p. 251-259.
- [20] H. Shin *et al.*, Structure of the orthorhombic $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ surface using LEED, STM and ab initio studies, *Phys. Rev. B*, **2011**, *84*, 085411.
- [21] E. Gaudry *et al.*, Structure of the $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ surface: combination of surface X-ray diffraction and ab initio calculations, *Phys. Rev. B*, **2016**, *94*, 165406.
- [22] M. Krajčí, J. Hafner, Complex intermetallic compounds as selective hydrogenation catalysts – A case study for the (100) surface of $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, *J. Catal.*, **2011**, *278*, p. 200-207.
- [23] D. Kandaskalov, V. Fournée, J. Ledieu, E. Gaudry, Catalytic semihydrogenation of acetylene on the (100) surface of the *o*- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ quasicrystalline approximant: density functional theory study, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, p. 18738-745.
- [24] E. Gaudry *et al.*, Catalytic activation of a non-noble intermetallic surface through nanostructuring under hydrogenation conditions revealed by atomistic thermodynamics, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, p. 7422-31.
- [25] D. Kandaskalov, V. Fournée, J. Ledieu, E. Gaudry, Adsorption properties of the *o*- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ surface towards molecules involved in the semi-hydrogenation of acetylene, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, p. 23032-041.
- [26] C. Chatelier *et al.*, The pseudo-twofold surface of the $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ catalyst: structure, stability, and hydrogen adsorption, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, p. 39787-797.
- [27] J. Hafner, M. Krajci, Surfaces of complex intermetallic compounds: insights from density functional calculations, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, p. 3378-84.
- [28] M. Krajci, A.-P. Tsai, J. Hafner, Understanding the selectivity of methanol steam reforming on the (111) surfaces of NiZn, PdZn and PtZn: insights from DFT, *J. Catal.*, **2015**, *330*, p. 6-18.
- [29] L. Piccolo, Restructuring effects of the chemical environment in metal nanocatalysis and single-atom catalysis, *Catal. Today*, **2021**, *373*, p. 80-97.
- [30] E.H. Sykes, P. Christopher, Recent advances in single-atom catalysts and single-atom alloys: opportunities for exploring the uncharted phase space in-between, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **2020**, *29*, p. 67-73.
- [31] J.K. Norskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, Density functional theory in surface chemistry and catalysis, *PNAS*, **2011**, *108*, p. 937-943.
- [32] L. Rössner, M. Armbrüster, Electrochemical energy conversion on intermetallic compounds: a review, *ACS Catal.*, **2019**, *9*, p. 2018-62.
- [33] K. Soussi, S. Mishra, E. Jeanneau, J.-M.M. Millet, S. Daniele, Asymmetrically substituted triazines as poor electron donor ligands in the precursor chemistry of iron(II) for iron-based metallic and intermetallic nanocrystals, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, p. 13055-064.
- [34] L. Aviziotis *et al.*, Chemical vapor deposition of $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ highly selective catalytic films for the semi-hydrogenation of acetylene, *Phys. Status Solid A*, **2017**, *215*, 1700692.
- [35] S. Penner, M. Armbrüster, Formation of intermetallic compounds by reactive metal-support interaction: a frequently encountered phenomenon in catalysis, *ChemCatChem*, **2015**, *7*, p. 374-392.
- [36] F. Brix, V. Desbuis, L. Piccolo, É. Gaudry, *J. Phys. Chem. Letters*, **2020**, *11*, p. 7672-78.
- [37] T.E.L. Smitshuysen *et al.*, Optimizing Ni-Fe-Ga alloys into Ni_2FeGa for the hydrogenation of CO_2 into methanol, *ChemCatChem*, **2020**, *12*, p. 3265-73.
- [38] X. Chen *et al.*, Structure investigation and dibenzothiophene hydrodesulfurization properties of Fe-substituted Ni-Si intermetallics, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, p. 29052-061.
- [39] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R.Z. Sorensen, C.H. Christensen, J. Norskov, Identification of non-precious metal alloy catalysts for selective hydrogenation of acetylene, *Science*, **2008**, *320*, p. 1320-22.
- [40] O. Matselko *et al.*, Revealing electronic influences in the semihydrogenation of acetylene, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, p. 21891-896.

Émilie GAUDRY*¹, professeure, et Laurent PICCOLO², chargé de recherche au CNRS.

¹ Université de Lorraine, CNRS, Institut Jean Lamour, Nancy.

² Université de Lyon, UCBL et CNRS, IRCELYON, Villeurbanne.

* Emilie.Gaudry@univ-lorraine.fr

Congrès SCF2023

26 au 28 juin 2023

Cité des Congrès de Nantes

Chimie, Lumière, Couleur

Week-end Grand Public
au Muséum de Nantes : 24 et 25 juin 2023

<http://scf2023.fr/> | contact@scf2023.fr

- Ouverture des inscriptions et des soumissions : 1^{er} septembre 2022
- Fermeture des soumissions : fin février 2023

Le fer en catalyse

(nano)matériaux

Les nanoparticules Ni-Fe pour l'hydrogénation sélective des molécules organiques

Un triple défi en catalyse, caractérisation et synthèse

Résumé L'introduction de fer dans des nanoparticules bimétalliques Ni-Fe permet de moduler les propriétés hydrogénantes du nickel. Les catalyseurs construits sur des nanoparticules Ni-Fe assurent ainsi l'hydrogénation sélective des fonctions oxygénées ou azotées de molécules contenant par ailleurs des liaisons carbone-carbone insaturées ou des cycles aromatiques. Mais la rationalisation de leurs propriétés catalytiques nécessite de connaître la localisation des deux métaux au sein des nanoparticules et l'identification de méthodes de synthèse menant à des particules Ni-Fe de taille et composition bien contrôlées.

Mots-clés Fer, nickel, catalyse hétérogène, hydrogénation, sélectivité, furfural, nanoalliages.

Abstract Ni-Fe nanoparticles for the selective hydrogenation of organic molecules: a triple challenge in catalysis, characterization and synthesis

The introduction of iron in bimetallic Ni-Fe nanoparticles allows an efficient modulation of the hydrogenating properties of nickel. Catalysts based on Ni-Fe nanoparticles thus perform the selective hydrogenation of oxygen- or nitrogen-containing functions of organic molecules containing unsaturated carbon-carbon bonds or aromatic cycles. But rationalizing their catalytic properties requires a deep knowledge in the localization of the two metals within the nanoparticles, and the identification of synthesis routes leading to Ni-Fe particles of controlled size and composition.

Keywords Iron, nickel, heterogeneous catalysis, hydrogenation, selectivity, furfural, nanoalloys.

La catalyse d'hydrogénation : une question d'activité et de sélectivité

L'hydrogénation des molécules organiques par le dihydrogène H_2 n'est pas une réaction cinétiquement « facile » : elle ne peut s'accomplir qu'après activation catalytique de ce dernier. Les catalyseurs hétérogènes les plus couramment utilisés à cette fin sont à base de métaux nobles (platine, palladium, ruthénium) ou, parmi les métaux de transition de la première ligne, de nickel. Si les premiers sont particulièrement actifs – ils permettent d'obtenir des taux de conversion très élevés en un temps court –, leur faible abondance pose problème en termes de coût et de durabilité. Le nickel est un métal plus abondant et bien moins coûteux. Utilisé sous sa forme poreuse de nickel de Raney ou à l'état de nanoparticules dispersées sur un support (« catalyseur supporté »), c'est un métal clé pour la catalyse d'hydrogénation, tant du point de vue académique qu'industriel.

L'activité des catalyseurs d'hydrogénation n'est pas la seule propriété à considérer pour évaluer leurs performances. Leur sélectivité, c'est-à-dire l'orientation préférentielle qu'ils donnent à la réaction lorsque plusieurs chemins réactionnels sont possibles, est également une propriété fondamentale. On parle d'hydrogénation sélective lorsqu'une seule des fonctions insaturées de la molécule est hydrogénée. La *figure 1* présente deux aldéhydes biosourcés couramment utilisés comme molécules tests pour évaluer la sélectivité de catalyseurs d'hydrogénation. L'hydrogénation du furfural peut comporter plusieurs étapes successives, et celle du cinnamaldéhyde peut se dérouler selon deux chemins parallèles (les résultats de catalyse seront commentés plus loin). L'hydrogénation complète du furfural conduira à l'alcool tétrahydrofurfurylique, alors que l'hydrogénation sélective de la fonction

carbonyle produira l'alcool furfurylique, valorisé comme base de polymères, solvant ou carburant. Quant au cinnamaldéhyde, il peut être sélectivement hydrogéné soit au niveau de sa liaison oléfinique, $C=C$, avec formation d'hydrocinnamaldéhyde, soit au niveau de sa fonction carbonyle, $C=O$, fournissant ainsi l'alcool cinnamique, les deux molécules étant utilisées en parfumerie. Un métal aussi actif que le nickel peut poser des difficultés en termes de sélectivité, puisque le catalyseur risque d'accomplir plusieurs étapes d'hydrogénation au lieu d'une seule.

Le fer, un allié du nickel pour l'hydrogénation sélective

Une façon de moduler la sélectivité d'un métal « trop actif » consiste à l'associer à un autre élément métallique, dans un catalyseur dit « bimétallique ». Le second métal agit soit en formant avec le premier un alliage dont les propriétés diffèrent de celles des deux métaux pris séparément, soit par modification des propriétés de surface du premier métal. Le second métal doit être stable dans les conditions de réaction, et, idéalement, être lui aussi abondant et peu coûteux.

Le fer remplit ces deux derniers critères. Si le fer à l'état métallique est un élément capital pour de grands procédés catalytiques industriels comme la synthèse de l'ammoniac ou la réaction de Fischer-Tropsch, il est cependant très peu actif dans la transformation des molécules organiques, et compte tenu de sa facilité à s'oxyder ou à se carburer, n'est pas réputé pour sa stabilité. Néanmoins, il a été montré depuis une quarantaine d'années, d'abord de manière anecdotique, puis plus soutenue depuis 2010, qu'associer le fer au nickel permet de transformer significativement les propriétés du catalyseur [2]. C'est ainsi que les alliages $Ni_{50}Fe_{50}$ et $Ni_{60}Fe_{40}$ (où les

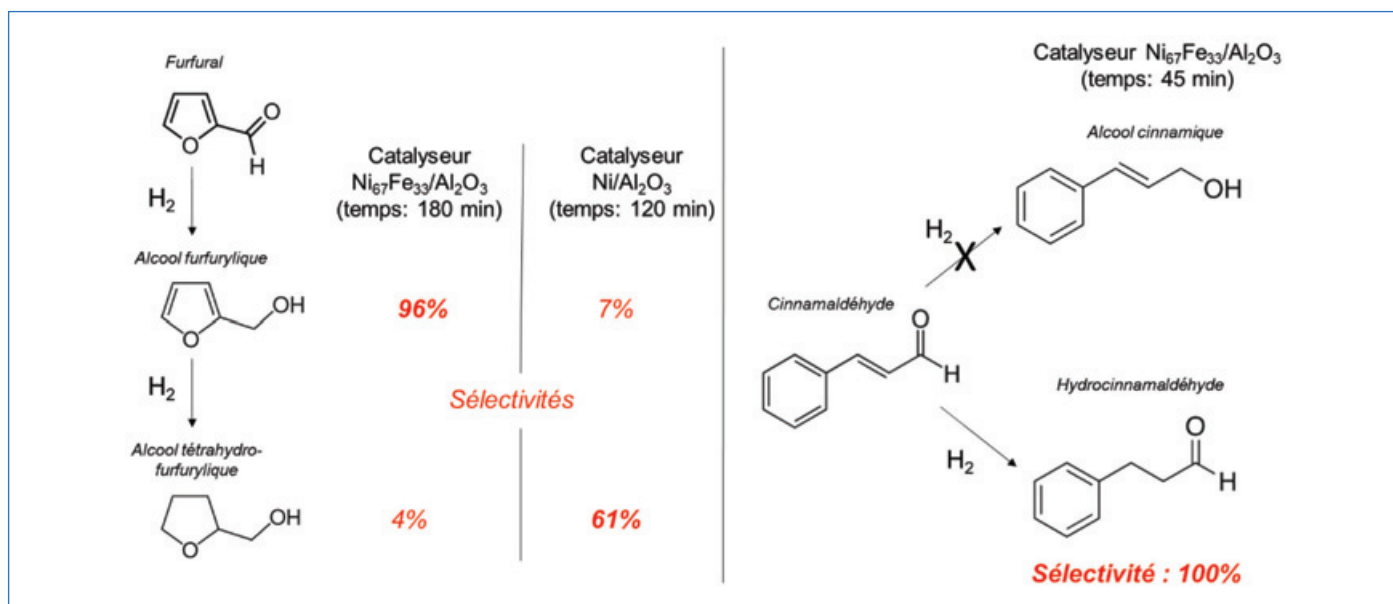


Figure 1 - Deux exemples d'hydrogénation d'aldéhydes biosourcés. À gauche : hydrogénation du furfural, comparaison entre un catalyseur Ni-Fe et un catalyseur au Ni (seules les sélectivités de deux produits de réaction sont données). À droite : hydrogénation du cinnamaldéhyde sur catalyseur Ni-Fe. Les données de catalyse proviennent de [1]. Les sélectivités sont fournies à conversion totale. Conditions opératoires : solvant : isopropanol ; T : 150 °C ; P_{H_2} : 30 bar (furfural) ou 10 bar (cinnamaldéhyde) ; le temps de réaction est indiqué entre parenthèses.

indices représentent les proportions molaires en chaque métal) présentent une vitesse d'hydrogénation de l'éthylène en éthane trois fois plus élevée que le nickel [3].

Du point de vue de la sélectivité, il a été montré que l'alliage $Ni_{70}Fe_{30}$ réduit la triple liaison du propyne avec une sélectivité en propène de 60 à 70 %, là où le nickel ne fournit que le produit d'hydrogénation totale, le propane [4]. Les catalyseurs bimétalliques Ni-Fe ont également conduit à des résultats spectaculaires dans la réduction sélective de fonctions oxygénées et azotées (réduction de fonction carbonyle en alcool, nitrile en amine) dans des molécules contenant par ailleurs des liaisons C=C ou des cycles aromatiques. Par exemple, dans l'hydrogénation du furfural (figure 1, gauche), les nanoparticules Ni-Fe de composition comprise entre $Ni_{50}Fe_{50}$ et $Ni_{80}Fe_{20}$ fournissent des sélectivités en alcool insaturé supérieures à 90 %, là où le nickel poursuit la réaction jusqu'à l'hydrogénation du cycle aromatique, et même jusqu'à l'ouverture de cycle [1-2]. Ce bénéfice n'est cependant pas observé pour tous les substrats. Avec les aldéhydes insaturés, il n'est obtenu que lorsque les liaisons C=C sont éloignées de la fonction carbonyle [1]. Ainsi, dans l'hydrogénation du cinnamaldéhyde, un aldéhyde α,β -insaturé (figure 1, droite), c'est l'hydrogénation de la liaison C=C qui est privilégiée, comme il advient sur la plupart des métaux. Enfin, l'hydrogénation d'acides sur des catalyseurs Ni-Fe se fait avec une sélectivité en alcools plus élevée que sur le nickel, qui catalyse également des réactions de décarboxylation, de couplage et d'hydrogénolyse (coupure de liaisons par H_2) [5].

Que fait le fer ?

Quatre hypothèses complémentaires, résumées sur la figure 2, sont avancées pour expliquer le rôle du fer :

- une dilution du nickel en surface de l'alliage, limitant les sites où le dihydrogène peut être activé, ce qui éviterait le risque de sur-hydrogénation ;
- un effet électronique global lié à la plus grande électropositivité du fer, qui contribuerait à augmenter la densité électronique sur le nickel et à favoriser la dissociation de H_2 , ceci

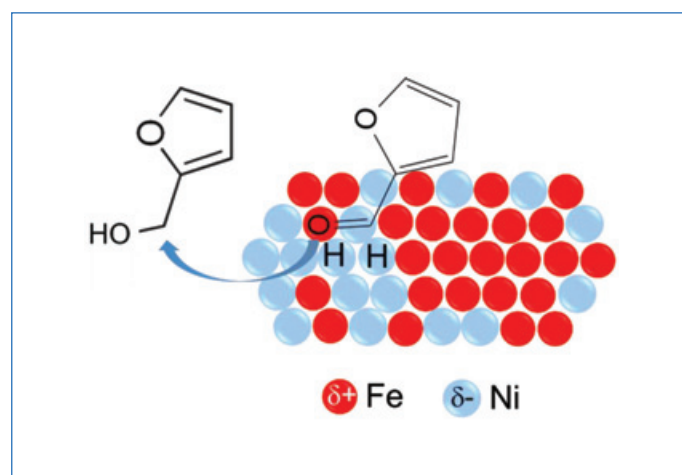


Figure 2 - Hypothèses sur l'origine de la sélectivité des surfaces Ni-Fe en hydrogénation du furfural : dilution des domaines hydrogénants de Ni par les atomes de Fe ; enrichissement du Ni en densité électronique ; adsorption préférentielle des fonctions polaires sur des sites Ni-Fe ; répulsion du cycle furanique par la surface de l'alliage.

expliquant l'accroissement d'activité catalytique malgré la plus faible abondance de sites d'activation ;

- la plus grande affinité du fer pour l'oxygène, qui favoriserait l'adsorption de la molécule organique par sa fonction oxygénée ;
- une répulsion par les surfaces Ni-Fe des cycles aromatiques ou des doubles liaisons carbone-carbone éloignées, mise en évidence par des calculs DFT [6].

Ces deux dernières hypothèses expliqueraient la sélectivité du système Ni-Fe.

Prises globalement, ces hypothèses suggèrent qu'à la surface des nanoparticules Ni-Fe coexistent :

- des domaines de nickel restreints, sur lesquels H_2 est activé ;
- des domaines de type alliage, peut-être enrichis en Fe, qui défavorisent l'adsorption « à plat » de la molécule organique ;
- et, à la frontière entre les deux, des sites mixtes Ni-Fe qui interviennent dans l'adsorption des molécules organiques par leur fonction polaire et dans l'activation catalytique de celle-ci.

Un impératif pour la compréhension : la préparation contrôlée de nanoparticules Ni-Fe

Anticiper les propriétés des catalyseurs nécessite une bonne connaissance de la structure des nanoparticules Ni-Fe, et donc un bon contrôle de leur synthèse. Que le nickel et le fer soient miscibles jusqu'à une fraction molaire de fer de 70 % apparaît comme un avantage pour associer les deux métaux, mais plusieurs difficultés existent pour préparer des nanoparticules Ni-Fe de façon contrôlée. Les préparations classiques de catalyseurs hétérogènes supportés, comme l'imprégnation, ne permettent un contrôle efficace ni de la taille des nanoparticules Ni-Fe, qui peut varier de trois à plusieurs dizaines de nanomètres au sein d'un même catalyseur, ni de leur composition individuelle, qui peut varier largement d'une particule à l'autre. Par exemple, il est rapporté que les catalyseurs Ni-Fe mentionnés sur la *figure 1* [1] contiennent un mélange de particules de composition $Ni_{75}Fe_{25}$ et monométalliques de Ni, ce qui est contradictoire avec la stœchiométrie globale annoncée, $Ni_{67}Fe_{33}$. Or, comment calculer des vitesses dont la normalisation par site actif a un sens, face à une pluralité de sites de surface ? Comment comparer des catalyseurs entre eux pour progresser dans l'interprétation des résultats ? Ces défis ne peuvent être relevés que si les questions relatives au contrôle de la synthèse des nanoparticules sont résolues. Le projet NobleFreeCat a eu comme objectif de lever cette ambiguïté, en utilisant des méthodes de préparation de catalyseurs Ni-Fe supportés sur silice qui conduisent à des particules bimétalliques homogènes en taille et en composition chimique globale, et dans lesquelles l'ordre chimique (répartition des métaux au travers de la particule) est identifié.

Une première solution : maîtriser la précipitation des deux métaux

La première méthode de préparation qui a permis de remplir ce cahier des charges est le dépôt-précipitation à l'urée (DPU)

[7]. Le support du catalyseur – ici la silice SiO_2 – est introduit dans une solution contenant de l'urée et des sels divalents de nickel et de fer. Cette solution est initialement acidifiée par H_2SO_4 à pH 2, afin d'entraver toute précipitation anticipée des deux métaux. À 80 °C, l'urée se décompose et produit des ions hydroxydes et hydrogénocarbonates qui élèvent le pH de la solution. Lorsque le pH 5 est atteint, les sels métalliques précipitent, réagissent de façon homogène avec la silice, et forment *in fine* une phase dite « phyllosilicate 1:1 ». Afin d'éviter la précipitation séparée à bas pH de phases contenant du Fe(III), telles que la goethite $FeO(OH)$, toute espèce susceptible d'oxyder Fe^{2+} en Fe^{3+} a été éliminée de la solution. Les sulfates $NiSO_4$ et $FeSO_4$ ont été choisis comme sels précurseurs pour écarter les ions nitrates oxydants (il a été vérifié ultérieurement que le catalyseur ne contient pas de soufre susceptible d'empoisonner à terme la phase métallique), et la préparation a été réalisée sous atmosphère d'argon. Le phyllosilicate 1:1 peut être décrit comme une couche d'hydroxyde métallique mixte d'ions Ni^{2+} et Fe^{2+} fixée sur une couche d'ions silicates. Une oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} advient pendant le stockage à l'air ambiant, mais ceci ne compromet pas le succès de la synthèse.

La réduction à 700 °C sous H_2 de cette phase phyllosilicate conduit à la formation de nanoparticules bimétalliques Ni-Fe supportées sur silice dont les proportions en métaux peuvent être ajustées au moyen des concentrations en sulfates de nickel et de fer dans le milieu réactionnel initial. Cette température élevée est requise pour que les deux éléments soient réduits et forment un alliage métallique. La microscopie électronique en transmission (MET) et la spectroscopie de fluorescence X associée (EDX) montrent une homogénéité en taille (de 4 à 7 nm) et une homogénéité en composition (écart type de 8%at Fe) pour toutes les compositions étudiées. Des analyses en spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons à haute résolution (HR-EELS) menées sur des particules individuelles révèlent que leurs couches atomiques externes sont enrichies en fer par rapport au cœur (*figure 3*, gauche).

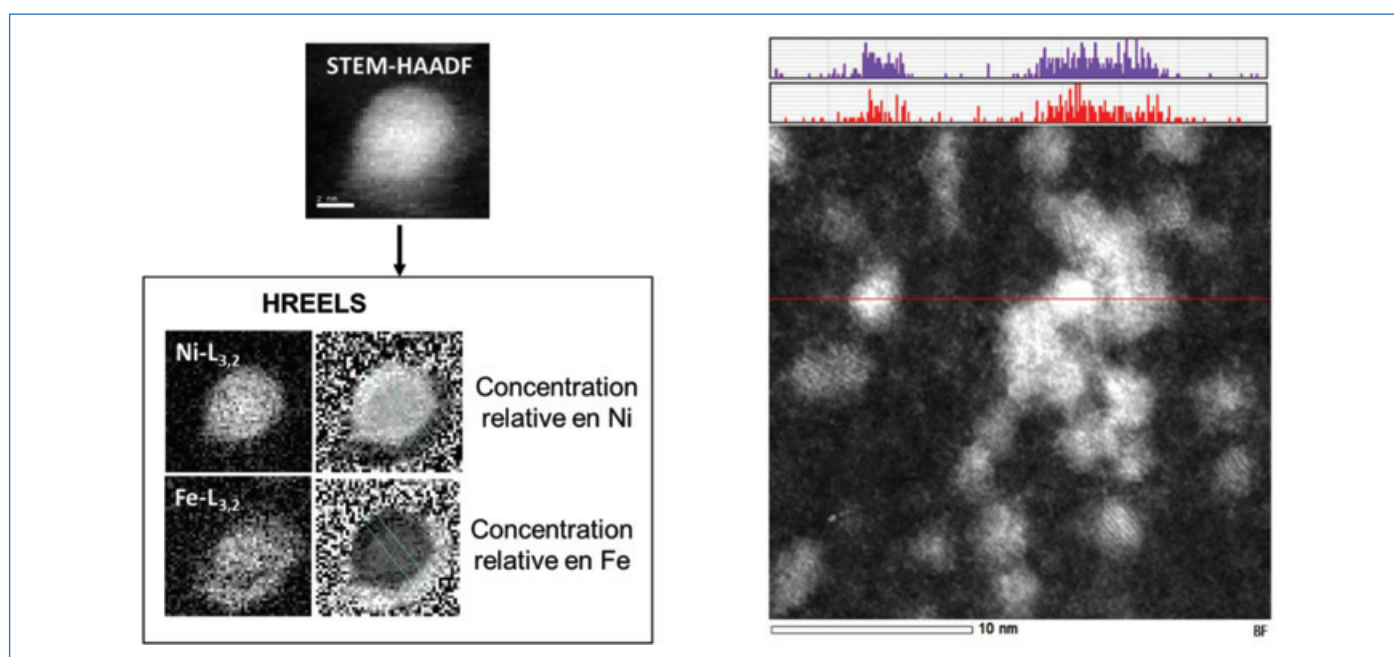


Figure 3 - Deux modes de synthèse, deux ordres chimiques différents. À gauche : mise en évidence par spectroscopie HR-EELS d'une ségrégation partielle des métaux au sein d'une nanoparticule $Ni_{69}Fe_{31}$ synthétisée par DPU. Clichés obtenus par Maya Marinova sur un microscope TITAN Thémis 300, Institut Chevreul, Lille. STEM-HAADF : microscopie électronique en transmission à balayage, en mode champ sombre annulaire aux grands angles. La concentration croît avec la luminosité de l'image. À droite : image ARM de nanoparticules $Fe_{50}Ni_{50}$ synthétisées par voie organométallique, obtenues à partir d'un mélange $Ni(COD)_2$ et $[Fe(NPh_2)_2]_2$; analyse atomique le long de la ligne rouge : le nickel est en rouge, le fer est en violet ; les deux métaux forment un alliage non ségrégué.

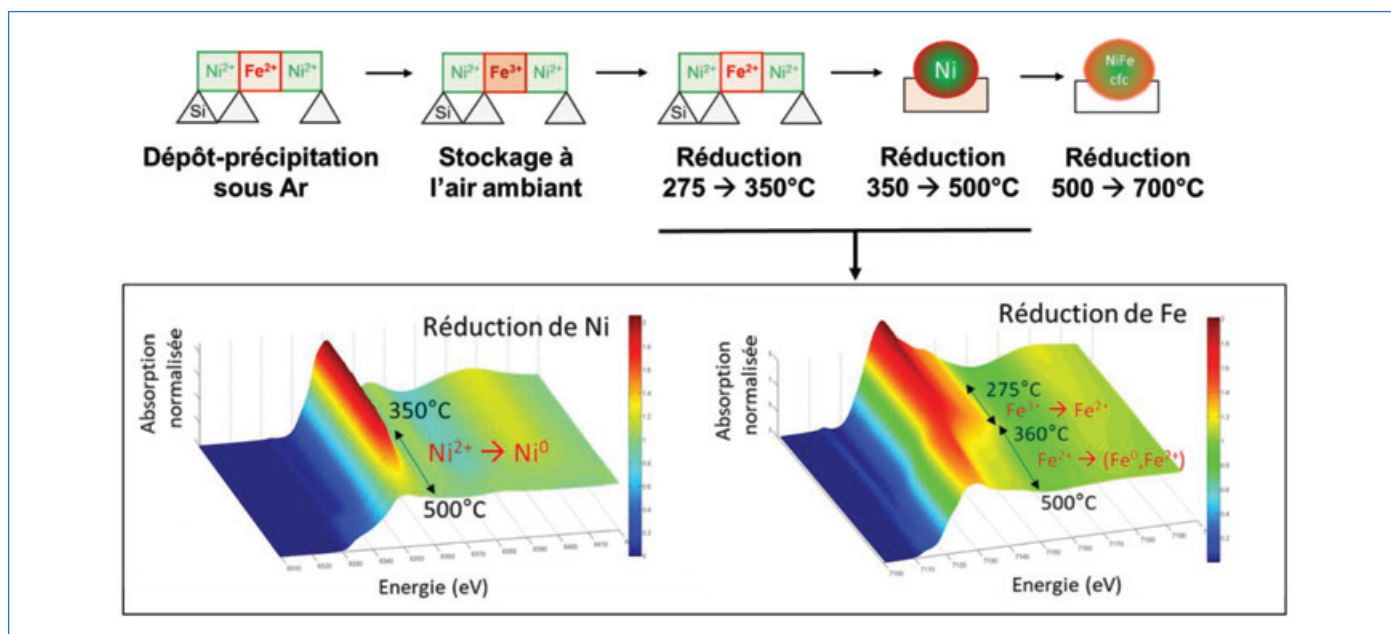


Figure 4 - Évolution du nickel et du fer pendant la préparation d'un catalyseur Ni-Fe par dépôt-précipitation et pendant sa réduction sous H_2 . Mesures de spectroscopie d'absorption X menées simultanément aux seuils K du nickel et du fer, de la température ambiante à 500 °C, sur la ligne ROCK du synchrotron SOLEIL (coll. Valérie Briois et Camille La Fontaine).

L'origine de ce gradient de fer vers la surface est à chercher dans l'évolution du catalyseur au cours de sa réduction. La spectroscopie d'absorption X, aux seuils K du fer et du nickel, et la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe , toutes deux appliquées pendant une rampe de température sous H_2 , montrent que les premiers ions de la phase phyllosilicate qui se réduisent à l'état métallique sont les ions Ni^{2+} , et que c'est l'activation du dihydrogène par les particules de nickel nouvellement formées qui entraîne la réduction des ions fer en atomes métalliques (figure 4). Ceux-ci pénètrent progressivement dans les particules de nickel pour y former l'alliage. Cependant, cette migration n'est pas totale, et il demeure en périphérie une couche riche en fer dont les propriétés magnétiques à 5 K révélées par la spectrométrie Mössbauer diffèrent de celles du cœur allié.

Une seconde solution : la voie organométallique

Les nanoparticules Ni-Fe préparées par DPU présentent bien un ordre chimique défini, mais qui découle de la réduction tardive du fer pendant la rampe de réduction et non de l'intervention du chimiste. La seconde méthode explorée pour la synthèse de nanoparticules Ni-Fe, plus directive, est la voie organométallique [8]. Elle repose sur l'hydrogénation de complexes organométalliques (préférentiellement des complexes oléfiniques dont les ligands une fois hydrogénés sont non coordinants) ou métal-organiques, judicieusement choisis afin de pouvoir opérer la synthèse dans des conditions douces de température ($T_a \leq T \leq 150^\circ C$) et de pression ($\sim 3 \text{ bar } H_2$). Il est alors possible d'accéder à une population homogène de nanoparticules métalliques dont les caractéristiques de taille (généralement entre 1 et 10 nm) et de forme (sphères, disques ou bâtonnets) peuvent être contrôlées par l'ajout de ligands stabilisants spécifiques. Une limitation de cette approche est la forte réactivité tant des complexes précurseurs que des nanoparticules obtenues vis-à-vis de l'air ambiant. Leur manipulation requiert en effet de procéder en atmosphère strictement inerte pour éviter toute réaction secondaire.

La cinétique de décomposition des précurseurs est un paramètre clé dans le contrôle de l'ordre chimique et permet l'accès à des systèmes métastables [9]. Ainsi, la réduction des complexes bis(bis(triméthylsilylamido) fer(II) et tris-allylrhodium(III) conduit à des nanoparticules cœur-coquille comportant un cœur de rhodium et une coquille de fer si le réducteur utilisé est le dihydrogène, car celui-ci réduit très rapidement le complexe de Rh. Dans ces conditions, le rhodium forme des germes à la surface desquels le fer vient croître. L'ordre inverse est obtenu si un amine-borane, réducteur préférentiel du fer, est utilisé [10-11]. Il est à noter que ce dernier ordre chimique est métastable et évolue dans le temps, les atomes de rhodium diffusant peu à peu vers le cœur riche en fer des nanoparticules Fe-Rh.

Par comparaison avec la synthèse de nanoparticules contrôlées de nickel [12-13] et de fer [14-15], les complexes bis-cyclooctadiène nickel(0), $Ni(COD)_2$, et le bis(bis(triméthylsilylamido) fer(II), $[Fe\{N(SiMe_3)_2\}_2]_2$, constituent une combinaison de choix pour l'élaboration de nanoparticules bimétalliques Ni-Fe [16] (figure 5). Le traitement sous 3 bar de dihydrogène à 150 °C d'une solution équimolaire de ces deux complexes peut se faire en présence d'acide stéarique (AS) et d'hexadécylamine (HDA) ($Ni_{50}Fe_{50}$ -AS-HDA), ou uniquement d'hexadécylamine ($Ni_{50}Fe_{50}$ -HDA). La caractérisation structurale de $Ni_{50}Fe_{50}$ -AS-HDA par microscopie électronique en transmission (MET) et diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) révèle la formation de nanoparticules sphériques de petite taille ($d_{moyen} = 2,8 \pm 0,3 \text{ nm}$) avec une distribution en tailles étroite et une structure dite polytétraédrique, inusuelle pour cette composition. Une analyse approfondie par spectroscopies d'absorption X et Mössbauer a permis de conclure quant à une structure ségréguée de type cœur-coquille, avec un cœur riche en nickel, une surface enrichie en fer et un gradient de composition du cœur vers la surface. Les nanoparticules $Ni_{50}Fe_{50}$ -HDA présentent aussi un enrichissement de la surface en fer, mais sont de diamètre moyen plus élevé ($3,8 \pm 0,5 \text{ nm}$) et présentent une structure cubique à faces centrées similaire à celle de l'alliage massif $Ni_{50}Fe_{50}$.

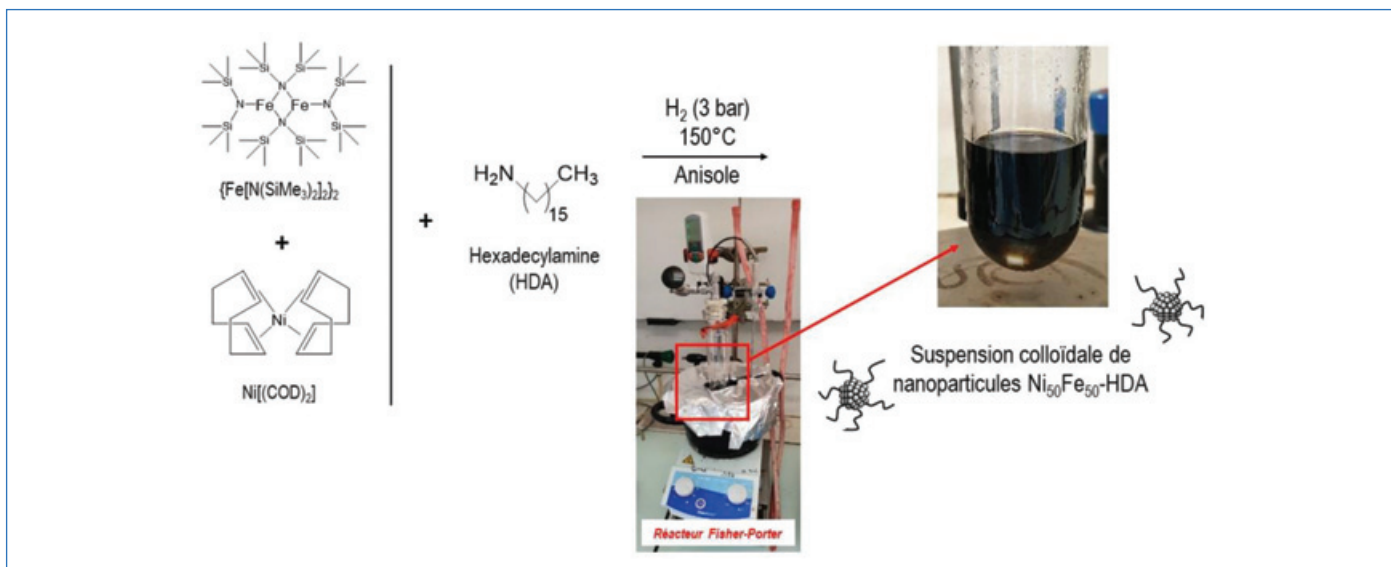


Figure 5 - Synthèse des nanoparticules Ni₅₀Fe₅₀-HDA à partir des précurseurs Ni(COD)₂ et [Fe(N(SiMe₃)₂)₂]₂ et stabilisées par l'hexadécylamine.

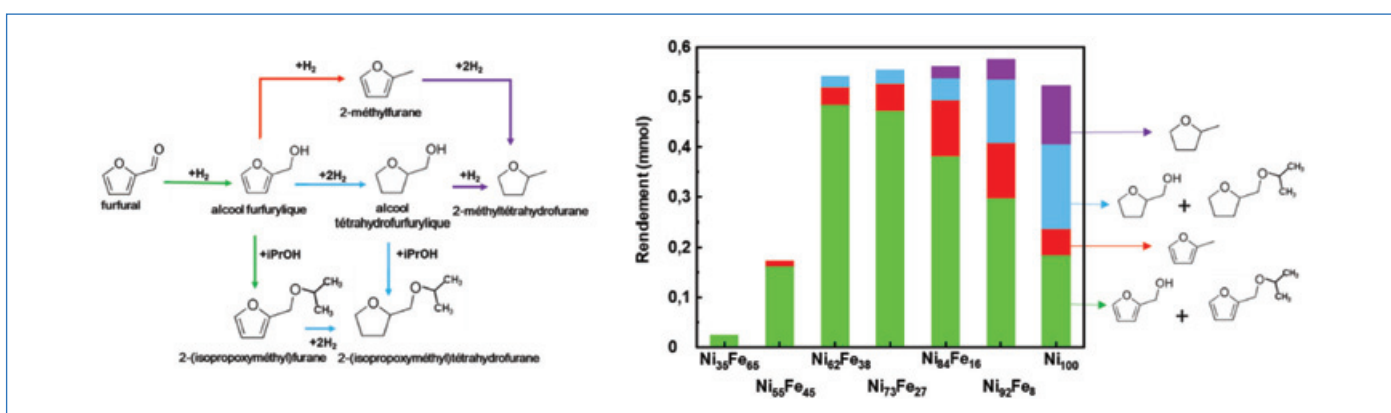


Figure 6 - Performances catalytiques de catalyseurs Ni-Fe/SiO₂ et Ni/SiO₂ préparés par la méthode DPU dans l'hydrogénation du furfural, en fonction de la composition chimique globale des nanoparticules. À gauche : chemins de réaction (schéma adapté de [7]). À droite : produits de réaction détectés par HPLC pour une charge initiale de 0,57 mmol de furfural. Teneur massique des catalyseurs en métaux : 60 %. Solvant : isopropanol ; T : 150 °C ; P_{H₂} : 20 bar ; masse de catalyseur : 10 mg ; temps de réaction : 2 h.

La différence observée peut s'expliquer par la forte coordination du ligand carboxylate AS capable de stabiliser un arrangement métastable. Le fer étant l'élément le plus léger et présentant le plus grand rayon, il est attendu en surface d'un point de vue thermodynamique. Néanmoins, il est fort probable que la décomposition plus rapide du complexe Ni(COD)₂ ait tout d'abord induit la nucléation du nickel suivie du dépôt des atomes de fer.

Cette méthode a ensuite été appliquée à d'autres compositions, Ni₆₇Fe₃₃ ou Ni₁₀Fe₉₀. Si les nanoparticules Ni₆₇Fe₃₃-HDA ($d_{\text{moyen}} = 3,7 \pm 0,7$ nm) sont de structure cubique à faces centrées comme les particules Ni₅₀Fe₅₀-HDA, les nanoparticules très riches en fer, Ni₁₀Fe₉₀, sont beaucoup plus petites ($d_{\text{moyen}} = 1,4 \pm 0,2$ nm) et présentent un arrangement polytétraédrique à l'instar de celui de nanoparticules de fer pur de même taille. Une caractérisation structurale confirme la ségrégation préférentielle du fer en surface pour le système Ni₆₇Fe₃₃-HDA, comme observé pour le système Ni₅₀Fe₅₀-HDA et pour les systèmes préparés par la méthode DPU. En revanche, l'analyse des particules de composition Ni₁₀Fe₉₀ suggère la formation d'un alliage dans lequel le Ni se situe en substitution du Fe dans un environnement polytétraédrique. Il est vraisemblable que la faible proportion de nickel ne permet pas de maintenir un cœur stable 100 % Ni compte tenu de la petite taille des particules.

Enfin, en associant le complexe Ni(COD)₂ avec un autre complexe de fer, le bis(bisphénylamido) fer(II), [Fe(NPh₂)₂]₂, récemment éprouvé pour la synthèse de nanoparticules de fer [17], ce sont des très petites nanoparticules Ni₅₀Fe₅₀ ($d_{\text{moyen}} = 1,3 \pm 0,5$ nm) de type alliage en environnement polytétraédrique qui sont formées. La composition bimétallique de ces nanoparticules, cette fois sans ségrégation des métaux, a été mise en évidence par microscopie électronique en transmission à résolution atomique (ARM) (figure 3, droite). Ceci confirme l'importance du choix du précurseur de fer quant au contrôle de l'ordre chimique des nanoparticules Ni-Fe.

Un impératif pour la catalyse : trouver la bonne composition Ni-Fe

Six catalyseurs Ni-Fe/SiO₂ contenant des particules de composition différentes préparés par la méthode DPU ont été testés dans l'hydrogénation du furfural [18]. La réaction débute par la réduction de la fonction aldéhyde, conduisant à l'alcool furfurylique, qui peut lui-même subir, si le catalyseur est « trop actif », une hydrogénolyse de la fonction alcool (coupure de la liaison C-O), menant au 2-méthylfuran, ou l'hydrogénation du cycle furanique, menant à l'alcool tétrahydrofurfurylique (figure 6, gauche). Ces produits peuvent eux-mêmes être

transformés via de nouvelles réactions d'étherification, d'hydrogénolyse, ou d'hydrogénation du cycle.

Les résultats obtenus à un temps de réaction donné sont présentés sur la *figure 6*, droite. La première tendance observée est que des nanoparticules trop riches en fer sont peu actives. C'est seulement sur le catalyseur de composition globale Ni₆₂Fe₃₈ que le furfural est presque totalement converti. L'alcool furfurylique est alors le produit dominant (vert). À partir de cette composition, l'augmentation de la teneur en nickel favorise la transformation de cet alcool en produits secondaires, d'abord d'hydrogénolyse (rouge), puis d'hydrogénation du cycle (bleu). En comparaison des catalyseurs bimétalliques les plus sélectifs en alcool furfurylique, le catalyseur monométallique au nickel fournit une quantité importante de 2-méthyltétrahydrofurane, issu à la fois de la réaction d'hydrogénolyse et de celle d'hydrogénation du cycle (violet). Les produits résultant d'une hydrogénation du cycle furanique (bleu et violet) sont devenus majoritaires.

Une composition équilibrée entre Ni et Fe est requise dans les nanoparticules pour atteindre le compromis souhaité entre une vitesse d'hydrogénation de la fonction aldéhyde qui ne soit pas trop faible, et une inhibition relative des réactions secondaires. Il est à noter par ailleurs que la composition globale des nanoparticules n'informe qu'imparfaitement sur la composition de leur surface, laquelle est le siège de la réaction catalytique : la surface est certainement enrichie en fer et appauvrie en nickel par rapport à la composition globale. Le dépôt sur silice des nanoparticules Ni-Fe préparées par voie organométallique, par simple imprégnation du support à partir de la suspension colloïdale, a permis d'évaluer leurs performances en hydrogénation du D-xylose (80 °C, 20 bar H₂, eau). Les particules Ni₆₇Fe₃₃ s'avèrent les plus actives, avec une conversion de 94 % en 7 h, une sélectivité en xylitol de 92 % et une bonne stabilité au recyclage. Ces premiers résultats corroborent ceux observés pour les nanoparticules préparées par DPU, montrant la convergence des deux approches de synthèse.

Encore un défi à relever

Les résultats d'ores et déjà obtenus montrent que les catalyseurs Ni-Fe sont de bons candidats pour le remplacement du nickel de Raney dans des applications industrielles en hydrogénation sélective. Les méthodes de synthèse des catalyseurs Ni-Fe présentées ici restent toutefois difficiles à extrapoler à une échelle industrielle pour des raisons de recyclage des sels métalliques non déposés (DPU), de conditions opératoires exigeantes et de disponibilité des réactifs à grande échelle (synthèse organométallique). Elles n'en sont pas moins nécessaires pour comprendre les liens existant entre structure des nanoparticules et réactivité. En effet, les deux voies de synthèse explorées mettent en lumière qu'un domaine de composition globale proche de Ni₇₀Fe₃₀ fournit des catalyseurs Ni-Fe possédant à la fois les propriétés d'activité et de sélectivité optimales pour l'hydrogénation des fonctions polaires de molécules organiques. Cependant, ces propriétés sont liées à la nature chimique de la surface des nanoparticules, dont tout semble montrer qu'hors protocole de synthèse spécifique, elles sont enrichies en fer. La rationalisation des propriétés catalytiques de ces systèmes ne pourra donc être complète qu'une fois relevé un dernier défi fondamental : la quantification des métaux à l'extrême surface des nanoparticules Ni-Fe.

Les auteurs remercient Pierre Lecante (CEMES, Toulouse), Vincent Colliere (LCC, Toulouse), Lorenzo Stievano et Moulay T. Sougrati (ICGM, Montpellier), Camille La Fontaine et Valérie Briois (synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin), Maya Marinova (Fédération Chevreul, Lille) et Achraf Sadier (UCCS, Lille) pour leur contribution à la caractérisation des nanoparticules et à la mesure de leurs performances en catalyse, ainsi que l'ANR (projet Noblfreecat-17-CE07-0022-01), la Région Occitanie (projet Nanocatsucres ALDOCT000355), le fond FEDER Hauts-de-France, le Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing (Toulouse), la Fédération Chevreul (Lille), le synchrotron SOLEIL (ligne ROCK, ANR-10-EQPX-45) et la plateforme REALCAT (Lille, ANR-11-EQPX-0037) pour avoir soutenu et permis la réalisation de ces travaux.

- [1] W.S. Putro, T. Kojima, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, Selective hydrogenation of unsaturated carbonyls by Ni-Fe-based alloy catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, *7*, p. 3637-46.
- [2] D. Shi, R. Wojcieszak, S. Paul, E. Marceau, Ni promotion by Fe: what benefits for catalytic hydrogenation?, *Catalysts*, **2019**, *9*, art. 451.
- [3] M. Matsuyama, K. Ashida, O. Takayasu, T. Takeuchi, Catalytic activities of Ni alloys expressed by surface and bulk compositions, *J. Catal.*, **1986**, *102*, p. 309-315.
- [4] T. Kojima *et al.*, Hydrogenation of propyne verifying the harmony in surface and bulk compositions for Fe-Ni alloy nanoparticles, *Mater. Trans. JIM*, **2017**, *58*, p. 776-781.
- [5] X. Kong *et al.*, Efficient hydrogenation of stearic acid over carbon coated Ni-Fe catalyst, *J. Catal.*, **2018**, *367*, p. 139-149.
- [6] L. Nie *et al.*, Selective conversion of m-cresol to toluene over bimetallic Ni-Fe catalysts, *J. Mol. Catal. A*, **2014**, *388-389*, p. 47-55.
- [7] D. Shi *et al.*, Bimetallic Fe-Ni/SiO₂ catalysts for furfural hydrogenation: identification of the interplay between Fe and Ni during deposition-precipitation and thermal treatments, *Catal. Today*, **2019**, *334*, p. 162-172.
- [8] C. Amiens, D. Ciuculescu-Pradines, K. Philippot, Controlled metal nanostructures: fertile ground for coordination chemists, *Chem. Rev.*, **2016**, *38*, p. 409-432.
- [9] C. Amiens *et al.*, Organometallic approach for the synthesis of nanostructures, *New J. Chem.*, **2013**, *37(11)*, p. 3374-3401.
- [10] D. Ciuculescu *et al.*, One-pot synthesis of core-shell FeRh nanoparticles, *Chem. Mater.*, **2007**, *19(19)*, p. 4624-26.
- [11] N. Atamena *et al.*, Organometallic control at the nanoscale: a new, one-pot method to decorate a magnetic nanoparticle surface with noble metal atoms, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, p. 2453-55.
- [12] N. Cordente *et al.*, Chemisorption on nickel particles of various shapes: influence on magnetism, *J. Appl. Phys.*, **2003**, *94*, p. 6358-66.
- [13] N. Cordente *et al.*, Synthesis and magnetic properties of nickel nanorods, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, p. 565-568.
- [14] L.-M. Lacroix *et al.*, Ultrasmall iron nanoparticles: effect of size reduction on anisotropy and magnetization, *J. Appl. Phys.*, **2008**, *103*, 07D521.
- [15] O. Margeat *et al.*, Ultrafine metallic Fe nanoparticles: synthesis, structure and magnetism, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2010**, *1*, p. 108-118.
- [16] O. Margeat *et al.*, NiFe nanoparticles: a soft magnetic material, *Small*, **2007**, *3(3)*, p. 451-458.
- [17] L. Haim *et al.*, Correlation between surface chemistry and magnetism in iron nanoparticles, *Nanoscale Adv.*, **2021**, *3*, p. 4471-81.
- [18] D. Shi, *Synthèse contrôlée de catalyseurs bimétalliques Fe-Ni/SiO₂ pour l'hydrogénation du furfural: mise en évidence des rôles de Fe et Ni*, Thèse de doctorat, Université de Lille, **2019**; D. Shi *et al.*, Probing the core and surface composition of nanoalloys to rationalize their selectivity: the case of Ni-Fe/SiO₂ catalysts for liquid-phase hydrogenation, *Chem. Catal.*, accepté pour publication.

Eric MARCEAU*, maître de conférences, **Dichao SHI**, doctorant, **Robert WOJCIESZAK**, chargé de recherche, CNRS, Université de Lille, Centrale Lille, Université d'Artois, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS - UMR 8181), Lille.

François ROBERT, doctorant, **Catherine AMIENS**, professeure, et **Karine PHILIPPOT**, directrice de recherche, CNRS, Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), Université de Toulouse III Paul Sabatier, INPT, Toulouse.

*eric.marceau@univ-lille.fr

Le fer en catalyse

catalyse redox

Les hydrogénases, des enzymes à base de fer comme source d'inspiration pour la production d'hydrogène

Résumé Les hydrogénases sont des métalloenzymes qui catalysent l'oxydation et la production d'hydrogène de manière réversible et extrêmement rapide. L'originalité de leurs sites actifs ainsi que la demande, toujours croissante, de nouveaux systèmes catalytiques pouvant remplacer le platine dans les technologies de l'hydrogène, ont conduit les chimistes à développer des catalyseurs bio-inspirés qui présentent l'activité et la stabilité requises pour une intégration technologique. À travers différentes approches, cet article montre comment au cours des dernières années, les chimistes français ont réalisé des avancées spectaculaires dans le domaine, allant d'une meilleure compréhension des enzymes mimées à la mise au point des systèmes catalytiques basés sur les hydrogénases elles-mêmes, ou sur des complexes synthétiques présentant des performances remarquables pour produire ou oxyder l'hydrogène dans l'eau de manière stable.

Mots-clés Fer, hydrogène, métallo-enzymes, chimie bio-inspirée, catalyse, mécanisme.

Abstract Hydrogenases, iron-based enzymes as an inspiration for hydrogen production

Hydrogenases are metalloenzymes that catalyze the oxidation and production of hydrogen reversibly and extremely rapidly. The originality of their active sites, as well as the ever-increasing demand for new catalytic systems that can replace platinum in hydrogen technologies, have led chemists to develop bioinspired catalysts that exhibit the activity and stability required for technological integration. Through different approaches, this article shows how, in the last few years, French chemists have made spectacular advances in the field, encompassing a better understanding of how hydrogenases work, and the development of catalytic systems both based on native enzymes, and on synthetic complexes that show remarkable performances and stability in the production or oxidation of H₂ in water.

Keywords Iron, hydrogen, metalloenzymes, bio-inspired chemistry, catalysis, mechanism.

Les hydrogénases naturelles, une extraordinaire source d'inspiration

Les hydrogénases sont des métalloenzymes présentes dans certains organismes, bactéries ou micro-algues, qui ont la capacité de produire ou d'oxyder l'hydrogène. De façon remarquable, elles catalysent de manière réversible la conversion de protons en hydrogène à un potentiel proche du potentiel thermodynamique ($E^0_{app}(H^+/H_2) = -413$ mV dans l'eau à pH 7, à 25 °C sous 0,1 bar de H₂; équation 1).



Deux grandes classes d'hydrogénases sont connues, qui diffèrent par la nature de leurs sites actifs. Les hydrogénases [NiFe] possèdent un site de production d'H₂ constitué d'un complexe hétérodinucléaire de nickel et de fer, dont les deux ions métalliques sont pontés par des fonctions thiolates issues de cystéines portées par la chaîne polypeptidique. Les hydrogénases [FeFe], quant à elles, renferment un complexe

dinucléaire de fer pour lequel les deux ions Fe sont également connectés par deux fonctions thiolates, mais cette fois portées par un petit ligand totalement inhabituel en biologie, la dithio-méthylamine. Notons qu'une troisième classe d'hydrogénases a été décrite mais, bien que leurs sites mononucléaires de fer consomment H₂ pour l'hydrogénation de substrats, elles ne peuvent pas réduire les protons pour produire H₂.

Les hydrogénases [NiFe] et [FeFe] ont suscité une grande curiosité à la fois de la part des biologistes et des chimistes lorsque leurs structures tridimensionnelles ont été résolues par diffraction des rayons X, notamment via la contribution de l'Institut de Biologie Structurale à Grenoble [1-2]. Outre des clusters fer-soufre permettant un transfert efficace et contrôlé des électrons entre la surface de l'enzyme et le site actif, ces enzymes renferment en effet des clusters organométalliques MFe (M = Ni ou Fe), siège de la catalyse, qui présentent une structure totalement originale en biologie avec la présence de monoxyde de carbone (CO) et de cyanure (CN⁻) comme ligands du fer (figure 1). Ces structures confèrent à ces

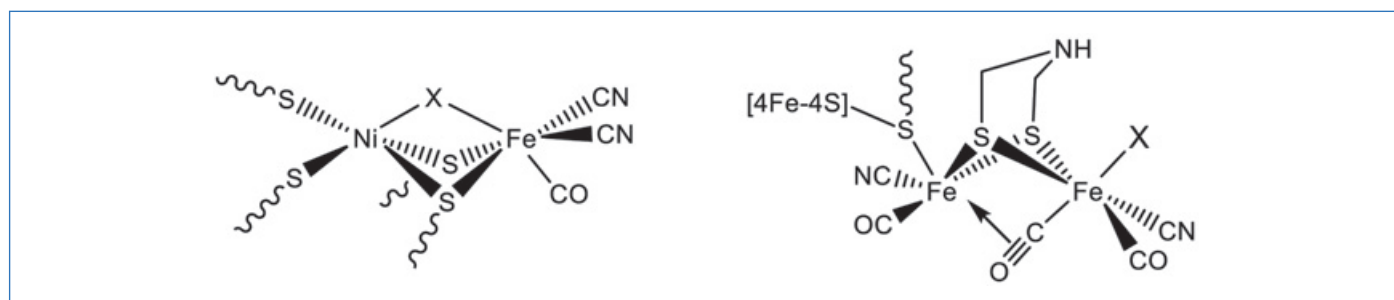


Figure 1 - Représentation schématique de la structure des sites actifs des hydrogénases [NiFe] (X = H⁺, OH⁻...) (à gauche) et des hydrogénases [FeFe] (à droite) (X = H⁺, H₂O...).

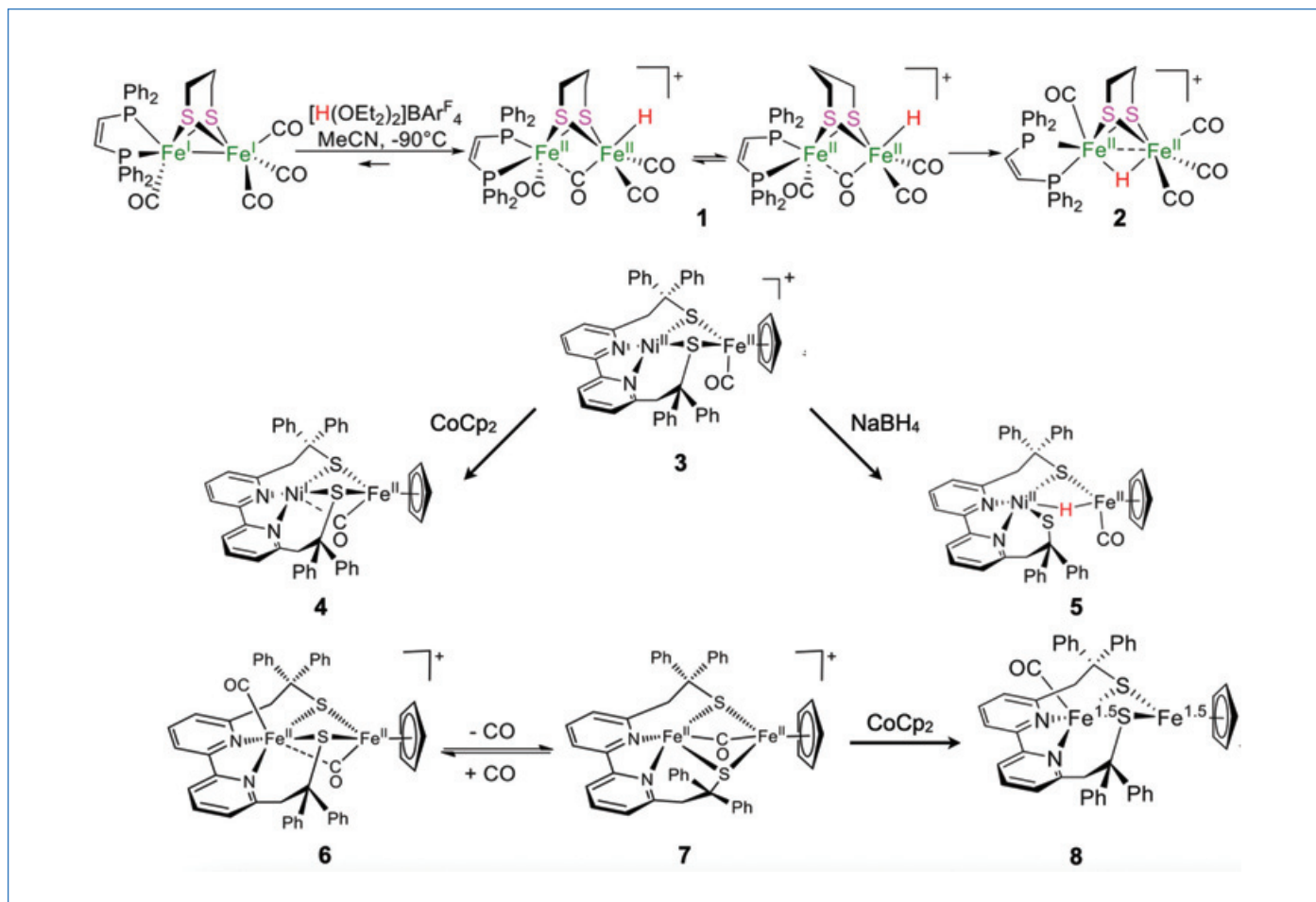


Figure 2 - Représentation schématique des différents complexes et intermédiaires, illustrant notamment la préparation et l'isomérisation entre les formes terminale **1** et pontante **2** d'un hydruure de complexe difer, la préparation à partir des complexes biomimétiques Ni^{II}Fe^{II} **3** et Fe^{II}Fe^{II} **6** et **7** des formes réduites **4** et **8** et de l'hydruure pontant **5**.

systèmes des propriétés électroniques uniques facilitant à la fois les réactions de protonation (déprotonation) des sites métalliques (et de l'hydrogène coordonné). Reproduire l'activité de ces enzymes par des complexes bio-inspirés pour développer des nouveaux catalyseurs de production ou d'oxydation d'H₂ est rapidement apparu comme une stratégie extrêmement séduisante pour les chimistes. Néanmoins, mimer fidèlement la structure des sites actifs ne suffit généralement pas à reproduire l'activité enzymatique, car cette approche ne prend pas en compte l'impact de l'environnement protéique. Ainsi, une approche mécanistique est nécessaire afin de déterminer les paramètres essentiels pour une activité optimale.

Comprendre les mécanismes, une étape essentielle

La réactivité des enzymes met en jeu un ion hydruure H⁻ et un ion H⁺. Un premier défi notable à relever pour les chimistes a été de reproduire, grâce à des complexes synthétiques, les intermédiaires clés du cycle catalytique pour la formation de H⁻, à savoir un complexe portant un ligand hydruure terminal pour les hydrogénases [FeFe], ou un ligand hydruure pontant dans le cas des hydrogénases [NiFe].

Ironiquement, les premiers complexes hydruure isolés à partir de complexes dinucléaires bio-inspirés [FeFe] étaient pontants. Il a fallu attendre 2007 pour qu'un groupe brestois décrive le premier hydruure terminal grâce au design d'un complexe asymétrique, c'est-à-dire pour lequel les deux ions Fe^{II} ont un environnement chimique différent. Cet intermédiaire (figure 2,

complexe **1**) a été généré à basse température (-80 °C) par la réaction du complexe Fe^IFe^I précurseur en présence d'un excès de [(HOEt₂)(BF₄)] (2-3 équiv.) dans le dichlorométhane, et caractérisé par ¹H NMR avec un pic à -4,33 ppm caractéristique d'un noyau d'hydrogène fortement blindé par la liaison avec un atome très électropositif [3]. D'autres complexes hydruure en position terminale ont été décrits par la suite, tous observés à basse température. Or pour chacun d'eux, il a été montré qu'il ne s'agissait pas de l'espèce thermodynamiquement la plus stable et l'augmentation de la température conduit à une isomérisation vers une structure où l'hydruure vient ponter les deux ions ferreux [4] (figure 2, complexe **2**). Dans l'enzyme, en revanche, des interactions entre le site actif et des résidus protéiques de la cavité viennent stabiliser la forme terminale. De même, dans le cas des complexes hydruure de NiFe, les premiers systèmes décrits possédaient un hydruure terminal, très vraisemblablement à cause de leur nature asymétrique. En 2016, nous avons pu caractériser expérimentalement un complexe dans lequel l'hydruure n'est pas terminal, le complexe **5** de la figure 2 (¹H NMR, pic à -6,80 ppm), formé à partir du composé initial Ni^{II}Fe^{II}, complexe **3**, en présence d'un excès de NaBH₄ dans l'acétonitrile [5]. Une étude DFT a permis de proposer que l'hydruure était semi-pontant, déplacé vers l'ion ferreux (Fe-H, 1,54 Å et Ni-H, 1,93 Å) [6]. De plus, le caractère hémilabile d'un des thiolates de **5** a été mis en évidence avec sa décooordination de l'ion Fe^{II}. Notons que cette espèce hydruure est un intermédiaire actif du cycle électrocatalytique pour produire H₂ en milieu organique avec ce système moléculaire [7].

En parallèle du contrôle du mode de stabilisation des hydrures, il est important de pouvoir reproduire la réduction des protons en utilisant les mêmes états redox qu'au sein de l'enzyme, à savoir la protonation de clusters $M^I Fe^II$ avec $M = Ni$ ou Fe . Jusqu'à très récemment, la majorité des complexes bio-inspirés de l'hydrogénase $[FeFe]$ réagissait avec un proton dans des états plus réduits, $Fe^I Fe^I$, voire $Fe^I Fe^0$ [4]. Dans le cas des complexes $NiFe$, la réduction était généralement observée sur l'ion Fe ($Ni^II Fe^I$). L'utilisation d'un ligand dithiolate renfermant un motif bipyridine, unité bien connue en chimie inorganique pour son caractère « redox actif » (ou « non innocent »), nous a conduits à stabiliser deux intermédiaires $\{MFeS_2\}^{3+}$ dont la structure électronique a été totalement élucidée en combinant spectroscopie et théorie (figure 2, $M = Ni$, complexe **4** et $M = Fe$, complexe **8**). La complémentarité de diverses techniques a mis en évidence que c'est l'ion Ni qui est réduit en Ni^I lorsque le complexe **3** initial $Ni^II Fe^II$ réagit avec un équivalent de cobaltocène dans l'acétonitrile : la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) identifie un centre de Ni^I ($S = 1/2$, $g_{\perp} = 2,060$, $g_{\parallel} = 2,168$) et la spectroscopie Mössbauer un centre Fe^II ($\Delta E_Q = 1,79 \text{ mm.s}^{-1}$, $\delta = 0,44 \text{ mm.s}^{-1}$) dans le complexe **4** [5]. La chimie théorique confirme cette attribution et précise que 76 % de la SOMO (« singly occupied molecular orbital ») de **4** est localisée sur l'ion Ni (avec 7 % sur chaque atome d'azote de la bipyridine). En présence d'un acide fort (HBF_4), ce complexe est alors capable de se protoner comme dans l'enzyme.

Lorsque l'ion Ni est remplacé par un ion Fe , l'intermédiaire **8** réduit à un électron a pu être généré à partir du complexe initial **7** [8] (figure 2). Il s'agit d'un complexe à valence mixte de classe intermédiaire II-III selon Robin et Day, c'est-à-dire que la SOMO est délocalisée sur les deux ions Fe ($Fe^{1.5} Fe^{1.5}$) à température ambiante (100 K, $S = 1/2$, $g_{iso} = 2,064$) et se localise sur un Fe ($Fe^I Fe^II$) à basse température (22 K, $S = 1/2$, $g_{\parallel} = 2,262$, $g_{\perp} = 1,947$). Ce type de structure à valence mixte s'identifie également par la présence d'une bande de transfert de charge intervalence dans le proche infrarouge (1 015 nm dans ce cas précis). Ainsi le design particulier de ce complexe a conduit à la stabilisation d'intermédiaires $\{MFeS_2\}^+$ de même charge que les espèces réduites actives présentes dans les hydrogénases.

Jouer avec les enzymes pour les comprendre et les utiliser

Dans le contexte de l'activation et de l'oxydation de l'hydrogène, la nature et le rôle du ligand dithiolate entre les deux

atomes de fer des hydrogénases $[FeFe]$ ont été au cœur de nombreuses discussions. Dès 2001, les cristallographes grenoblois ont émis l'hypothèse de la présence d'une base pendante de type amine au niveau central du petit ligand pontant présent dans la structure [9]. Or, la résolution des techniques cristallographiques ne permet pas de différencier entre des motifs $-CH_2-$, $-NH-$ ou $-O-$ au niveau de ce motif central. Si des études ENDOR (la spectroscopie ENDOR couple les techniques RMN et RPE) ont appuyé l'hypothèse d'un motif $-NH-$, ce sont encore des chimistes grenoblois au sein d'un consortium international qui, en 2013, ont définitivement confirmé que ce ligand était la dithioéthylamine, et que sa présence était essentielle pour une activité de l'enzyme, en favorisant la coupure hétérolytique de la liaison H-H [10]. En effet, ils ont reconstitué le site actif de l'enzyme, non pas en utilisant la machinerie de biosynthèse naturelle, mais en faisant réagir une enzyme dépourvue de son site actif (apo-HydA1) avec des complexes organométalliques $FeFe$ bio-inspirés renfermant trois ponts différents, $^-S(CH_2)X(CH_2)S^-$, $X = CH_2, O, NH$ (figure 3), préalablement installés dans la protéine de transfert HydF (qui s'est par la suite révélée accessoire à une activation complète). Seul le complexe avec l'amine en motif central a permis d'obtenir une enzyme active. Cette méthode est d'ailleurs actuellement utilisée par de nombreux groupes dans le monde entier pour préparer en grandes quantités des hydrogénases hétérologues actives.

Néanmoins, l'inactivation des hydrogénases en présence d' O_2 reste un défi majeur à relever pour leur utilisation dans des dispositifs technologiques. Une équipe marseillaise en collaboration avec des partenaires allemands a montré comment l'immobilisation d'une hydrogénase $[FeFe]$ au sein d'un hydrogel modifié par des motifs de type 2,2'-viologène permettait à la fois de conserver les propriétés de catalyse réversible bidirectionnelle de l'enzyme, c'est-à-dire sa capacité de produire et d'oxyder H_2 et de tolérer la présence d'oxygène. En effet les motifs viologènes, réduits à un électron en présence d' H_2 , réagissent rapidement avec l'oxygène, protégeant ainsi les enzymes incorporées dans le film. La conception de films bioélectrocatalytiques représente donc une solution prometteuse pour la conception de dispositifs [11]. Alternativement, une autre équipe marseillaise exploite les propriétés intrinsèques de tolérance à l'oxygène de l'hydrogénase $[NiFe]$ thermostable d'*Aquifex aeolicus* pour développer des biopiles H_2/O_2 stables dans le temps, dont les performances sont constamment améliorées grâce à un meilleur contrôle des interfaces entre enzyme et électrode [12].

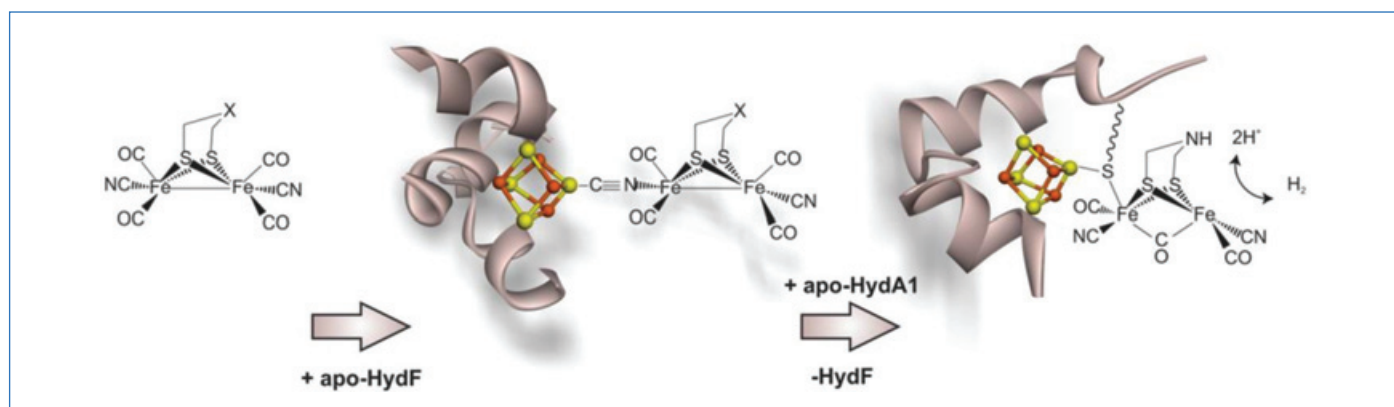


Figure 3 - Représentation schématique de la reconstitution du site actif de l'hydrogénase $[FeFe]$ à partir de complexes organométalliques synthétiques avec trois ponts différents : $>S(CH_2)X(CH_2)S<$, $X = CH_2, O, NH$. Seul le complexe avec un motif NH permet d'obtenir une enzyme hydrogénase active.

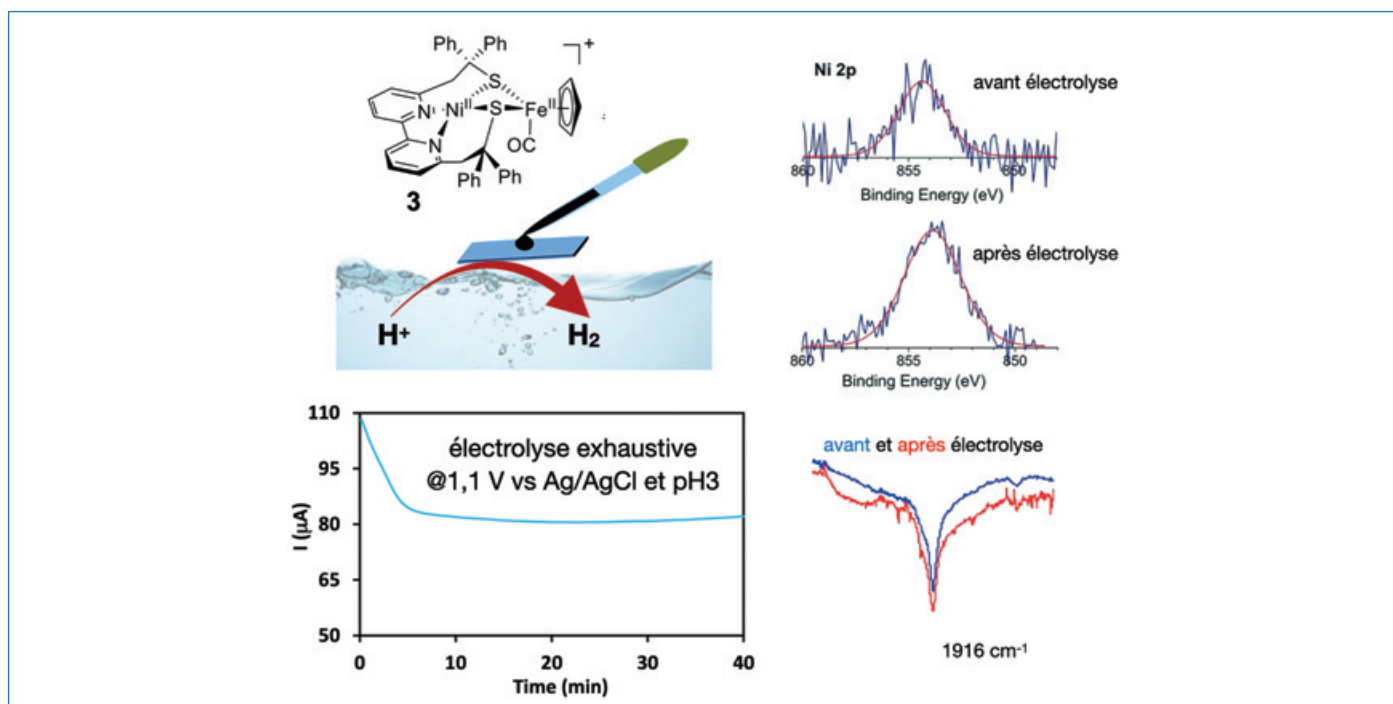


Figure 4 - Représentation schématique de l'électrode de graphite modifiée avec le complexe NiFe bio-inspiré **3** (en haut à gauche) capable de produire H₂ dans l'eau comme l'indique la courbe de courant en fonction du temps au cours de l'électrolyse (en bas à gauche) avec une stabilité du courant sur 30 min après une phase initiale d'activation. Les spectres XPS (en haut à droite) enregistrés avant et après électrolyse montrent que la structure électronique des ions Ni²⁺ au sein du catalyseur n'est pas modifiée au cours de l'expérience. Les spectres ATR-FTIR (en bas à droite) montrent que le signal dû à la vibration de la liaison C-O du ligand carbonyle porté par le fer n'est pas affecté, attestant là encore la stabilité du catalyseur.

Immobiliser les catalyseurs moléculaires, une stratégie gagnante

L'approche bio-inspirée pour la production électro-assistée d'H₂ souffre d'autres limitations. L'activité des catalyseurs est décrite couramment en milieu organique et un manque de stabilité est souvent observé. Pour pallier ces deux problèmes, l'immobilisation des complexes à la surface d'une électrode représente une option attrayante [13]. En collaboration avec une équipe indienne, nous avons ainsi physisorbé le complexe **3** de Ni^{II}Fe^{II}, qui présentait les meilleures activités en milieu organique pour la production d'H₂, à la surface d'une électrode de graphite. L'électrode modifiée obtenue présente non seulement une réactivité remarquable en solution aqueuse acide, mais également une stabilité exceptionnelle. En effet, plus de 7 millions de cycles catalytiques ont été réalisés en 10 heures ! Le volume d'hydrogène produit a été quantifié à la suite d'une électrolyse réalisée à un potentiel de -0,85 V vs SHE dans une solution de phosphate tamponnée à pH 3. La caractérisation de l'électrode modifiée avant et après l'électrolyse par spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier en réflectance totale atténuée (ATR-FTIR) et spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) a révélé que le complexe NiFe adsorbé **3** ne présentait aucune trace de détérioration [14] (figure 4). Notons que l'étude des propriétés redox de cette électrode modifiée a également mis en évidence que l'intermédiaire **4** Ni^IFe^{II}, caractérisé en milieu organique, se formait au cours du cycle catalytique et réagissait avec les protons de l'eau, reproduisant ainsi les deux premières étapes du cycle catalytique des hydrogénases [NiFe].

Dans le cas des hydrogénases [FeFe], nous avons mis en évidence qu'il était possible de stabiliser à la surface d'une électrode des complexes qu'il n'était pas possible d'étudier en solution. En effet, le catalyseur **7** précédemment étudié en

milieu organique s'est révélé être instable une fois physisorbé à la surface d'une électrode de graphite au cours de la catalyse en milieu aqueux acide. En revanche, un dérivé possédant un second ligand CO, le complexe **6**, instable en solution, a montré une stabilité et une activité remarquable au cours de la catalyse une fois immobilisé à une surface de graphite : pas loin de cinq millions de cycles catalytiques ont été réalisés en 9 heures d'électrolyse à -0,80 V vs SHE dans une solution de phosphate tamponnée à pH 4. Nous avons, là aussi, vérifié par analyse XPS et ATR-FTIR l'intégrité du système à la fin de la catalyse, notamment via la persistance du signal des deux ligands CO au sein du complexe **6** adsorbé. Ce complexe est ainsi un des rares modèles des hydrogénases [FeFe] qui possède un ligand CO semi-pontant entre les deux ions Fe et se révèle actif vis-à-vis des protons dans un état {Fe₂S₂}³⁺ correspondant à des degrés d'oxydation identiques à ceux de l'enzyme. Cet exemple illustre parfaitement comment l'immobilisation de complexes peut stabiliser des structures via des interactions spécifiques avec la surface, donnant accès à de nouvelles réactivités.

Quand les matériaux naturels miment les enzymes

Certains minéraux ont des structures très proches de celles des sites actifs complexes de certaines métalloenzymes. On pense même que les sites actifs actuels pourraient dériver de ces structures minérales que les systèmes naturels auraient capturées puis optimisées au cours de l'évolution. La structure du minéral naturel de pentlandite (Fe_{4,5}Ni_{4,5}S₈) reproduit parfaitement le cœur {NiFeS₂} présent dans les hydrogénases [NiFe] (figure 5). Ainsi, une équipe allemande a montré que l'on pouvait directement l'utiliser comme un matériau d'électrode « rocheux » pour produire de l'hydrogène en conditions aqueuses [15]. Les performances de ce matériau sont exceptionnelles avec un courant catalytique de 10 mA.cm⁻² à une

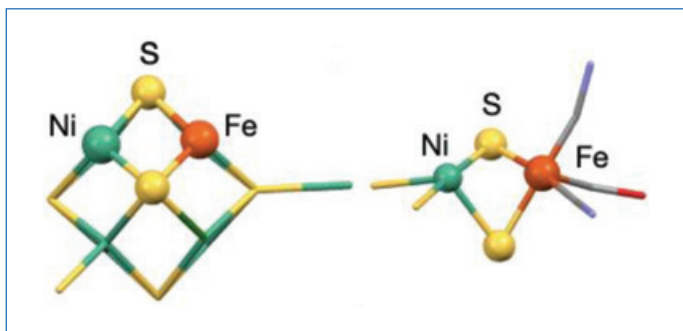


Figure 5 - Représentation schématique de la structure de la pendlandite (à gauche, tous les sites métalliques sont à occupation statistique égale à Ni ou Fe) et du site actif de l'hydrogénase [NiFe] (à droite) mettant en évidence les homologies structurales au niveau du cœur [NiS₂Fe].

surtension de seulement 280 mV et une stabilité établie sur 170 heures. Des matériaux à structure pendlandite, encore plus actifs, ont aussi été brevetés par cette même équipe en 2019 (demande WO2020169806A1).

Vers d'autres catalyses

La pendlandite présente également des analogies structurales avec le site actif de la CO déshydrogénase, enzyme capable de catalyser la réduction du CO₂ en CO de manière réversible, et s'est révélée active pour catalyser la réduction du CO₂ de manière sélective en monoxyde de carbone [16]. Dans le même contexte, nous avons testé l'électrode de graphite modifiée avec le complexe NiFe **3** (figure 4) en présence de CO₂. De manière assez surprenante, ce complexe immobilisé n'a pas seulement été capable de réduire le CO₂ mais de le réduire de manière sélective en produisant du méthane comme seul produit carboné. La limitation actuelle de ce système, initialement conçu pour catalyser la production d'H₂, est la compétition entre la réduction des protons et celle du CO₂ (en conditions optimales, en solution aqueuse tamponnée, le rendement faradique est de 12 % pour la production de méthane contre 66 % pour la production d'hydrogène) [17]. Des études mécanistiques, combinant expériences et théorie, sont actuellement nécessaires pour comprendre pourquoi ce système bio-inspiré est capable de réduire le CO₂ jusqu'au méthane, mais également pour trouver des pistes pour améliorer la sélectivité de la réaction.

Les hydrogénases, une source intarissable d'inspiration

L'hydrogène vert est plus que jamais au cœur de la stratégie énergétique nationale, à la fois comme vecteur énergétique et comme molécule clef de la décarbonation de l'industrie. Sa production par électrolyse (ou photo-électrolyse) et son utilisation dans les piles à combustible va rapidement nécessiter des catalyseurs efficaces, stables mais aussi utilisables à grande échelle, et donc ne renfermant que des métaux abondants, comme le fer et le nickel. Dans ce contexte, les métalloenzymes en général, et les hydrogénases en particulier, restent aujourd'hui encore une source intarissable d'inspiration pour l'élaboration de tels catalyseurs innovants et durables, qui sont aujourd'hui, pour certains, brevetés et développés avec des partenaires industriels comme Toyota Motor Europe [18]. Nous espérons avoir pu montrer que les équipes de recherche françaises, structurées au niveau national au sein du groupe thématique de chimie bio-inorganique

de la division Chimie de coordination de la SCF et du GIS FrenchBIC, ainsi que de manière locale via des projets Labex comme Arcane à Grenoble, sont depuis longtemps mobilisées et en pointe dans ce domaine.

- [1] A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E.C. Hatchikian, M.Frey *et al.*, Crystal structure of the nickel-iron hydrogenase from *Desulfovibrio gigas*, *Nature*, **1995**, 373, p. 580-587.
- [2] Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, C.E. Hatchikian, J.C. Fontecilla-Camps, *Desulfovibrio desulfuricans* iron hydrogenase: the structure shows unusual coordination to an active site Fe binuclear center, *Structure*, **1999**, 7, p. 13-23.
- [3] S. Ezzaher, J.-F. Capon, F. Gloaguen, F.Y. Pétilion, P. Schollhammer *et al.*, Evidence for the formation of terminal hydrides by protonation of an asymmetric iron hydrogenase active site mimic, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, p. 3426-28.
- [4] T.B. Rauchfuss, Diiron azadithiolates as models for the [FeFe]-hydrogenase active site and paradigm for the role of the second coordination sphere, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, p. 2107-16.
- [5] D. Brazzolotto, M. Gennari, N. Queyriaux, T.R. Simmons, J. Pécaut *et al.*, Nickel-centred proton reduction catalysis in a model of [NiFe] hydrogenase, *Nat. Chem.*, **2016**, 8, p. 1054-60.
- [6] H. Tang, M.B. Hall, Biomimetics of [NiFe]-hydrogenase: nickel- or iron-centered proton reduction catalysis?, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, p. 18065-070.
- [7] D. Brazzolotto, La nature fait bien les choses : quand la chimie s'en inspire... , *L'Act. Chim.*, **2018**, 432, p.41-44.
- [8] L. Wang, M. Gennari, A. Barrozo, J. Fize, C. Philouze *et al.*, Role of the metal ion in bio-inspired hydrogenase models: investigation of a homodinuclear FeFe complex vs its heterodinuclear NiFe analogue, *ACS Catal.*, **2020**, 10, p. 177-186.
- [9] Y. Nicolet, A.L. de Lacey, X. Vernède, V.M. Fernandez, E.C. Hatchikian *et al.*, Crystallographic and FTIR spectroscopic evidence of changes in Fe coordination upon reduction of the active site of the Fe-only hydrogenase from *Desulfovibrio desulfuricans*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, p. 1596-1601.
- [10] G. Berggren, A. Adamska, C. Lambert, T.R. Simmons, J. Esselborn *et al.*, Biomimetic assembly and activation of [FeFe]-hydrogenases, *Nature*, **2013**, 499, p. 66-69.
- [11] S. Hardt, S. Stapf, D.T. Filmon, J.A. Birrell, O. Rüdiger *et al.*, Reversible H₂ oxidation and evolution by hydrogenase embedded in a redox polymer film, *Nature Catal.*, **2021**, 4, p. 251-258.
- [12] E. Lojou, Les extrémozymes en électrocatalyse, *L'Act. Chim.*, **2021**, 463, p. 23-28.
- [13] A. Le Goff, Des enzymes aux catalyseurs bio-inspirés pour les piles à combustible sans métaux nobles, *L'Act. Chim.*, **2018**, 433, p. 17-22.
- [14] M.E. Ahmed, S. Chattopadhyay, L.K. Wang, D. Brazzolotto, D. Pramanik *et al.*, Hydrogen evolution from aqueous solutions mediated by a heterogenized NiFe-hydrogenase model: low pH enables catalysis through an enzyme-relevant mechanism, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, p. 16001-004.
- [15] B. Konkena, K. Junge Puring, I. Sinev, S. Piontek, O. Khavryuchenko *et al.*, Pentlandite rocks as sustainable and stable efficient electrocatalysts for hydrogen generation, *Nature Commun.*, **2016**, 7, 12269.
- [16] S. Piontek, K. Junge Puring, D. Siegmund, M. Smialkowski, I. Sinev *et al.*, Bio-inspired design: bulk iron-nickel sulfide allows for efficient solvent-dependent CO₂ reduction, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, p. 1075-81.
- [17] M.E. Ahmed, S. Adam, D. Saha, J. Fize, V. Artero *et al.*, Repurposing a bio-inspired NiFe hydrogenase model for CO₂ reduction with selective production of methane as the unique C-based product, *ACS Energy Lett.*, **2020**, 5, p. 3837-42.
- [18] A. Morozan, H. Johnson, C. Roiron, G. Genay, D. Aldakov *et al.*, Nonprecious bimetallic iron-molybdenum sulfide electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in proton exchange membrane electrolyzers, *ACS Catal.*, **2020**, 10, p. 14336-348.

Vincent ARTERO,

Directeur de recherche au CEA, directeur du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, Université Grenoble Alpes, CNRS, CEA, IRIG.

Carole DUBOC,

Directrice de recherche, Université Grenoble Alpes, CNRS, Département de Chimie moléculaire, responsable du projet Arcane de l'EUR CBH pour le développement d'une chimie biomotivée à Grenoble.

* vincent.artero@cea.fr ; carole.duboc@univ-grenoble-alpes.fr

Les matériaux carbonés Fe-N-C dopés au fer pour l'électrocatalyse

Résumé Les piles à combustible convertissent directement l'énergie chimique en énergie électrique. Cependant, les catalyseurs actuels à base de métaux précieux et rares induisent un coût élevé et menacent la pérennité de cette technologie. Cet article présente les avancées et défis restant pour remplacer le platine par des catalyseurs bio-inspirés à base de fer, azote et carbone (Fe-N-C). De leur synthèse à leur intégration dans les dispositifs, en passant par l'identification des sites catalytiques à un atome de fer, cet article se concentre sur une application des Fe-N-C en piles à combustible à membrane conductrice de protons et aborde également celles à membrane conductrice d'anions, une technologie émergente et prometteuse.

Mots-clés Fer, piles à combustible, électrocatalyse, réduction de l'oxygène, membrane échangeuse de protons, membrane échangeuse d'anions.

Abstract Iron-doped carbonaceous Fe-N-C materials for electrocatalysis

Fuel cells directly convert chemical energy into electrical energy. However, the current catalysts are based on precious and rare metals, leading to a high cost and also threatening the sustainability of this technology. This article presents advances and remaining challenges towards the replacement of platinum with bio-inspired catalysts based on iron, nitrogen and carbon (Fe-N-C). From their synthesis to their integration in devices, via the identification of catalytic sites based on single iron atom, this article focuses on the implementation of Fe-N-C in proton exchange membrane fuel cells, and presents also the emerging and promising anion exchange membrane fuel cell technology.

Keywords Iron, fuel cells, electrocatalysis, oxygen reduction, iron, proton exchange membrane, anion exchange membrane.

L'électrocatalyse et les piles à combustible

L'électrocatalyse consiste à accélérer une réaction électrochimique via un catalyseur qui n'est pas consommé par la réaction. Dans le contexte actuel de décarbonation de la production et de la conversion de l'énergie, l'électrocatalyse joue un rôle essentiel dans les deux technologies clés que sont les électrolyseurs et les piles à combustible (PAC). L'électrolyse de l'eau permet de stocker l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique, le dihydrogène. Cet hydrogène « vert » peut alors être reconverti en énergie électrique à la demande dans une PAC [1]. Le terme PAC prête à confusion car leur principe n'est pas la combustion directe d' H_2 avec O_2 , mais sa séparation en deux demi-réactions électrochimiques : l'électro-oxydation d' H_2 à l'anode, et l'électroréduction du dioxygène (provenant de l'air) à la cathode. Pour les applications automobiles en particulier, deux PAC sont prometteuses, basées sur une membrane polymère de type PEM (« proton exchange membrane ») fonctionnant en milieu acide, ou de type AEM (« anion exchange membrane »), fonctionnant

à pH plus élevé (figure 1). Cependant, ces PAC nécessitent aujourd'hui des catalyseurs de platine à l'anode et à la cathode. Le platine est un métal rare, dont les gisements sont principalement situés en Afrique du Sud. De plus, l'extraction et le traitement du minerai de platine sont énergivores. Même si le platine peut être recyclé et que la R&D progresse encore sur de tels catalyseurs, la catalyse par des métaux plus abondants sera nécessaire pour un déploiement à grande échelle. Cet article résume la recherche en cours sur les matériaux fer-azote-carbone (Fe-N-C) pour catalyser la réaction de réduction du dioxygène (RRO) à la cathode des PAC-PEM et PAC-AEM.

Découverte des catalyseurs Fe-N-C

Les catalyseurs Fe-N-C diffèrent des autres catalyseurs hétérogènes à base de fer connus jusqu'à présent, car ils contiennent du fer dispersé atome par atome dans une matrice carbonée. Ces matériaux font partie de la famille récente des catalyseurs hétérogènes dénommés « single-atom-catalysts » (SAC) [2].

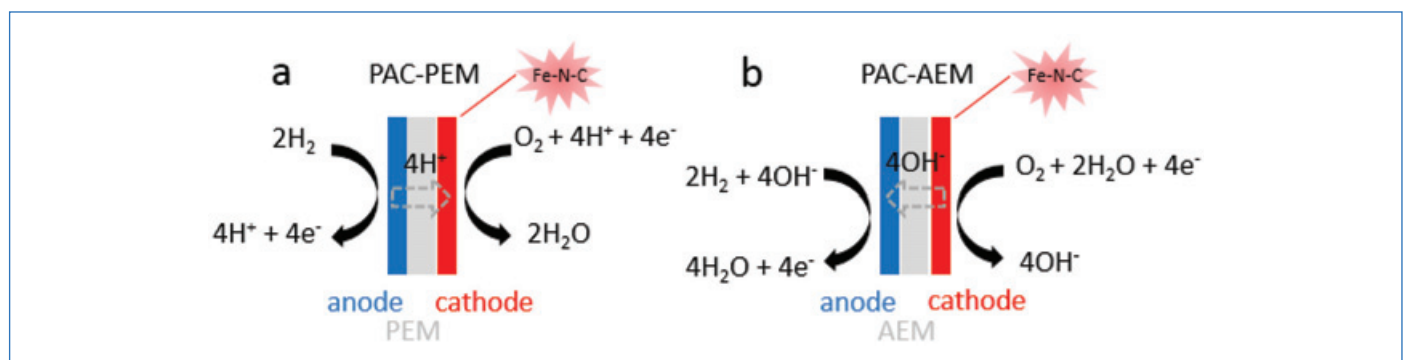


Figure 1 - Principe de fonctionnement des PAC à membrane a) PEM et b) AEM.

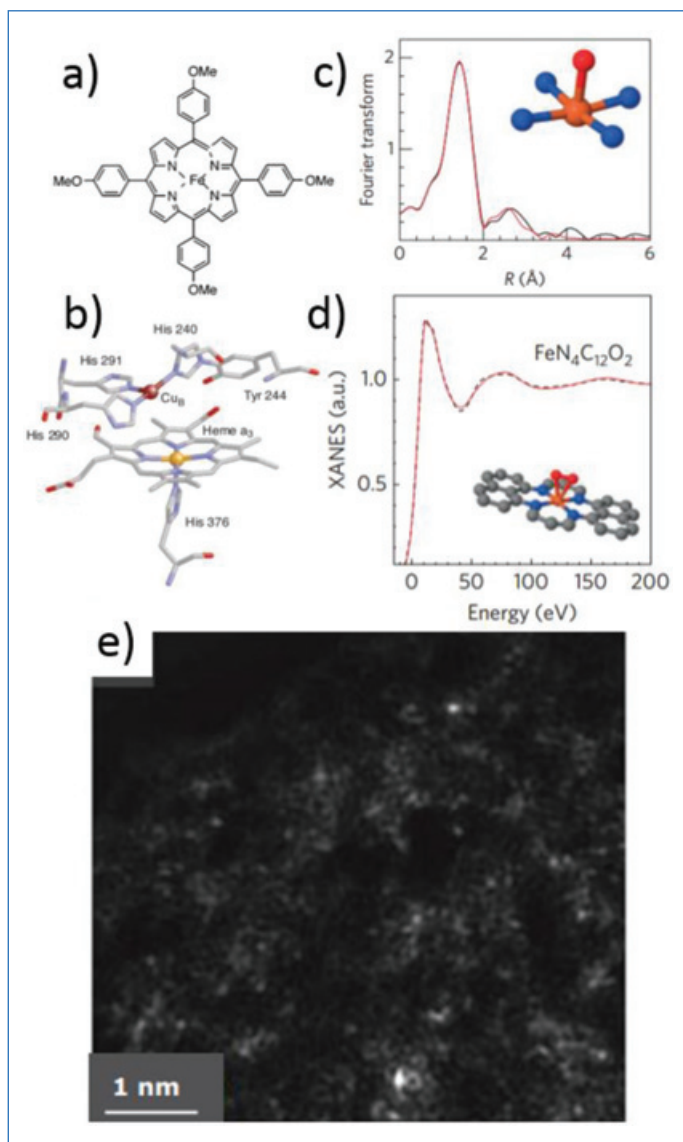


Figure 2 - a) Structure de la chloro-tétraméthoxy-phénylporphyrine de fer(III). b) Structure du site actif de la cytochrome c oxydase. c) Spectre EXAFS expérimental (courbe noire) pour un catalyseur Fe-N-C exempt de particules de fer et spectre EXAFS calculé (courbe rouge) pour la structure O-Fe-N₄ optimisée. d) Spectre XANES expérimental (courbe noire) du même catalyseur et spectre XANES calculé (courbe rouge) pour la structure optimisée montrée. e) Image de microscopie électronique HAADF-STEM pour un catalyseur Fe-N-C à structure carbonée peu ordonnée. Les atomes de fer correspondent aux points brillants. Sur b-d, les atomes d'azote sont représentés en bleu, ceux de carbone en gris, l'oxygène en rouge et le fer en orange. b) Reproduit de [9] (© 2003, National Academy of Sciences, USA) ; c-d) de [7] (© 2015, Nature Publishing Group).

L'histoire des Fe-N-C a commencé avec la découverte par Jasinski en 1964 de l'activité électrocatalytique pour la RRO de phtalocyanines et porphyrines de fer adsorbées sur des supports carbonés conducteurs [3], et dans lesquelles le cation fer est coordiné par quatre atomes d'azote (Fe-N₄) (figure 2a). Ces catalyseurs moléculaires étaient inspirés de la coordination du fer existant dans les enzymes catalysant la RRO dans le monde du vivant (figure 2b). Leur activité et stabilité sont cependant restées limitées, du fait de la faible interaction entre les centres Fe-N₄ adsorbés et le support conducteur. Certains groupes de recherche appliquèrent alors des traitements thermiques aux macrocycles de fer supportés sur carbone pour augmenter leurs performances. En 1989, la première synthèse de catalyseur Fe-N-C par pyrolyse de sources séparées de carbone, azote et fer démontra qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une coordination Fe-N₄ préexistant à la

pyrolyse afin d'obtenir un catalyseur actif [4]. Cette publication marqua un tournant pour la synthèse de tels catalyseurs, la plupart des groupes adoptant depuis cette approche générique pour préparer des catalyseurs Fe-N-C à partir de simple sel de fer, de précurseur d'azote et d'un composé riche en carbone. La nature des sites actifs formés lors de la pyrolyse (≥ 700 °C) restait cependant un mystère, les hypothèses principales allant de groupements azotés particuliers jusqu'à des particules de fer métallique ou de carbure de fer enrobées dans une fine couche de carbone graphitique.

Identification de la nature des sites catalytiques formés par pyrolyse

En étudiant la nature des sites de fer par la technique TOF-SIMS (« time-of-flight secondary-ion mass spectroscopy ») en 2000-2002, le groupe du professeur Dodelet démontra que l'intensité du signal des cations FeN₂C_y⁺ semblait être liée à l'activité RRO [5]. Une structure FeN₂ fut proposée pour le site actif, mais les auteurs clarifièrent que cette structure déterminée par TOF-SIMS, une méthode destructrice, était incomplète. La spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe fut utilisée régulièrement par le groupe du professeur Bogdanoff en 2000-2010 pour étudier des catalyseurs Fe-N-C obtenus par pyrolyse de porphyrines de fer [6]. La présence récurrente de signaux doublets quadrupolaires ayant des paramètres spectroscopiques semblables à ceux observés dans les spectres Mössbauer de certains macrocycles de fer à structure Fe-N₄ suggérait la présence de sites semblables, même après pyrolyse. Cependant, ces assignations restaient empiriques. La spectroscopie d'absorption X (SAX) s'est révélée indispensable pour la détermination structurale des sites atomiques de fer. La synthèse en 2015 de catalyseurs Fe-N-C actifs tout en étant exempts de particules de fer permit de valider définitivement le modèle Fe-N₄ par analyse de leur signature spectroscopique EXAFS (« extended X-ray absorption fine structure ») (figure 2c), avec une structure de type Fe-N₄-C₁₂ obtenue par analyse détaillée du signal XANES (« X-ray absorption near edge structure ») (figure 2d) [7]. Par ailleurs, les progrès en microscopie électronique permirent en 2018 de confirmer par l'image l'existence de sites atomiques de fer [8] (figure 2e).

Récemment, la SAX a permis d'aller encore plus loin, en étudiant les matériaux Fe-N-C en mode *operando* (en conditions de réaction) [10]. Grâce à des dispositifs électrochimiques conçus à cette fin, il est possible de suivre par SAX l'évolution de l'état d'oxydation des cations de fer ainsi que d'éventuels changements structurels des sites actifs, en fonction du potentiel électrochimique et/ou du temps. De telles études ont montré, entre autres, que le fer change réversiblement d'état d'oxydation de +III à +II lorsqu'on abaisse le potentiel électrochimique et que ce changement est lié au démarrage de l'électrocatalyse de la RRO. La SAX a également permis de suivre le mécanisme de formation des sites actifs lors de la pyrolyse [11]. Ces mesures ont démontré que les sites Fe-N₄ sont bien formés lors de la pyrolyse et ce, trente ans après la première synthèse d'un matériau Fe-N-C actif à partir de sources séparées de ces éléments.

Performance des catalyseurs Fe-N-C pour l'électrocatalyse de la RRO

La recherche sur les Fe-N-C prit véritablement de l'ampleur après une publication de 2009, rapportant une multiplication

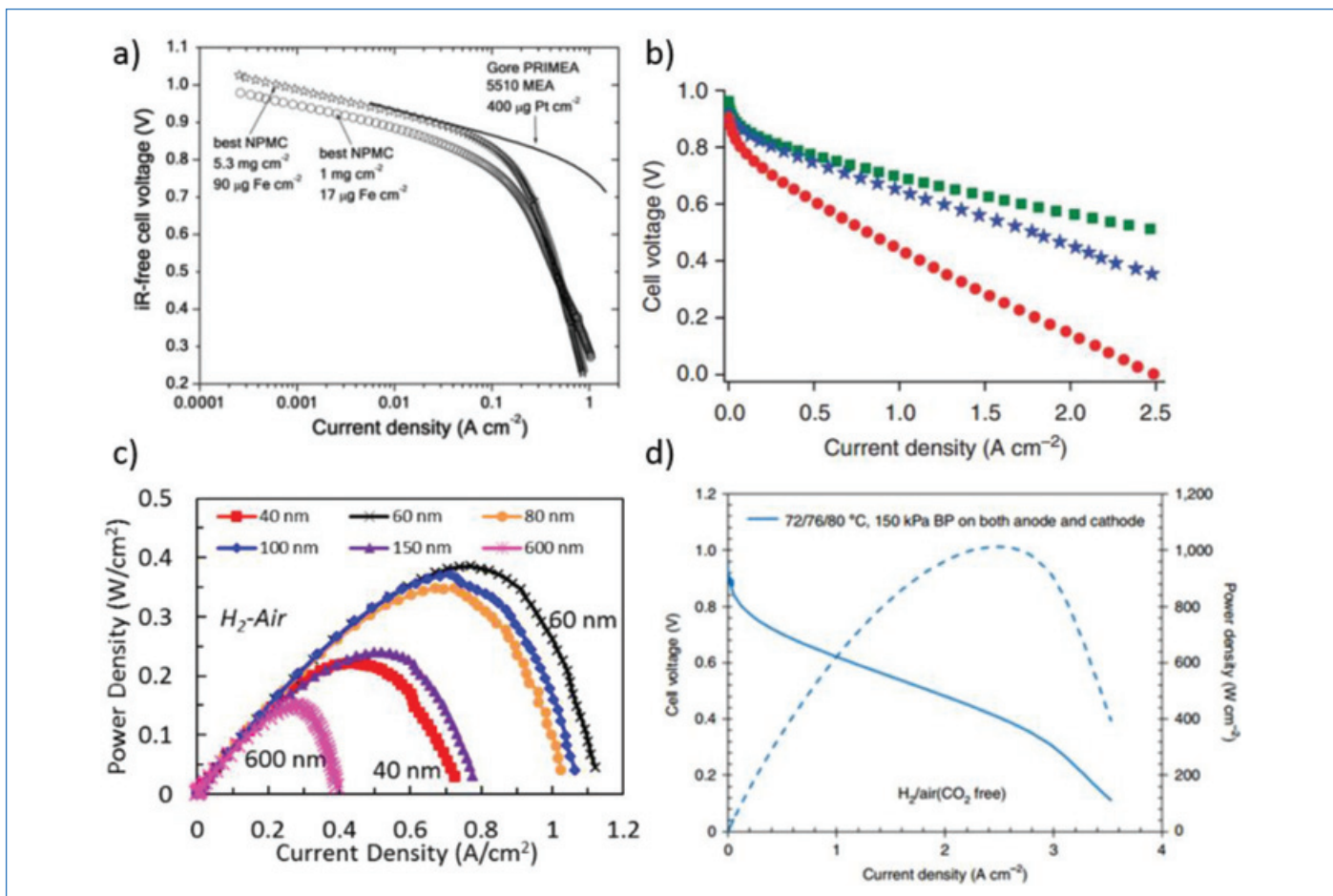


Figure 3 - a) Performance d'une PAC-PEM fonctionnant à O₂ pur avec une cathode Fe-N-C de 2009 ayant un chargement de 1,0 ou 5,3 mg/cm² et comparaison à une cathode Pt/C de chargement 0,4 mg_{Pt}/cm². b) Performance d'une PAC-PEM fonctionnant à O₂ pur avec le meilleur catalyseur Fe-N-C de chargement 4 mg/cm² datant de 2009 (courbe rouge), le nouveau catalyseur dérivé du ZIF-8 obtenu en 2011 (courbe bleue) et la comparaison à une cathode Pt/C de chargement 0,4 mg_{Pt}/cm² (courbe verte). c) Performance d'une PAC-PEM fonctionnant sous air avec des cathodes Fe-N-C issues de cristaux de ZIF-8 de taille allant de 40 à 600 nm, et un chargement en Fe-N-C de 4 mg/cm². d) Performance d'une PAC-AEM fonctionnant sous air avec une cathode Fe-N-C chargée à 1 mg/cm². La température de fonctionnement des PAC-PEM et PAC-AEM était de 80 °C dans tous ces exemples. Reproduit d'après a) [12] (with permission from AAAS) ; b) [13] (© 2011 Springer Nature) ; c) [14] (© 2020 American Chemical Society) ; d) [15] (© 2020 Springer Nature).

par un facteur 30 de l'activité RRO d'un matériau Fe-N-C en électrolyte acide par rapport aux meilleurs résultats précédents [12]. En augmentant le chargement en catalyseur Fe-N-C à la cathode d'une PAC-PEM de 1 à ≈ 5 mg/cm², l'activité apparente de la cathode (mesurée à 0,8 V) était quasi égale à celle d'une cathode de nanoparticules de platine supportées sur du noir de carbone (Pt/C) avec un chargement classique de 0,4 mg_{Pt}/cm² (figure 3a). Si un chargement élevé en Fe-N-C est économiquement viable, vu le coût négligeable du fer par rapport au platine, des cathodes excessivement épaisses induisent des résistances élevées au transfert des protons, des électrons et du dioxygène. Ceci résulte typiquement en des performances moindres de telles cathodes Fe-N-C par rapport au Pt/C à fortes densités de courant, malgré des performances cinétiques compétitives avec celle du platine à 0,9 V (figure 3a). Une autre avancée a été rapportée par le groupe du professeur Dodelet en 2011 [13]. La synthèse de catalyseurs Fe-N-C par pyrolyse d'un mélange optimisé de solide hybride poreux cristallisé – le ZIF-8, un solide microporeux dont le réseau cristallin est composé de cations métalliques Zn²⁺ et de ligands organiques 2-méthylimidazole –, d'acétate de fer et de phénantroline permet d'améliorer la performance de la cathode Fe-N-C à fort courant en PAC-PEM (figure 3b). La structure ouverte de la matrice carbonée issue de la pyrolyse du ZIF-8 améliora l'accessibilité des sites Fe-N₄ au dioxygène et aux protons.

Après les progrès obtenus en PAC-PEM avec du dioxygène pur à la cathode, la R&D s'est naturellement tournée vers des tests en pile en conditions réelles d'utilisation, en approvisionnant la cathode en air. Les meilleures performances de puissance obtenues à ce jour avec des cathodes Fe-N-C sous air sont de 0,4 W·cm⁻², par optimisation de la taille des cristaux de ZIF-8 [14] (figure 3c). La pyrolyse transforme les cristaux de ZIF-8 en particules catalytiques Fe-N-C de taille semblable, et l'optimum à 60 nm résulte d'un compromis entre la diffusion intra-particule et la nécessité de garder une macroporosité entre les particules catalytiques. Bien que 0,4 W cm⁻² soit une valeur de puissance impressionnante pour un catalyseur sans métal précieux, ceci reste en deçà des performances des cathodes Pt/C (> 1 W cm⁻²). Les cathodes Fe-N-C souffrent encore de leur épaisseur, combinée à la localisation des sites Fe-N₄ dans des pores de petite taille, dans lesquels les molécules d'O₂ ont du mal à diffuser. Enfin, les matériaux Fe-N-C ont récemment été intégrés à la cathode de PAC-AEM [15]. Une PAC-AEM avec une cathode Fe-N-C approvisionnée en air synthétique a démontré une puissance maximale > 1 W cm⁻² (figure 3d). Ceci est dû à la meilleure activité RRO à pH élevé qu'à pH faible pour les Fe-N-C, ce qui permet de diminuer leur chargement à 1 mg cm⁻², facilitant le transfert des réactifs. Les PAC-AEM doivent surmonter d'autres défis, comme la stabilité des AEM et la catalyse de l'électro-oxydation d'H₂ à l'anode, mais ceci est une autre histoire.

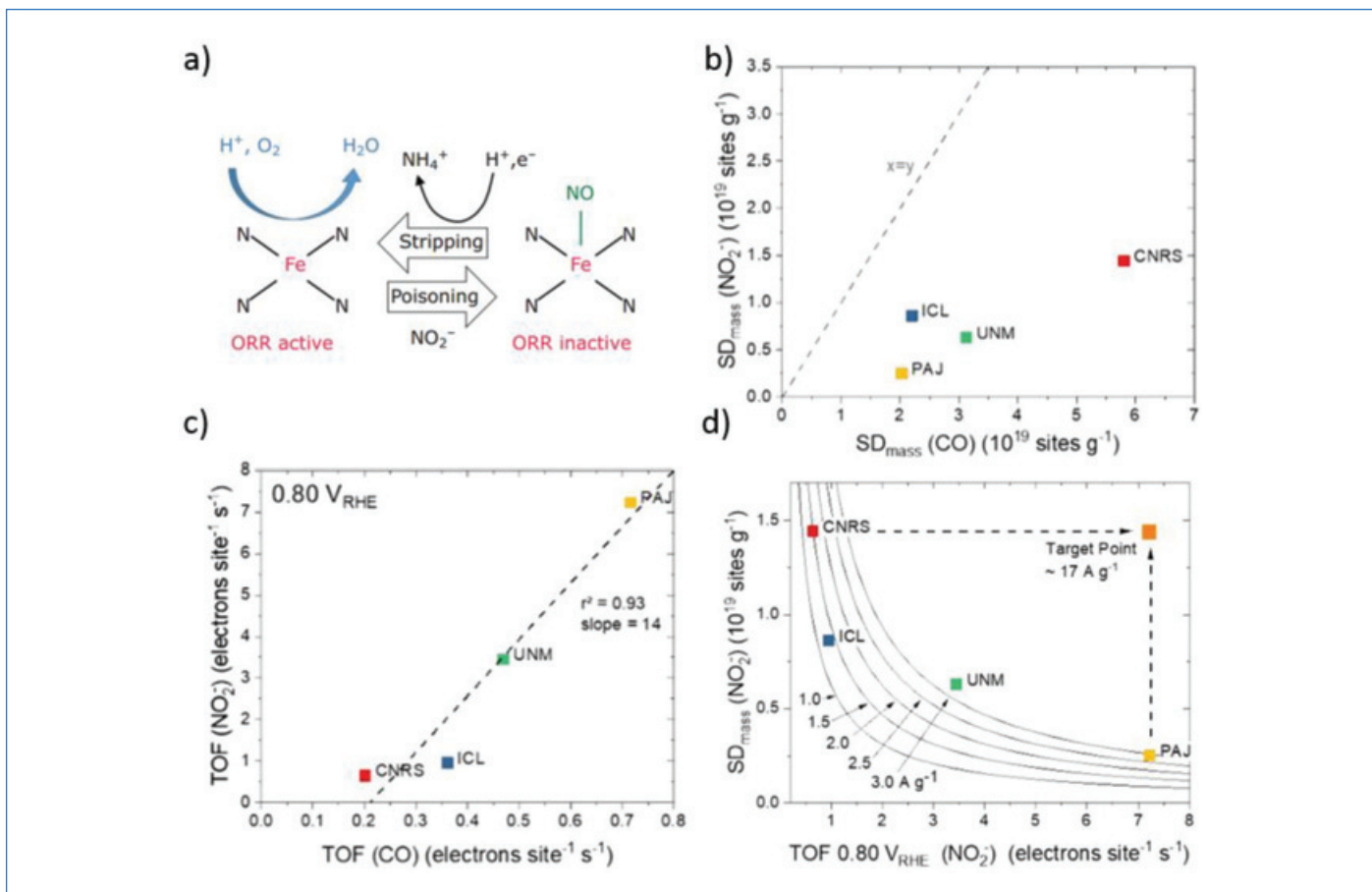


Figure 4 - a) Schéma de la mesure de SD par la méthode nitrite. b) Comparaison de SD mesurée par les méthodes CO et nitrite pour quatre catalyseurs. c) Comparaison du TOF en électrolyte acide déduit des mesures de SD par ces deux méthodes pour quatre catalyseurs. d) Positionnement des différents catalyseurs dans une carte SD vs. TOF. Chaque courbe indique une iso-activité massique pour laquelle le produit mathématique $SD \times TOF$ est constant. Reproduit d'après a) [20], et b-d) [19] (with permission from the Royal Society of Chemistry).

Quantification du nombre de sites et de la fréquence de turnover

La quantification des sites Fe-N₄ et la mesure de leur activité intrinsèque sont devenues primordiales afin de comprendre et améliorer l'activité des Fe-N-C. L'activité massique d'un catalyseur notée MA (en A/g), la densité de sites notée SD (en moles de sites/g), et l'activité intrinsèque des sites, dite fréquence de « turnover » et notée TOF (en unité d'électrons par site et par seconde), sont reliées via l'équation 1 :

$$MA = SD \times TOF \times F \quad (1)$$

où F est la constante de Faraday. La valeur de MA (et donc du TOF) est mesurée à un potentiel électrochimique donné, typiquement à 0,9 ou 0,8 V vs. une électrode de référence à hydrogène (ERH). Deux méthodes ont récemment été mises au point pour estimer la SD des matériaux Fe-N-C. Le groupe du professeur Strasser à Berlin a utilisé l'adsorption sélective à basse température de CO sur les sites Fe-N₄ [16]. Toutefois, des doutes subsistent si cette mesure en phase gazeuse est pertinente pour un environnement électrochimique. La deuxième méthode, rapportée en 2016 par le groupe du professeur Kucernak à Imperial College London, s'appuie sur l'adsorption et la réduction électrochimique des ions nitrites NO_2^- sur les sites Fe-N₄ [17] (figure 4a). Cette méthode électrochimique est attractive mais elle est cependant peu sélective. Kumar *et coll.* ont en effet montré que les ions NO_2^- s'adsorbent également sur des particules d'oxydes de fer [18], ces dernières se formant progressivement par dégradation des sites Fe-N₄ lors de la catalyse de la RRO. Par conséquent, la méthode nitrite mesure la somme des sites Fe-N₄ en surface

et la surface de particules d'oxyde de fer, si ces dernières sont présentes.

En 2020, ces deux méthodes ont été appliquées simultanément à quatre catalyseurs Fe-N-C [19]. Les résultats ont montré que les tendances de mesure de SD étaient les mêmes par les deux méthodes, mais la valeur de SD mesurée par la méthode nitrite est systématiquement plus faible que celle mesurée par la méthode CO (figure 4b). L'équation 1 montre que réciproquement, la méthode nitrite conduit systématiquement à des TOF plus élevés que la méthode CO (figure 4c). La méthode nitrite semble détecter seulement les sites Fe-N₄ les plus actifs, donnant une valeur basse pour SD et une valeur haute pour le TOF. La connaissance des valeurs de SD et TOF pour différents catalyseurs permet d'établir des cartes d'iso-activité, comme représenté en figure 4d. Il apparaît que des catalyseurs Fe-N-C peuvent avoir des activités massiques (MA) semblables, mais pour des raisons très différentes. Le catalyseur dénoté PAJ a peu de sites mais qui sont très actifs, tandis que le catalyseur dénoté CNRS a beaucoup de sites mais peu actifs. La raison fondamentale de cette modulation importante du TOF pour des sites Fe-N₄ semblables peut provenir du degré de graphitisation de la structure carbonée localement autour des sites Fe-N₄, ou de l'accessibilité des sites.

Durabilité des sites Fe-N₄

Le milieu acide des PAC-PEM a longtemps été perçu comme le défi principal pour la stabilité des catalyseurs Fe-N-C. Le diagramme de Pourbaix du fer indique en effet que l'espèce

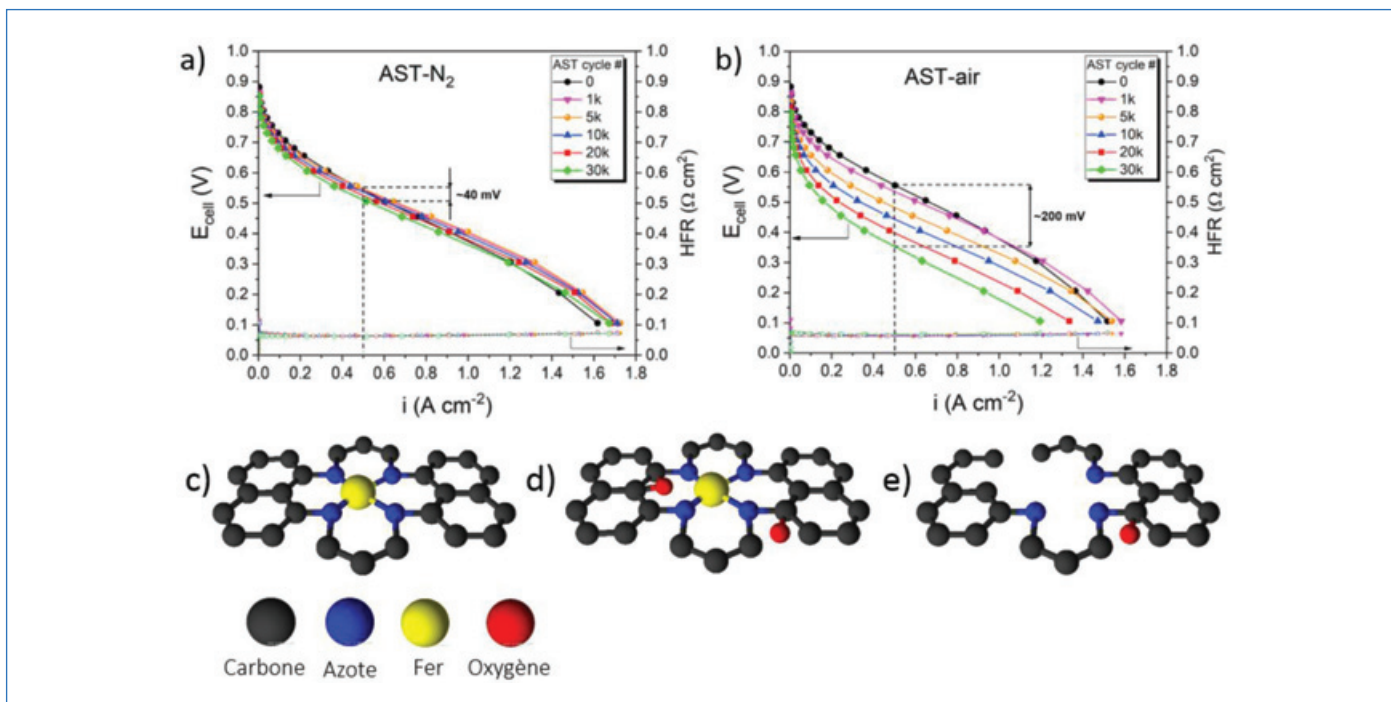


Figure 5 - Courbes de polarisation de PAC-PEM comprenant une cathode Fe-N-C, avant et après 30 000 cycles entre 0,6 et 0,95 V (et autres cycles intermédiaires : voir légende) pour une cathode cyclée sous a) atmosphère inerte N₂ et b) sous air. Dans les deux cas, l'anode était du Pt/C, sous H₂ pur. c-d-e) Schémas de l'état de surface initial d'un catalyseur Fe-N-C (c), après oxydation réversible (d) et irréversible (e) de la surface carbonée. a-b) reproduit d'après [22] (© 2020 Elsevier).

stable à pH acide et aux potentiels électrochimiques correspondant à l'électrocatalyse de la RRO est l'ion Fe(II) libre. Cela a longtemps conduit les chercheurs à penser que le mécanisme de dégradation principal des matériaux Fe-N-C en milieu acide était la démétallation des sites Fe-N₄. Ce n'est que récemment que des études expérimentales et théoriques ont montré que les sites Fe-N₄ sont relativement stables en milieu acide, dans une large plage de potentiels électrochimiques (0-1 V vs. ERH), en conditions anaérobiques [21-22] (figure 5a). Dans un deuxième temps, les mêmes tests de dégradation accélérée ont été appliqués, mais en saturant l'électrolyte avec O₂. Dans ce cas, les catalyseurs Fe-N-C montrèrent une dégradation prononcée de leur structure et de leur activité RRO en électrolyte acide (figure 5b) [18, 22].

Ces résultats suggèrent que c'est le phénomène d'électrocatalyse de la RRO par les sites Fe-N₄ qui est la source principale de la dégradation des Fe-N-C. En particulier, la production d'espèces radicalaires extrêmement réactives issues des réactions de Fenton, comme HO[•] et HO₂[•], est suspectée d'être à l'origine de leur dégradation lors du fonctionnement en milieu acide. Des expériences de dégradation chimique des matériaux Fe-N-C par simple mise en contact avec H₂O₂ (pas d'électrocatalyse de la RRO) ont montré que les sites Fe-N₄ ne sont alors pas détruits, mais que la surface de carbone est oxydée [8] (figure 5c-d). Ceci modifie les propriétés électroniques et physico-chimiques de la surface, abaissant le TOF des sites Fe-N₄. Cette modification est réversible, les sites Fe-N₄ recouvrant leur TOF initial après une réduction électrochimique de la surface carbonée. Par contre, lorsque les tests de dégradation sont conduits de telle manière que l'électrocatalyse de la RRO se produise, les phénomènes observés sont irréversibles et incluent la corrosion de la matrice carbonée en CO et CO₂, ainsi qu'une nette diminution du nombre de sites Fe-N₄ (figure 5e) et la précipitation des cations fer dissous, dans certaines conditions, en nanoparticules d'oxyde de fer.

Il ressort que le défi principal pour la stabilité des catalyseurs Fe-N-C en PAC-PEM n'est pas l'acidité du milieu en tant que tel, mais plutôt la nature des espèces radicalaires oxygénées produites à de tels pH lors de l'électrocatalyse de la RRO. À pH élevé par contre, les catalyseurs Fe-N-C sont assez stables lors de mêmes tests de dégradation accélérée en présence d'O₂, ce qui est prometteur pour une application en PAC-AEM. Ceci est probablement dû à la moindre réactivité des espèces radicalaires produites lors de la RRO à pH élevé [23].

Diverses stratégies ont commencé à être étudiées ces dernières années afin d'améliorer la durabilité des Fe-N-C en milieu acide. Elles consistent à :

- augmenter la sélectivité pour la réduction directe à quatre électrons d'O₂, minimisant la quantité d'H₂O₂ produit ;
- ajouter des co-catalyseurs pour la réduction électrochimique rapide d'H₂O₂ en eau ;
- ajouter des catalyseurs qui éliminent rapidement les espèces radicalaires oxygénées ;
- synthétiser des catalyseurs Fe-N-C ayant une matrice carbonée plus graphitique, et de ce fait plus résistante à l'oxydation.

De la recherche au développement industriel

L'histoire du développement des catalyseurs Fe-N-C pour l'électrocatalyse de la RRO est donc un exemple intéressant de découverte de nouveaux matériaux en s'inspirant des sites catalytiques à l'œuvre dans des processus biologiques que la nature a mis des millions d'années à développer. Initialement centrés pour une application en PAC-PEM, ces matériaux sont pertinents pour d'autres applications de stockage et de conversion électrochimique de l'énergie, comme la réduction électrochimique du CO₂ et les batteries métal-air. Des premiers développements industriels sont en cours. La synthèse de catalyseurs Fe-N-C a en effet été mise à l'échelle par la société Pajarito Powder aux États-Unis [24], des stacks de PEMFC de petite puissance avec une cathode Fe-N-C sont disponibles

commerciallement depuis 2018 [25], et des catalyseurs Fe-N-C également utilisés dans des piles à combustible à électrolyte alcalin pour des applications d'alimentation de secours et/ou hors réseau [26].

Au niveau R&D, on sait maintenant que ce type de matériaux à sites atomiques métal-N₄ n'est pas limité qu'au fer, mais s'applique à la plupart des métaux de transition de la période 4 du tableau périodique, et la famille s'agrandit maintenant aux métaux plus lourds comme l'étain. Enfin, on peut souligner que les défis restants pour une application pratique ne sont pas propres à cette famille de matériaux mais s'appliquent également à la nouvelle génération de catalyseurs RRO à base de platine. Ces derniers ont une faible densité de sites super actifs, mais sont également moins stables. Le dernier aspect de ces cinquante années de recherche sur les catalyseurs Fe-N-C n'est pas des moindres : aider les générations futures à décarboner leurs sources d'énergie, et ce avec des catalyseurs à base de métaux abondants dans la croûte terrestre.

[1] Voir le dossier « Hydrogène décarboné », *L'Act. Chim.*, **2021**, 466, p. 11-37.

[2] S.K. Kaiser, Z. Chen, D. Faust Akl, S. Mitchell, J. Perez-Ramirez, Single-atom catalysts across the periodic table, *Chem. Rev.*, **2020**, 120, p. 11703-809.

[3] R. Jasinski, A new fuel cell cathode catalyst, *Nature*, **1964**, 201, p. 1212-13.

[4] S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager, Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction, *J. Appl. Electrochem.*, **1989**, 19, p. 19-27.

[5] M. Lefèvre, J.P. Dodelet, P. Bertrand, Oxygen reduction in PEM fuel cells: activity and active site structural information for catalysts obtained by the pyrolysis at high temperature of Fe precursors, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, p. 11238-247.

[6] U.I. Koslowski, I. Abs-Wurmbach, S. Fiechter, P. Bogdanoff, Nature of the catalytic centers of porphyrin-based electrocatalysts for the ORR: a correlation of kinetic current density with the site density of Fe-N₄ centers, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, p. 15356-366.

[7] A. Zitolo *et al.*, Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials, *Nature Materials*, **2015**, 14, p. 937-942.

[8] C. H. Choi *et al.*, The Achilles' heel of iron-based catalysts during oxygen reduction in an acidic medium, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11, p. 3176-82.

[9] E. Kim *et al.*, Superoxo, μ -peroxo, and μ -oxo complexes from heme/O₂ and heme-Cu/O₂ reactivity: copper ligand influences in cytochrome c oxidase models, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, 100, p. 3623-28.

[10] J. Li *et al.*, Structural and mechanistic basis for the high activity of Fe-N-C catalysts toward oxygen reduction, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9, p. 2418-32.

[11] J. Li *et al.*, Evolution pathway from iron compounds to Fe₁(II)-N₄ sites through gas-phase iron during pyrolysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, p. 1417-23.

[12] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.P. Dodelet, Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells, *Science*, **2009**, 324, p. 71-74.

[13] E. Proietti *et al.*, Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Nature Commun.*, **2011**, 2, art. 416.

[14] A. Uddin *et al.*, High power density platinum group metal-free cathodes for polymer electrolyte fuel cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12, p. 2216-24.

[15] H. Adabi *et al.*, High-performing commercial Fe-N-C cathode electrocatalyst for anion-exchange membrane fuel cells, *Nature Energy*, **2021**, 6, p. 834-843.

[16] N.R. Sahraie *et al.*, Quantifying the density and utilization of active sites in non-precious metal oxygen electroreduction catalysts, *Nat. Commun.*, **2015**, 6, art 8618.

[17] D. Malko, T. Lopes, A. Kucernak, *In situ* electrochemical quantification of active sites in Fe-N/C non-precious metal catalysts, *Nature Commun.*, **2016**, 7, art 13285.

[18] K. Kumar *et al.*, On the Influence of oxygen on the degradation of Fe-N-C catalysts, *Angew. Chemie. Int. Ed.*, **2020**, 59, p. 3235-43.

[19] M. Primbs *et al.*, Establishing reactivity descriptors for platinum group metal (PGM)-free Fe-N-C catalysts for PEM fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, **2020**, 13, p. 2480-500.

[20] F. Jaouen *et al.*, Toward platinum group metal-free catalysts for hydrogen/air proton exchange membrane fuel cells, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, **2018**, 62, p. 231-255.

[21] K. Kumar *et al.*, Physical and chemical considerations for improving catalytic activity and stability of non-precious-metal oxygen reduction reaction catalysts, *ACS Catalysis*, **2018**, 8, p. 11264-276.

[22] L. Osmieri, D.A. Cullen, H.T. Chung, R.K. Ahluwalia, K.C. Neyerlin, Durability evaluation of a Fe-N-C catalyst in polymer electrolyte fuel cell environment via accelerated stress tests, *Nano Energy*, **2020**, 78, art. 105209.

[23] G. Bae, M.W. Chung, S. Gu, F. Jaouen, C.H. Choi, pH effect on the H₂O₂-induced deactivation of Fe-N-C catalysts, *ACS Catalysis*, **2020**, 10, p. 8485-95.

[24] <https://pajaritopowder.com>

[25] www.ballard.com/about-ballard/newsroom/news-releases/2018/02/21/ballard-receives-follow-on-order-for-next-stage-in-development-of-non-precious-metal-catalyst-based-fuel-cells-for-material-handling

[26] www.gencellenergy.com

Frédéric JAOUEN^{1*}, directeur de recherche, **Sara CAVALIERE**¹⁻², professeure, **Moulay-Tahar SOUGRATI**¹, ingénieur de recherche, **Frédéric MAILLARD**³, directeur de recherche, **Laetitia DUBAU**³, directrice de recherche, et **Andrea ZITOLÒ**⁴, scientifique de ligne.

¹Institut Charles Gerhardt de Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier.

²Institut Universitaire de France, Paris.

³Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, Grenoble.

⁴Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette.

* frederic.jaouen@umontpellier.fr

LILLE GRAND PALAIS, FRANCE
24-28 OCTOBRE 2022

14 COLLOQUES
DANS UN MÊME LIEU !

CONFÉRENCE INTERNATIONALE
MATERIAUX

www.materiaux2022.org

Activation de petites molécules par catalyse redox photo-assistée au fer

Quelques exemples pour la réduction du CO₂, de N₂ et la création de liaisons C-C

Résumé L'activation de petites molécules inertes telles que le diazote (N₂) et le dioxyde de carbone (CO₂) est un enjeu de recherche majeur pour générer des carburants et des molécules d'intérêt pour l'industrie. Pour ce faire, la chimie moléculaire assistée par la lumière permet une approche rationnelle et contrôlée des processus catalytiques nécessaires à la transformation de ces substrats. Cet article présente un panorama des catalyseurs moléculaires au fer pour l'activation photochimique et photoélectrochimique du CO₂, et donne quelques exemples de réduction de N₂ et de création de liaisons C-C, illustrant ainsi la grande richesse de réactivité qu'il est possible d'explorer avec ce métal pour des applications futures dans l'industrie chimique et le secteur de l'énergie.

Mots-clés Fer, catalyse moléculaire, photochimie, activation de petites molécules, réduction du CO₂, réduction de N₂.

Abstract **Activation of small molecules by iron photo-assisted redox catalysis: some examples for the reduction of CO₂, N₂ and the creation of C-C bonds**

Activation of small, inert molecules such as dinitrogen (N₂) and carbon dioxide (CO₂) is an important contemporary challenge for the production of fuels and commodity chemicals. Light-assisted molecular chemistry offers an ideal pathway towards a rational and controlled approach of the catalytic processes involved in these transformations. This paper presents some recent examples regarding the photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂ and N₂ with Fe molecular catalysts, as well as some recent examples for C-C coupling reactions. It illustrates the rich and burgeoning chemistry that can be explored with this metal for applications in the chemical industry and the energy sector.

Keywords Iron, molecular catalysis, photochemistry, small molecules activation, CO₂ reduction, N₂ reduction.

La réduction de CO₂ : un processus coûteux en énergie

La conversion du dioxyde de carbone (CO₂) en composés valorisables connaît depuis plusieurs années un foisonnement d'initiatives de la part de la communauté scientifique [1-2]. Les produits de réduction comme le monoxyde de carbone (CO), l'acide formique (HCOOH), le formaldéhyde (HCHO), le méthanol (CH₃OH) ou encore le méthane (CH₄) constituent à la fois des composés de base pour l'industrie, mais également des vecteurs permettant de stocker les énergies renouvelables intermittentes sous forme d'énergie chimique, avant de servir de combustibles ou bien d'être utilisés pour des applications industrielles. La réduction de CO₂ en molécules à valeur ajoutée présente en outre le double intérêt de renverser l'idée qu'il soit un déchet à enfouir et d'en faire une source de

carbone valorisable, de façon à limiter ses effets sur le climat si les quantités traitées deviennent très importantes (au-delà des 200 millions de tonnes de CO₂ actuellement transformées par réaction avec l'ammoniac, principalement en urée, pour les fertilisants) [3].

La chimie de réduction du CO₂ a été largement décrite, principalement par des études électrochimiques. Le tableau présente les réactions de réduction du CO₂ en composés C₁ et les potentiels standards apparents associés (E°). Deux points méritent d'être soulignés. Tout d'abord, la réduction mono-électronique du CO₂ se produit à un potentiel très négatif, rendant ce processus particulièrement coûteux en énergie et conduisant de surcroît à une espèce anionique radicalaire instable. En second lieu, lorsque le nombre d'électrons transférés (et de façon concomitante, de protons) augmente, le potentiel apparent devient de moins en moins négatif.

Tableau - Réactions de réduction du CO₂ en produits C₁ impliquant le transfert d'un ou plusieurs électrons et protons et leur potentiel standard apparent [4].

	Réaction de réduction	E° (V vs. SHE, H ₂ O pH 7)
(1)	$\text{CO}_2 + \text{e}^- \longrightarrow \text{CO}_2^{\cdot-}$	-1,90 (E°)
(2)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{HCOOH}$	-0,61
(3)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,53
(4)	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,48
(5)	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38
(6)	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24

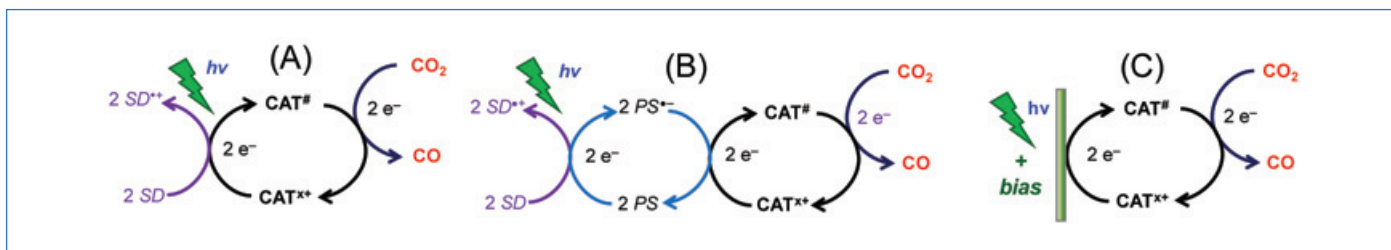


Figure 1 - Schémas des différentes approches de réduction photocatalytique homogène du CO_2 en CO : (A) photochimique, (B) photochimique photosensibilisée, (C) photoélectrochimique. SD : donneur sacrificiel d'électrons ; PS : photosensibilisateur ; $\text{CAT}^\#$: forme active du catalyseur.

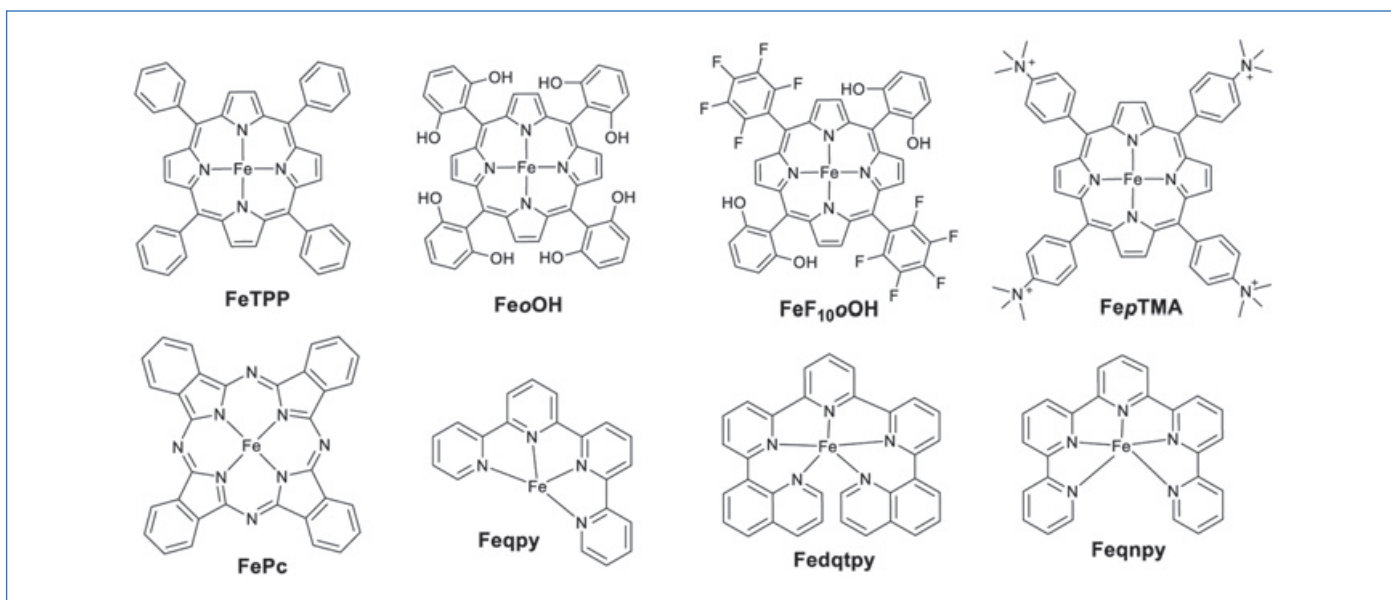


Figure 2 - Structure des catalyseurs moléculaires au fer étudiés en catalyse photo-assistée pour la réduction du CO_2 .

Mais la contrepartie de ce gain thermodynamique est un coût cinétique qui peut être important et rendre ces réactions peu efficaces. Il faut donc fournir un excès d'énergie (sur-tension) par rapport au potentiel standard de la réaction, accentuant *de facto* le coût thermodynamique du processus. L'utilisation de catalyseurs est nécessaire et implique un cahier des charges contraignant : le catalyseur doit être robuste (en termes de longévité ou de résistance à l'empoisonnement par les produits secondaires notamment, mesurée par le nombre de cycles catalytiques ou TON), de préférence peu cher (à synthétiser, à produire), non toxique et sélectif quant aux produits formés, en plus d'avoir une efficacité notable (fréquence de cycles catalytiques ou TOF). Nous verrons que des systèmes moléculaires au fer répondent à ces critères.

La réduction photochimique du dioxyde de carbone par le fer

Problématique

Dans le domaine de la catalyse moléculaire de réduction de CO_2 [5], relativement peu d'exemples utilisant des métaux de transition abondants ont été proposés. Des travaux développés au Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire (LEM) dans les années 1990 ont montré que la réduction électrochimique moléculaire du CO_2 (à distinguer de l'électrocatalyse, dans laquelle le matériau d'électrode lui-même joue le rôle de catalyseur) pouvait être accomplie par une porphyrine de fer dont le centre métallique est à l'état d'oxydation formel 0 [6]. Sur la base de ces travaux, plusieurs dérivés de cette

porphyrine ont été développés ces dernières années et ont montré des performances spectaculaires pour la réduction de CO_2 en CO , meilleures que celles obtenues avec des complexes moléculaires contenant des métaux précieux (rhénium, ruthénium ou palladium par exemple) [7].

Notre équipe possède une longue expérience dans le domaine de la catalyse électrochimique et de ses études mécanistiques, et les propriétés spectroscopiques des porphyrines, bien décrites dans la littérature [8], nous ont conduits à les étudier en tant que catalyseurs de processus redox construits sur l'utilisation de l'énergie solaire : on parle de processus photo-assistés. Trois approches peuvent être envisagées pour la réduction catalytique du CO_2 par voie photochimique au moyen d'un catalyseur en phase homogène (figure 1) :

- Une approche photochimique « simple » (A), dans laquelle le catalyseur (CAT) joue également le rôle d'antenne à photons. L'état catalytiquement actif, $\text{CAT}^\#$, est obtenu à l'aide d'un donneur sacrificiel d'électrons (SD) également en phase homogène. Les électrons sont ensuite transférés de $\text{CAT}^\#$ à CO_2 .

- Une approche photosensibilisée (B), dans laquelle le rôle d'antenne à photons est rempli par un photosensibilisateur (PS) homogène qui permet l'activation du catalyseur, toujours à l'aide d'un donneur sacrificiel d'électrons (SD), mais qui couvre une gamme spectrale d'excitation différente (par exemple le domaine visible).

- Une approche photoélectrochimique (C), dans laquelle l'activation du catalyseur est réalisée grâce à une photoélectrode polarisée (application d'un potentiel, ou « bias »),

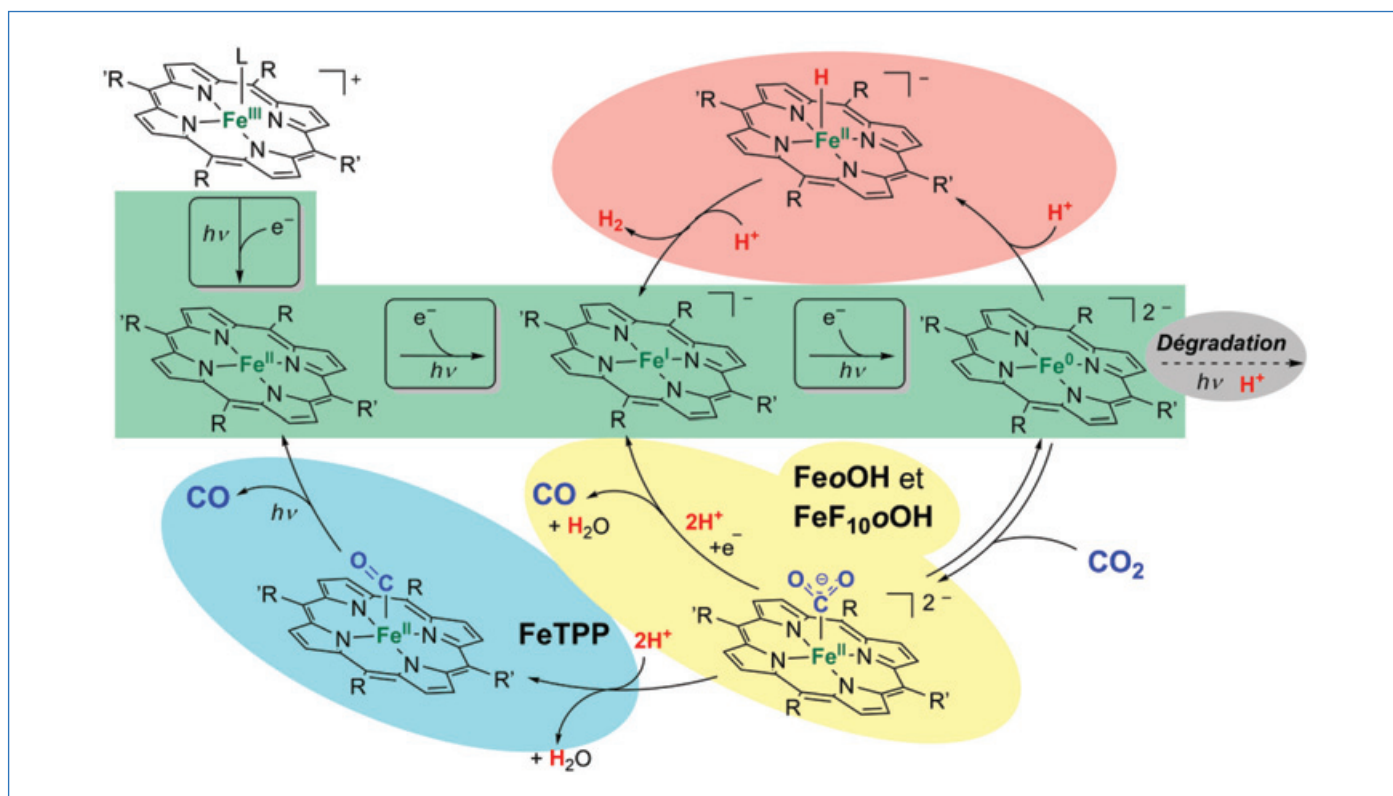


Figure 3 - Schéma mécanistique de la réduction photochimique du CO_2 en CO en phase homogène [9].

permettant non seulement de se passer d'un donneur sacrificiel d'électrons, mais aussi d'appliquer un potentiel moins important que dans une approche purement électrochimique, grâce au photopotential généré à la photoélectrode.

Plusieurs porphyrines de fer ont été étudiées (figure 2), en partant de la tétraphénylporphyrine (FeTPP) qui a servi de référence, pour aller vers des porphyrines fonctionnalisées avec des groupements -OH positionnés en position *ortho* sur les ligands phényles (FeoOH), avec des groupements -OH sur deux phényles et pentafluorés sur les deux autres phényles (FeoF₁₀OH), ou encore des groupements triméthylammonium sur les ligands phényles (FepTMA).

La plupart des études ont été réalisées en milieu organique (acétonitrile ou DMF) afin de tirer parti de la grande différence de solubilité dans ces milieux de CO_2 (forte, ~ 0,2 M) et de CO (très faible, < 1 mM), créant ainsi une séparation naturelle du substrat et du produit de la réaction. Tous les constituants (catalyseur, donneur d'électrons, sensibilisateur, éventuels co-réactants tels qu'un acide de Brønsted faible) sont en phase homogène et l'irradiation est typiquement assurée par un simulateur solaire (AM 1,5 G).

Approche photochimique simple

Grâce à leurs propriétés d'absorption lumineuse, les porphyrines peuvent être utilisées dans l'approche photochimique simple décrite en figure 1(A). Un schéma du mécanisme de réduction catalytique du CO_2 est présenté dans la figure 3.

De l'état initial Fe^{III} jusqu'à l'état catalytiquement actif Fe^0 , trois transferts d'électron en provenance du donneur sacrificiel sont nécessaires (figure 3, flèches encadrées, zone verte). Avec FeTPP (figure 3, zone bleue), l'état Fe^0 fixe CO_2 , puis un transfert d'électrons du fer vers le CO_2 et un apport de protons conduisent à la libération de CO et à un retour vers l'état Fe^{II} . Sa réduction photo-assistée vers l'état Fe^0 ferme le cycle.

Pour d'autres porphyrines (présence de groupements -OH stabilisant l'adduit, par exemple avec FeoOH et FeF₁₀OH, figure 3, zone jaune), la coupure d'une liaison C-O puis la libération de CO nécessitent un nouveau transfert d'électron issu d'une espèce très réductrice comme la porphyrine de Fe^0 . Cependant, en présence de protons, l'état Fe^0 peut également former un hydrure, ouvrant une voie de réaction compétitive vers la formation de H_2 (figure 3, zone rose). Enfin, l'utilisation de lumière dans le proche UV, comme c'est le cas ici, conduit à une dégradation progressive du catalyseur, limitant la durée de vie du processus (figure 3, zone grise).

Le photosensibilisateur, un partenaire clé

Afin d'améliorer le système, l'absorption lumineuse et le rôle catalytique de la porphyrine ont par la suite été séparés en introduisant un photosensibilisateur (PS, figure 1(B)). Outre l'extension de l'absorption dans le domaine visible, la réaction de l'état excité de PS avec le donneur sacrificiel SD permet de générer une espèce très réductrice, le radical anion $\text{PS}^{\cdot-}$ (figure 4, cercles bleus). Cela améliore à la fois les transferts d'électrons vers le catalyseur, donc son activation, et l'efficacité de l'étape de coupure de la liaison C-O.

Nous avons tout d'abord employé un complexe d'iridium ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$), connu pour être robuste et dont l'utilisation était déjà décrite dans la littérature. Ce composé présente une durée de vie de l'état excité longue (1,9 μs) et un fort potentiel réducteur à l'état excité (-1,73 V vs. SCE) tout comme à l'état réduit (-2,19 V vs. SCE). Cette approche a permis d'améliorer à la fois le TON en CO (d'un facteur 3), la sélectivité en CO (> 90 %, la voie vers H_2 étant maintenant peu efficace) et la durabilité du système (production linéaire en CO sur plusieurs dizaines d'heures). Le sensibilisateur à l'iridium étant un composé coûteux, un composé organique de substitution peu onéreux, le 9-cyanoanthracène, a également été étudié. L'amélioration des performances catalytiques est alors plus

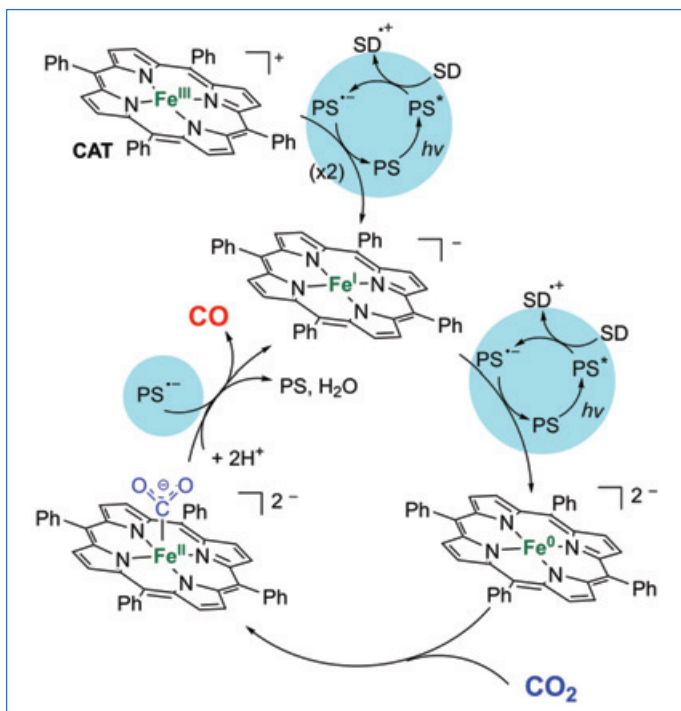


Figure 4 - Schéma mécanistique de la réduction photochimique photosensibilisée du CO_2 en CO à l'aide d'une porphyrine de fer [10].

limitée, mais la sélectivité est excellente (quasiment 100 % en CO) et l'évolution linéaire du TON(CO) montre là encore que l'intégrité du catalyseur est maintenue [10].

Modification structurale du catalyseur

La fonctionnalisation de la couronne porphyrinique par des substituants permet une stabilisation des espèces transitoires au cours de la catalyse. Elle a conduit à la synthèse du complexe FeP₄TMA (figure 2), qui présente l'avantage de former l'état catalytiquement actif Fe^0 à un potentiel moins négatif et d'être soluble dans l'eau. De façon tout à fait remarquable, en conditions homogènes, en présence d'un sensibilisateur à l'iridium et sous irradiation visible, ce catalyseur est capable de réduire CO_2 en CO puis en CH_4 [11]. En partant directement de CO comme substrat, la conversion en méthane atteint une sélectivité de 82 % et un rendement quantique de 0,18 %. Il a en outre été montré qu'en substituant le sensibilisateur à l'iridium par un composé organique de la famille des phénoxazines, la conversion de CO en méthane est accomplie avec une sélectivité de 85 % et un rendement quantique de 0,47 % [12].

Plus récemment, la quaterpyridine de fer (Feqpy, figure 2) a notamment été associée à un colorant organique naturel, la purpurine, comme photosensibilisateur pour réduire CO_2 en CO en milieu organique, atteignant un TON et une sélectivité

pour CO très élevés pour un catalyseur moléculaire [13]. Ce même catalyseur a par ailleurs été associé, dans un système qu'on pourrait qualifier d'hybride (molécule/matériau), à du nitrure de carbone mésoporeux ($\text{mpg-C}_3\text{N}_4$), un semi-conducteur organique en suspension qui joue le rôle de sensibilisateur dans le domaine visible. La réduction du CO_2 en CO se produit avec une excellente sélectivité (97 %) et un rendement photonique de plus de 4 % [14]. D'autres catalyseurs moléculaires au fer pour la réduction du CO_2 en CO ont également été étudiés en conditions photochimiques, par exemple une phthalocyanine de fer (FePc) [15], un complexe portant un ligand quinoline-pyridine (Fedqtpy) [16], ou encore un catalyseur portant un ligand quinquepyridine (Feqnp) [17], ce qui ouvre la voie à l'étude de nombreux autres ligands (figure 2). On le voit, les complexes de fer sont d'excellents catalyseurs de la réduction de CO_2 en phase homogène et en conditions photochimiques, avec de très bonnes sélectivités et des rendements de conversion photoniques intéressants lorsqu'ils sont associés à des sensibilisateurs (molécule ou matériau) robustes et efficaces. Leurs structures variées ouvrent un large éventail de possibilités d'exploration.

Au-delà de la réduction du CO_2 : quelques exemples significatifs

Comme nous l'avons vu, les complexes de fer sont de plus en plus utilisés comme chromophores avec le développement de systèmes dont les états excités ont une durée de vie de plus en plus longue [18-19]. Outre leur utilisation comme antennes photoniques et pour la réduction du CO_2 , les complexes à base de fer ont également trouvé des applications dans d'autres réactions catalytiques photo-assistées. Comme pour la réduction du CO_2 , la production durable de dihydrogène à partir d'énergie renouvelable présente un grand intérêt et, par conséquent, des complexes de fer ont été développés dans le domaine de la formation catalytique photo-assistée de H_2 [20-22], comme par exemple des complexes dimériques de dithiolène de fer (figure 5, complexe 1) permettant la production de dihydrogène dans l'eau sous irradiation à 520 nm (pH 4,5) [23].

Un autre sujet en pleine ébullition dans le domaine de l'activation des petites molécules est la coupure réductrice du diazote. Des centres à fer sont présents dans toutes les nitrogénases, et la perte photo-assistée de H_2 à partir de complexes de fer a été proposée comme une étape clé pour l'activation de N_2 dans ces systèmes [24]. Le groupe de J. Peters a par exemple montré que des complexes au fer (comme le dimère de fer 2, figure 5) pouvaient être utilisés pour la coupure réductrice de la triple liaison de l'azote et former les complexes métal-nitrure correspondants [25]. Il a été proposé que l'élimination photo-stimulée (irradiation UV, lampe Hg)

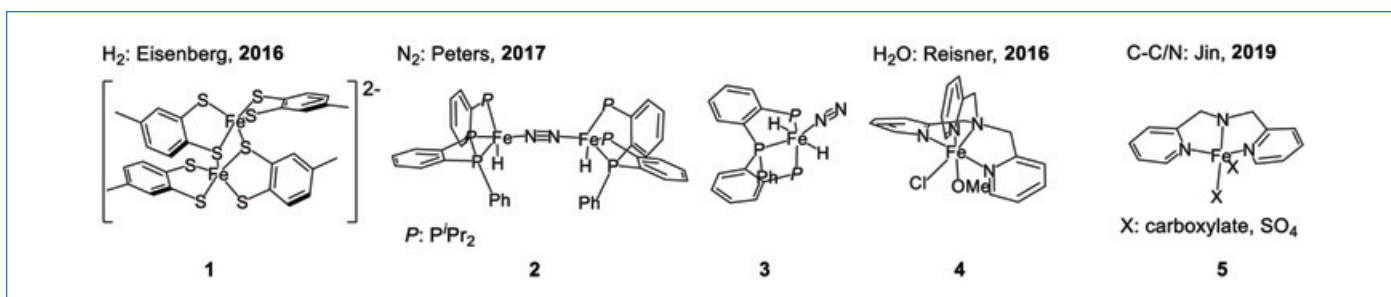


Figure 5 - Complexes de fer utilisés pour l'activation photo-assistée de petites molécules (autres que CO_2) et d'autres liaisons fortes.

L'originalité de l'approche moléculaire, en contraste avec l'approche matériaux en catalyse hétérogène et mettant typiquement en jeu des semi-conducteurs, est que le site actif est parfaitement défini. Ceci permet à la fois de mettre en œuvre des techniques analytiques *in situ* et *operando* afin d'identifier les intermédiaires réactionnels et donc d'établir un mécanisme de réaction, mais également de jouer avec la structure même du catalyseur (groupes attracteurs ou donneurs, liaisons faibles internes, propriétés redox, etc.) afin d'en optimiser les performances et/ou d'en orienter la sélectivité. Un enjeu majeur est maintenant de développer des catalyseurs à très grande longévité : l'insertion de catalyseurs moléculaires à fer dans des matériaux hôtes est une des pistes les plus prometteuses.

[1] M. Aresta, A. Dibenedetto, Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges, *Dalton Trans.*, **2007**, p. 2975-92.
 [2] M. Aresta *et al.*, Catalysis for the valorization of exhaust carbon: from CO₂ to chemicals, materials, and fuels. Technological use of CO₂, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, p. 1709-42.
 [3] N.W. Krase, V.L. Gaddy, Synthesis of urea from ammonia and carbon dioxide, *J. Ind. Eng. Chem.*, **1922**, *14*, p. 611-615.
 [4] E. Fujita, Photochemical carbon dioxide reduction with metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *185-186*, p. 373-384.
 [5] M. Kokoja *et al.*, Transformation of carbon dioxide with homogeneous transition-metal catalysts: a molecular solution to a global challenge?, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 8510-37.
 [6] I. Bhugun *et al.*, Ultraefficient selective homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by an iron(0) porphyrin associated with a weak Brønsted acid cocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 5015-16.
 [7] E. Anxolabéhère-Mallart *et al.*, Small molecule activation with iron porphyrins using electrons, photons and protons: some recent advances and future strategies, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, p. 5869-78.
 [8] K. Kadish *et al.*, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, **2003**.
 [9] J. Bonin *et al.*, Homogeneous photocatalytic reduction of CO₂ to CO using iron(0) porphyrin catalysts: mechanism and intrinsic limitations, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, p. 3200-207.
 [10] J. Bonin *et al.*, Selective and efficient photocatalytic CO₂ reduction to CO using visible light and an iron-based homogeneous catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 16768-771.
 [11] H. Ra, *et al.*, Visible-light-driven methane formation from CO₂ with a molecular iron catalyst, *Nature*, **2017**, *548*, p. 74-77.
 [12] H. Rao *et al.*, Visible-light-driven conversion of CO₂ to CH₄ with an organic sensitizer and an iron porphyrin catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, p. 17830-834.
 [13] Z. Guo *et al.*, Highly efficient and selective photocatalytic CO₂ reduction by iron and cobalt quaterpyridine complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 9413-16.
 [14] C. Cometto *et al.*, A carbon nitride/Fe quaterpyridine catalytic system for photostimulated CO₂-to-CO conversion with visible light, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, p. 7437-40.
 [15] J. Grodkowski *et al.*, Reduction of cobalt and iron phthalocyanines and the role of the reduced species in catalyzed photoreduction of CO₂, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, p. 11332-339.

[16] L. Chen *et al.*, A molecular noble metal-free system for efficient visible light-driven reduction of CO₂ to CO, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, p. 9596-602.
 [17] Y. Qin *et al.*, A highly active and robust iron quinquopyridine complex for photocatalytic CO₂ reduction in aqueous acetonitrile solution, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, p. 6249-52.
 [18] Y. Liu *et al.*, Fe N-heterocyclic carbene complexes as promising photosensitizers, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, p. 1477-85.
 [19] J. Chen, W.R. Browne, Photochemistry of iron complexes, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *374*, p. 15-35.
 [20] J. Amaro-Gahete *et al.*, Catalytic systems mimicking the [FeFe]-hydrogenase active site for visible-light-driven hydrogen production, *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *448*, 214172.
 [21] W.T. Eckenhoff, Molecular catalysts of Co, Ni, Fe, and Mo for hydrogen generation in artificial photosynthetic systems, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *373*, p. 295-316.
 [22] B. Zhang, L. Sun, Artificial photosynthesis: opportunities and challenges of molecular catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*, p. 2216-64.
 [23] H. Lv *et al.*, Catalytic light-driven generation of hydrogen from water by iron dithiolene complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 11654-663.
 [24] D. Lukoyanov *et al.*, Reversible photoinduced reductive elimination of H₂ from the nitrogenase dihydride state, the E₄(4H) Janus intermediate, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 1320-27.
 [25] T.M. Buscagan *et al.*, N₂-to-NH₃ conversion by a triphos-iron catalyst and enhanced turnover under photolysis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2017**, *56*, p. 6921-26.
 [26] L. Merakeb, M. Robert, Advances in molecular electrochemical activation of dinitrogen, *Corr. Opin. Electrochem.*, **2021**, *29*, 100834.
 [27] E. Anxolabéhère-Mallart, F. Banse, Bioinspired molecular catalysts for homogenous electrochemical activation of dioxygen, *Corr. Opin. Electrochem.*, **2019**, *15*, p. 118-124.
 [28] AC. Casadevall *et al.*, Water oxidation catalysis with well-defined molecular iron complexes, Chapt. 4 in *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol. 74, R. van Eldik, C.D. Hubbard (eds), Academic Press, **2019**, p. 151-196.
 [29] T.E. Rosser *et al.*, Precious-metal free photoelectrochemical water splitting with immobilised molecular Ni and Fe redox catalysts, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, p. 4024-35.
 [30] B.M. Klepser, B.M. Bartlett, Anchoring a molecular iron catalyst to solar-responsive WO₃ improves the rate and selectivity of photoelectrochemical water oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 1694-97.
 [31] Y. Abderrazak *et al.*, Visible-light-induced homolysis of Earth-abundant metal-substrate complexes: a complementary activation strategy in photoredox catalysis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2021**, *60*, p. 21100-115.
 [32] G. Feng *et al.*, Decarboxylative C-C and C-N bond formation by ligand-accelerated iron photocatalysis, *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, *2019*, p. 6728-32.

Niklas von WOLFF¹, chargé de recherche, **Julien BONIN**¹, maître de conférences, et **Marc ROBERT**^{*1-2}, professeur.

¹ Université Paris Cité, Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire (LEM, UMR CNRS), Paris.

² Institut Universitaire de France (IUF), Paris.

* robert@u-paris.fr



ICNI Strasbourg (*in persona*)

2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON NONCOVALENT INTERACTIONS

18th-22nd July, 2022 | University of Strasbourg, France

Information, Registration and Abstract Submission:

<http://icni2021.unistra.fr>

Le fer aux degrés d'oxydation élevés pour la catalyse d'oxydation

Résumé La Nature réalise dans des conditions douces des réactions très difficiles, telles que l'oxydation du méthane, grâce aux sites actifs élaborés de nombreuses enzymes au fer dont l'efficacité catalytique est liée à leur capacité à former des espèces fer-oxo à haut degré d'oxydation. Des recherches abondantes ont été menées pour comprendre cette réactivité et créer des catalyseurs bio-inspirés fonctionnels qui puissent reproduire les propriétés fascinantes de ces enzymes. Une nouvelle approche est basée sur des dimères μ -nitruro de phthalocyanines et de porphyrines de fer. Leurs espèces dimériques fer-oxo, caractérisées par des méthodes spectroscopiques et théoriques, montrent une réactivité sans précédent, en particulier en oxydation du méthane et en défluoration oxydante des composés aromatiques poly- et perfluorés.

Mot-clés Oxydation biomimétique, catalyse bio-inspirée, fer à haut degré d'oxydation, dimères μ -nitruro, phthalocyanines, porphyrines.

Abstract High-valent iron for oxidation catalysis

Nature performs challenging reactions (e.g. methane oxidation) under mild conditions due to elaborated active sites of various iron-containing enzymes. Their catalytic efficiency is associated with their ability to form very reactive high-valent iron oxo species. Tremendous research has been performed to understand the mechanistic background of their reactivity with the ultimate objective to create practical bio-inspired catalysts reproducing the fascinating catalytic properties of enzymes. A novel approach is based on N-bridged diiron phthalocyanine and porphyrin complexes. Their diiron-oxo species characterized by spectroscopic and computational methods exhibit unprecedented reactivity exemplified by the oxidation of methane and the oxidative defluorination of poly- and perfluorinated aromatics.

Keywords Biomimetic oxidation, bio-inspired catalysis, high-valent iron species, μ -nitrido dimers, phthalocyanines, porphyrins.

Le fer, un métal clé dans la bio-oxydation et l'oxydation biomimétique

L'un des défis majeurs en catalyse est la création de systèmes chimiques capables d'effectuer des réactions très difficiles, comme l'oxydation des liaisons C-H, dans des conditions douces à l'image de ce que fait la Nature. La biodisponibilité du fer, couplée à sa capacité d'accéder à des états d'oxydation multiples, fait de lui un des métaux les plus utilisés en bio-oxydation par l'oxygène moléculaire. Les enzymes avec un site actif au fer catalysent l'oxydation des alcanes, des alcools, des aldéhydes, des amines, des sulfures, ainsi que l'époxydation des oléfines, les réactions de désalkylation et de déshydrogénation. Elles sont impliquées dans des processus vitaux tels que la synthèse d'hormones, le métabolisme des médicaments ou la détoxification. Toute cette chimie extrêmement riche et variée est directement liée à la capacité de ces enzymes à former des espèces fer-oxo à haut degré d'oxydation : $(L)Fe^{IV}=O$ ou $(L^{+})Fe^{IV}=O$ (L représentant les ligands du fer dans le site actif).

Deux grandes familles d'enzymes mononucléaires catalysent ces réactions d'oxydation (figure 1A) : les hémoprotéines, avec comme site actif une protoporphyrine IX de fer coordonné en position axiale par une cystéine (cytochrome P450, chloroperoxydase), une tyrosine ou une histidine (peroxydases, catalases) ; et les enzymes non hémiques [1]. Le motif structural commun des enzymes non hémiques est composé de deux histidines et un carboxylate.

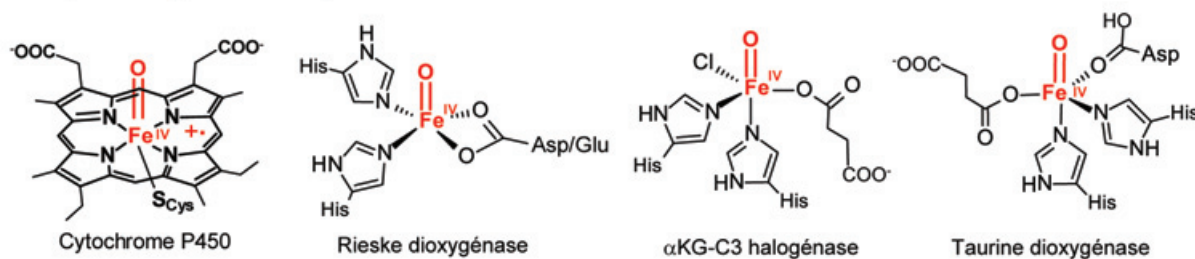
D'autres enzymes non hémiques contiennent deux atomes de fer dans leur site actif, typiquement coordonnés par deux histidines et quatre ligands carboxylates : par exemple la ribonucléotide réductase la, les désaturases d'acides gras,

l'oxygénase déformylante d'aldéhyde, la toluène monooxygénase et la méthane monooxygénase soluble [2]. Parmi elles, la méthane monooxygénase soluble (sMMO) est particulièrement intéressante car elle catalyse l'oxydation du méthane en méthanol en conditions douces (figure 1B).

En revanche, on ne connaît pas d'enzymes dont le site actif est composé de deux porphyrines de fer liées entre elles. Dans les cytochromes c peroxydases, les enzymes MauG et BthA contiennent deux hèmes à une distance supérieure à 20 Å et leurs fonctions catalytiques sont différentes [3].

Les enzymes hémiques et non hémiques, mono- et binucléaires, réagissent avec O_2 ou H_2O_2 pour former des espèces fer-oxo à un état d'oxydation élevé possédant des propriétés oxydantes fortes (figure 2). L'activation de l'oxygène moléculaire a lieu sur le site Fe^{II} par transfert de deux électrons. L'intermédiaire hydroperoxo $(L)Fe^{III}-OOH$ est commun à toutes ces enzymes et une coupure hétérolytique de la liaison O-O mène à la formation des espèces fer-oxo $(L)Fe^{IV}=O$, $(L^{+})Fe^{IV}=O$ (espèce appelée « compound I » dans le cas du cytochrome P450, très performante en oxydation [4]) ou $(L)Fe^{V}=O$, en fonction de la structure du ligand et de la sphère de coordination. La formation d'espèces $Fe^{V}=O(OH)$ a été proposée dans les oxygénases de Rieske [5] et des espèces $Fe^{V}=O$ ont été décrites dans plusieurs complexes biomimétiques non hémiques [6]. L'atome d'oxygène de toutes ces espèces, appelé « oxène », est inséré dans les liaisons C-H aliphatiques, benzyliques, aromatiques et dans les oléfines. La réactivité des complexes fer-oxo est très riche : ils catalysent l'oxydation des aldéhydes et des amines, les réactions d'halogénéation et de désaturation, le transfert d'électron et la génération de radicaux tyrosyles (figure 2) [1-2, 4].

A Enzymes hémique et non-hémiques mononucléaires



B Enzymes non-hémiques binucléaires

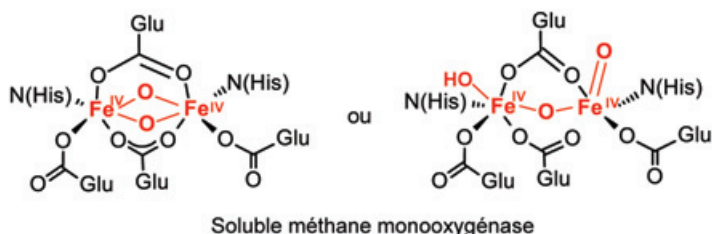


Figure 1 - Les sites actifs des principales enzymes hémiques et non hémiques.

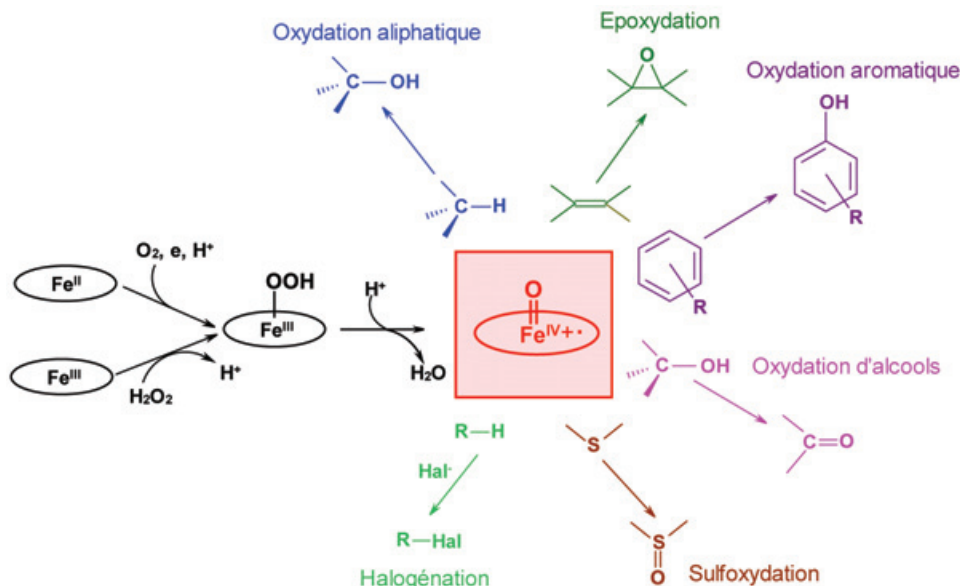


Figure 2 - Formation des complexes fer-oxo à haut degré d'oxydation et principales réactions d'oxydation impliquant ces espèces.

Il est à noter qu'il est aussi possible d'obtenir ces espèces actives fer-oxo selon une réaction directe des complexes $(L)Fe^{III}$ avec un oxydant autre que O_2 (H_2O_2 , $ROOH$, $PhIO...$), appelée couramment « court-circuit peroxydique ». Cette propriété est largement utilisée pour créer des systèmes catalytiques biomimétiques ou bio-inspirés. Ainsi, depuis une quarantaine d'années, de nombreux travaux ont été consacrés à mimer les propriétés catalytiques des enzymes à l'aide de complexes synthétiques tétrapyrroliques, en particulier à base de porphyrines [4], de phthalocyanines [7], ou de complexes non hémiques [8]. Ces catalyseurs ont montré des performances remarquables dans l'éventail de réactions présenté plus haut. Les propriétés catalytiques des complexes fer-oxo à haut état d'oxydation sont discutées dans de nombreuses et excellentes revues [1-2, 4-8]. Dans la suite de cet article, nous décrivons une nouvelle approche bio-inspirée qui a permis

de développer des catalyseurs d'oxydation très performants à base de dimères μ -nitruro de phthalocyanines et porphyrines de fer.

Les complexes macrocycliques biferriques μ -nitruro : un nouveau motif en catalyse bio-inspirée

Les enzymes les plus performantes pour l'oxydation de liaisons C-H sont d'une part celles contenant deux atomes de fer dans un environnement non hémique (comme dans la sMMO), et d'autre part les systèmes mononucléaires de fer à base de porphyrines (comme dans le cytochrome P450). Nous avons cherché à réunir ces deux caractéristiques dans une même entité : des complexes binucléaires dans lesquels le fer est complexé par des ligands macrocycliques, comme des porphyrines ou des phthalocyanines, les deux centres

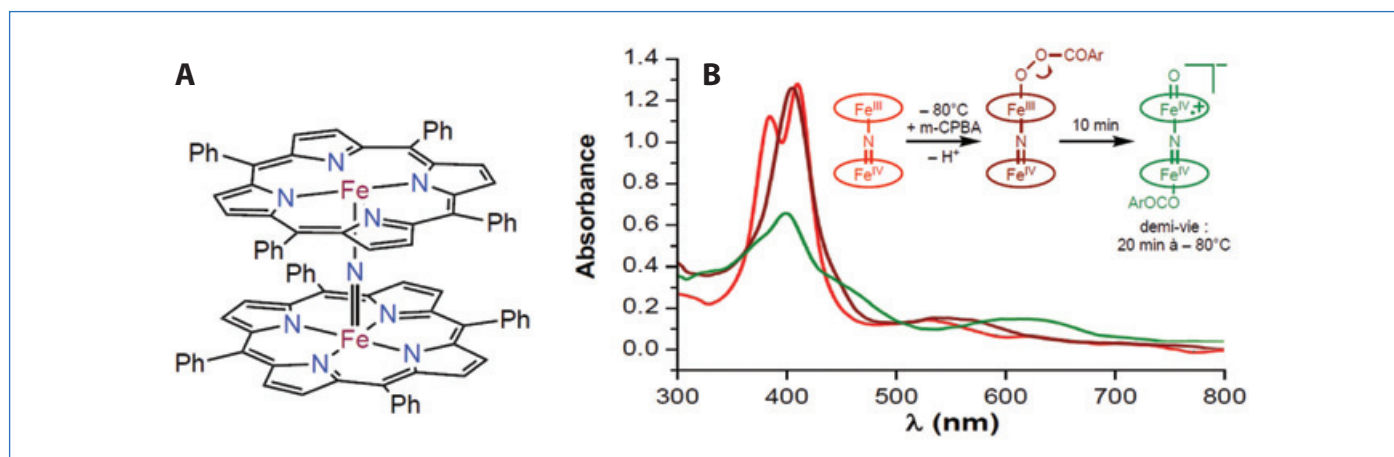


Figure 3 - Structure de dimère μ -nitruro et ses propriétés : (A) schéma du complexe $[(\text{TPP})\text{Fe}(\mu\text{-N})\text{Fe}(\text{TPP})]$; (B) suivi par spectroscopie UV-visible de la formation à -80°C du complexe oxo $[(\text{ArCOO})(\text{TPP})\text{Fe}(\mu\text{-N})(\text{Fe}=\text{O})(\text{TPP}^+)]^-$ en utilisant l'acide *m*-chloroperbenzoïque comme oxydant.

fer étant liés par un pont μ -nitruro (figure 3A). Le premier complexe de cette famille, le composé $[(\text{TPP})\text{Fe}(\mu\text{-N})\text{Fe}(\text{TPP})]$ (H_2TPP : tétraphénylporphyrine) contenant un ion Fe^{III} et un ion Fe^{IV} , donc un nombre impair d'électrons, a été préparé et caractérisé en 1976 [9]. Aucun système analogue n'existe en biologie et aucun système synthétique n'avait été testé en catalyse.

Les études par diffraction des rayons X ou par spectroscopie d'absorption X montrent que le cœur Fe-N-Fe est linéaire avec des longueurs de liaison $\text{Fe}-(\mu\text{-N})$ équivalentes de l'ordre de 1,65 Å. La distance $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ est donc assez courte, autour de 3,3 Å. La forte interaction entre ces trois atomes confère une grande stabilité à cette structure dimérique. La spectroscopie Mössbauer confirme que dans le complexe originel dit à valences délocalisées, avant oxydation, les deux ions fer sont indiscernables avec un degré d'oxydation + 3,5 [10].

Mise en évidence et caractérisations spectroscopiques des espèces oxo

La préparation et la caractérisation des espèces oxo des complexes de fer à haut état d'oxydation est très difficile même à très basse température, surtout dans le cas d'espèces extrêmement réactives. Par exemple, le complexe oxo du cytochrome P450 n'a été préparé et caractérisé qu'en 2010 [11]. Ce fut l'aboutissement des efforts de nombreuses équipes pendant des dizaines d'années [4]. Les systèmes mononucléaires enzymatiques ou biomimétiques forment des espèces oxo à partir des systèmes Fe^{II} ou Fe^{III} . Partir d'un degré d'oxydation plus élevé, en l'occurrence + 3,5 pour les systèmes μ -nitruro, peut sembler un handicap. Mais on peut aussi espérer former des composés à plus haut degré d'oxydation par comparaison aux composés mononucléaires, et donc des espèces encore plus fortement oxydantes [12].

En utilisant le complexe $[(\text{TPP})\text{Fe}(\mu\text{-N})\text{Fe}(\text{TPP})]$ avec la tétraphénylporphyrine comme ligand et l'acide méta-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) comme oxydant, nous avons réussi à préparer le complexe oxydé et à le caractériser à -80°C [13] (figure 3B). L'ensemble d'études poussées atteste de la formation du complexe $[(\text{ArCOO})(\text{TPP})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})(\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O})(\text{TPP}^+)]^-$ où deux ions Fe^{IV} identiques sont hexacoordonnés. Ils sont fortement couplés entre eux par une interaction antiferromagnétique pour former le cœur $\{\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}\}^{5+}$, et peu couplés au radical centré sur le macrocycle. Cette analyse a été complétée par des calculs quantiques [14-17]. De telles

espèces binucléaires bas spin avec de forts couplages antiferromagnétiques sont notoirement difficiles à décrire en DFT. Quel que soit leur degré de sophistication, les calculs convergent toujours vers un état fondamental comportant un cœur $\{\text{Fe}(\mu\text{-N})(\text{Fe}=\text{O})\}$ avec les ions Fe^{IV} et l'oxygène radicalaire, et l'état correspondant à un radical sur le macrocycle – cohérent avec les données expérimentales – est plus haut en énergie de 10 kcal/mol [16-17]. Cela illustre la difficulté d'établir les propriétés électroniques d'espèces à haut degré d'oxydation.

Ces composés sont les seuls complexes oxo binucléaires de fer avec des ligands macrocycliques à avoir été caractérisés. Ceci est lié à la présence du pont nitruro qui apporte à la fois une stabilisation importante de la structure binucléaire et l'accès à des hauts degrés d'oxydation du fer. Par ailleurs, les ligands macrocycliques semblent partie prenante en jouant le rôle de réservoir électronique supplémentaire pour le stockage d'équivalents oxydants.

Application en catalyse d'oxydation : une activité inégale

Pour vérifier l'effet d'une structure binucléaire sur la réactivité catalytique, des complexes oxo mono- et binucléaire ayant le même ligand macrocyclique, $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TPP}^+)=\text{O}$ et $(\text{TPP})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TPP}^+)=\text{O}$, ont été comparés dans l'oxydation de plusieurs alcanes. À -60°C , le complexe binucléaire est respectivement 26 et 130 fois plus actif que le complexe mononucléaire pour l'oxydation de l'éthylbenzène et de l'adamantane (figure 4).

À noter que plus l'énergie de la liaison C-H ($E_{\text{C-H}}$) est élevée, plus la différence de réactivité est grande. À -60°C , tandis que $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TPP}^+)=\text{O}$ ne réagit pas avec le cyclohexane ($E_{\text{C-H}} = 99 \text{ kcal mol}^{-1}$), $(\text{TPP})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TPP}^+)=\text{O}$ oxyde cet alcane avec une constante de vitesse $k = 0,079 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Une extrapolation en température indique une réactivité très élevée de $(\text{TPP})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TPP}^+)=\text{O}$ à 25°C pour l'oxydation de cette liaison forte ($k_{25^\circ\text{C}} = 3,4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, une valeur supérieure à celles publiées pour les autres complexes bio-inspirés) [18]. Les complexes binucléaires μ -nitruro à base de phtalocyanines (Pc) montrent également une rare efficacité dans l'oxydation du méthane et dans la défluoration oxydante des composés aromatiques riches en fluor, contrairement aux complexes bio-inspirés mononucléaires qui ne sont pas actifs vis-à-vis de ces composés.

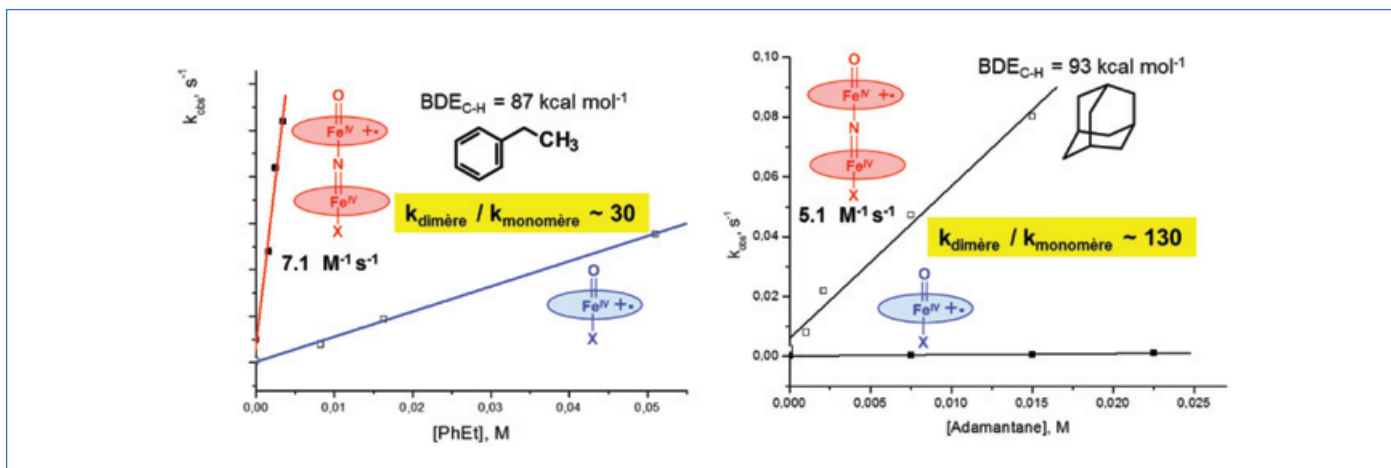


Figure 4 - Comparaison de la réactivité de deux espèces oxo pour l'oxydation d'éthylbenzène et de l'adamantane.

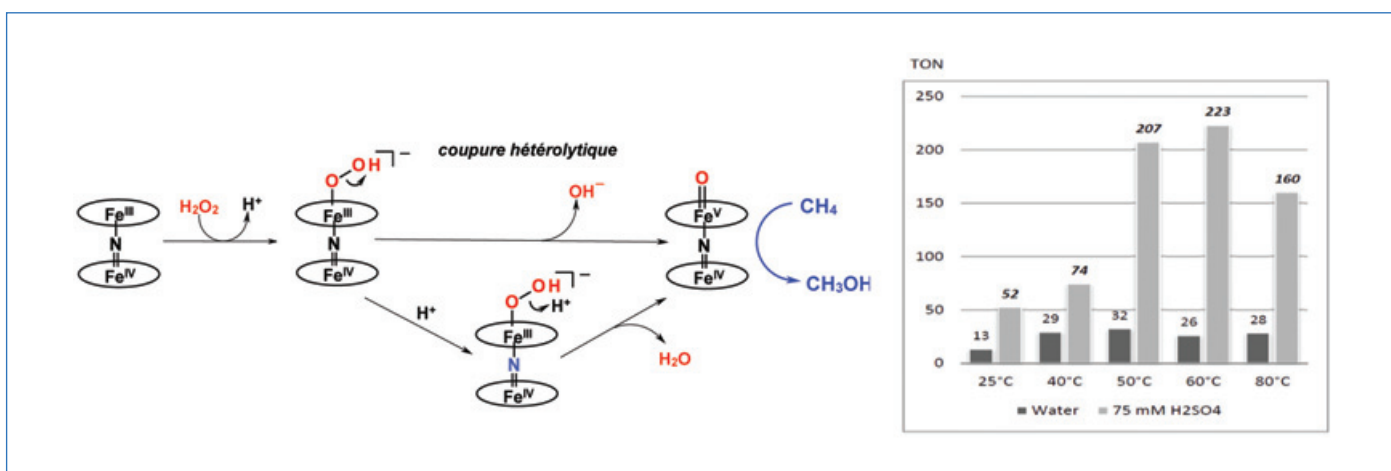


Figure 5 - Influence de l'acide et de la température sur l'efficacité en oxydation du méthane et mécanisme proposé pour la formation du complexe oxo : coupure hétérolytique de la liaison O-O du complexe hydroperoxo favorisée en présence d'acide par la protonation et le départ d'eau.

Une réaction notoirement difficile : l'oxydation ménagée du méthane

L'oxydation du méthane à basse température est un challenge industriel fondamental. Ce « gaz inerte de la chimie organique » est le composant du gaz naturel à la fois le plus répandu et le moins réactif ($E_{C-H} = 104,9 \text{ kcal mol}^{-1}$). La sMMO oxyde CH_4 en CH_3OH dans l'eau à température ambiante à l'aide d'une espèce fer-oxo, mais des systèmes chimiques biomimétiques capables d'oxyder le méthane n'avaient encore jamais été décrits.

Le complexe dimérique à base de tetra-*t*-butylphthalocyanine ($\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ supporté sur SiO_2 oxyde le méthane en un mélange d'acide formique (produit principal), de formaldéhyde et de méthanol dans l'eau pure, même à 25 °C, avec un « turnover number » (TON) de 13. Cette réactivité vis-à-vis du méthane a été observée uniquement avec le dimère μ -nitruro grâce aux propriétés oxydantes fortes du complexe oxo ($(\text{Pc})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{Pc}^+)=\text{O}$). Celui-ci est formé par la coupure hétérolytique de la liaison O-O du complexe hydroperoxo, qui est favorisée en présence d'acide via la protonation et le départ d'eau, un meilleur groupe partant par rapport à l'anion hydroxyde (figure 5) [10, 12].

En présence d'une faible quantité d'acide sulfurique, une forte augmentation de l'activité catalytique a été observée (figure 5). La meilleure activité catalytique (TON = 223) a été

obtenue à 60 °C dans 0,075 M H_2SO_4 . Le catalyseur hétérogène peut être utilisé dans trois cycles successifs. Au total, 495 molécules de méthane ont été transformées par molécule de catalyseur. C'est un résultat remarquable qui montre une grande efficacité de ce catalyseur dans ces conditions fortement oxydantes. La performance de ce système, qui fonctionne dans l'eau avec H_2O_2 comme oxydant, est comparable à celle du système de Periana, le plus efficace dans l'activation du CH_4 à « basse température », mais qui nécessite un métal noble (palladium ou platine) et des conditions beaucoup plus sévères (oléum, 220 °C) [19].

Les complexes μ -nitruro sont également performants dans l'oxydation d'autres alcanes, de composés aromatiques et alkylaromatiques. Par exemple, ces dimères μ -nitruro supportés sur SiO_2 , charbon ou Nafion montrent une performance prometteuse pour l'oxydation douce de l'éthane directement en acide acétique, et ce dans l'eau [10].

Pour mettre en lumière les différences de réactivité entre le site mononucléaire du « compound I » et le complexe binucléaire $(\text{L})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})(\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O})(\text{L}^+)$, le mécanisme d'hydroxylation du méthane a été modélisé en DFT [16, 20]. Les profils réactionnels montrent que l'énergie libre d'activation pour l'espèce active binucléaire est bien plus faible (15,7 kcal/mol pour le complexe avec porphyrazine, 12,6 kcal/mol pour le complexe avec porphyrine) que pour l'espèce oxo enzymatique (27,2 kcal/mol) (figure 6).

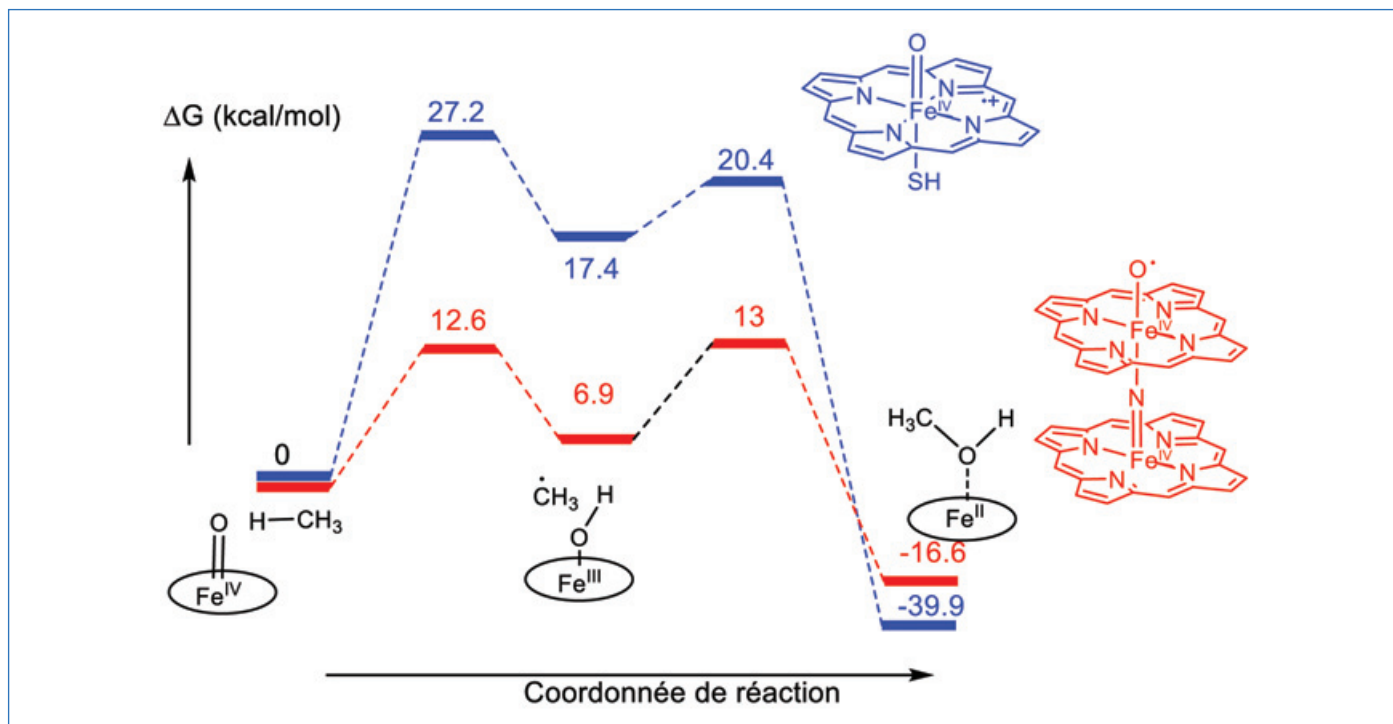


Figure 6 - Différences d'enthalpie libre (en kcal/mol) calculées par DFT par rapport aux réactants sur un modèle de site hémique (courbe bleue) et sur un complexe binucléaire μ -nitroso avec des macrocycles porphyriniques (courbe rouge).

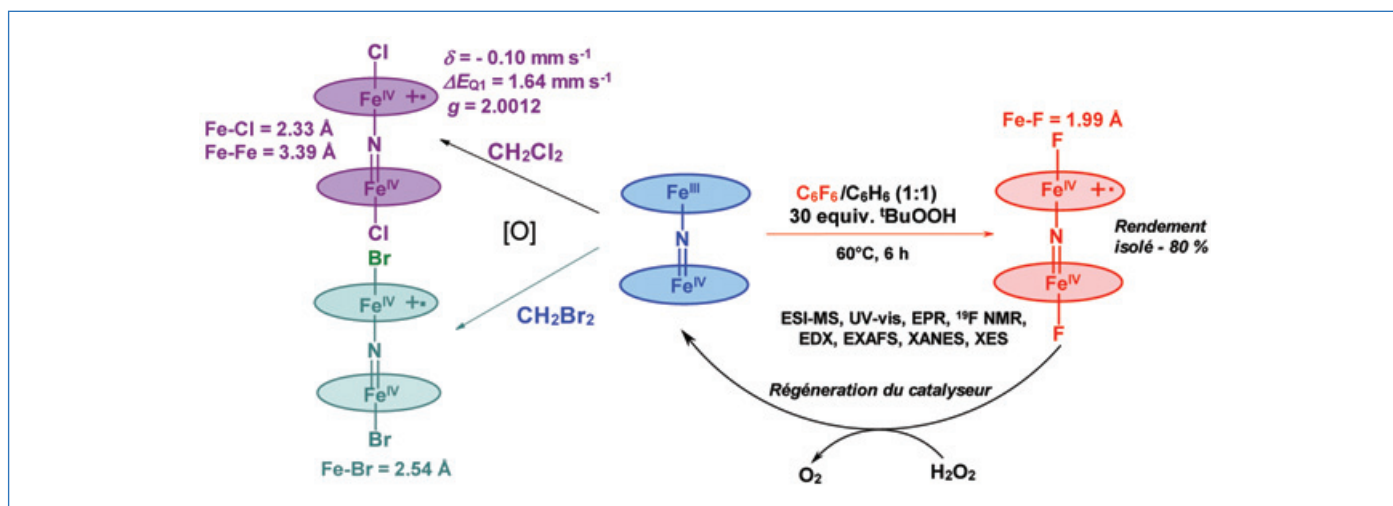


Figure 7 - Formation des complexes Fe^{IV} obtenus par déshalogénéation en conditions oxydantes.

Déshalogénéation en conditions oxydantes : une méthode de dépollution inédite

Une réaction entre $(\text{FePc}^{\dagger}\text{Bu}_4)_2\text{N}$ et ${}^t\text{BuOOH}$ dans CH_2Cl_2 ou CH_2Br_2 mène à la formation de complexes à haut degré d'oxydation avec deux halogénures comme ligands axiaux : $\text{Cl}-(\text{Pc})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{Pc}^{\dagger})-\text{Cl}$ ou $\text{Br}-(\text{Pc})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{Pc}^{\dagger})-\text{Br}$ avec des rendements de $\sim 95\%$ (figure 7) [21]. Ils font partie des rares complexes de Fe^{IV} avec un cation-radical sur le ligand macrocyclique qui sont stables à température ambiante. Dans ces complexes isoélectroniques de l'espèce $(\text{Pc})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{Pc}^{\dagger})=\text{O}$, le fragment Fe-N-Fe est toujours symétrique avec deux atomes de fer identiques (un seul doublet en spectroscopie Mössbauer).

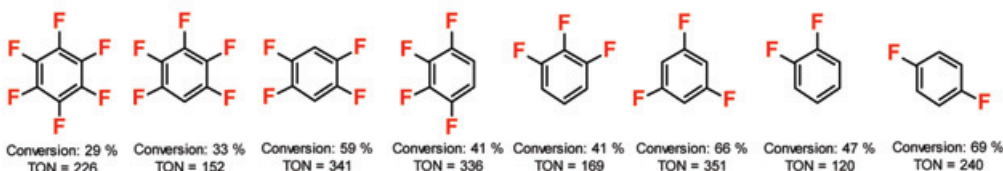
La formation de ces espèces signifie que le système $(\text{FePc}^{\dagger}\text{Bu}_4)_2\text{N}$ -peroxyde casse une liaison C-Cl de CH_2Cl_2 , un composé très stable, habituellement utilisé comme solvant pour les réactions d'oxydation. De plus, cette réactivité

déshalogénante peut être étendue à des composés aromatiques fluorés. Les composés fluorés sont utilisés massivement et de façon croissante dans de nombreux domaines (agriculture, médicaments, solvants, produits spéciaux, etc.). Par exemple, 40 % des produits utilisés dans l'agriculture et 25 % des médicaments contiennent du fluor. Or ces polluants émergents très nocifs s'accumulent dans l'environnement et sont récalcitrants vis-à-vis de la biodégradation et des méthodes de dépollution usuelles. De plus, les méthodes traditionnelles de transformation des liaisons C-F par activation organométallique et par réduction demandent des conditions anhydres et inertes.

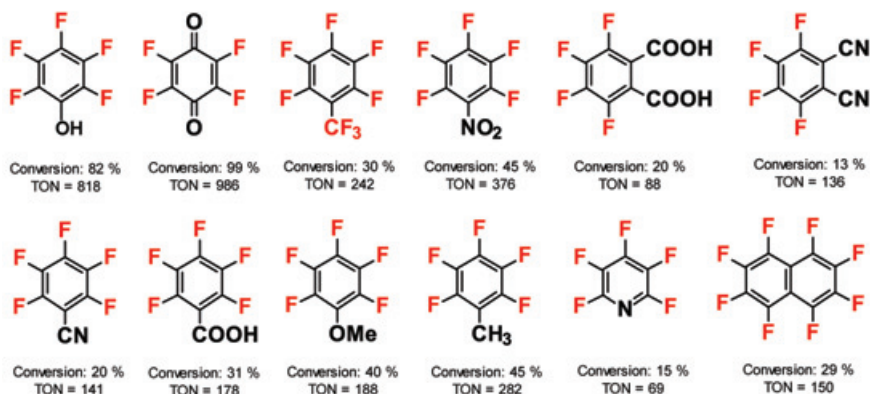
L'incubation du complexe $(\text{FePc}^{\dagger}\text{Bu}_4)_2\text{N}$ avec ${}^t\text{BuOOH}$ en présence d'hexafluorobenzène ($E_{\text{C-F}} = 154 \text{ kcal mol}^{-1}$) mène à la formation d'un complexe $\text{F}-(\text{Pc})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{Pc}^{\dagger})-\text{F}$ avec deux ions Fe^{IV} identiques coordonnés par deux anions F^- à une distance de 1,99 Å et une phthalocyanine radical cation [22]. De par l'électronégativité très élevée du fluor, l'activation des

Défluoration homogène

Benzènes fluorés



Aromatiques fluorés fonctionnalisés



Défluoration hétérogène

Composés aromatiques fluorés solubles dans l'eau



Minéralisation efficace de pentafluorophénol

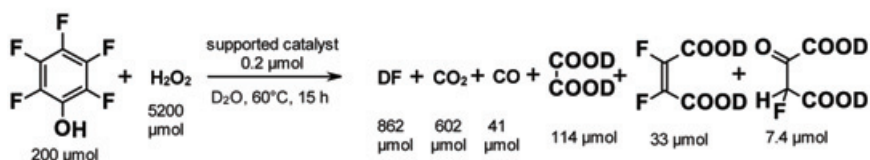


Figure 8 - Défluoration par catalyse homogène : $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}:\text{substrat}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:250:4000$, CD_3CN , 60°C , 15 h ; et défluoration par catalyse hétérogène : $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}/\text{charbon}:\text{substrat}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1000:26000$, D_2O , 60°C , 15 h. Les TON correspondent au nombre de moles de F formées par mole de catalyseur.

liaisons C-F est habituellement faite par des espèces riches en électrons : complexes métalliques dans un état d'oxydation bas, réducteurs et nucléophiles forts. Cette défluoration oxydante des aromatiques perfluorés est unique, sans précédents chimiques ou biochimiques, car il s'agit de l'activation par un oxydant très pauvre en électrons d'une liaison C-F formée avec l'élément le plus électro-négatif.

Cette réaction stœchiométrique a été rendue catalytique en utilisant H_2O_2 qui sert à la fois d'oxydant pour former le complexe actif oxo, et de réducteur de l'espèce $\text{F}-(\text{Pc})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{Pc}^+)-\text{F}$ pour régénérer le complexe initial $(\text{Pc})\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{Pc})$ avec dégagement d' O_2 et de HF fermant ainsi le cycle catalytique. De nombreux composés aromatiques per- et polyfluorés avec différents substituants ont été transformés avec des TON élevés (figure 8).

Cette nouvelle approche de l'activation des liaisons C-F ouvre des perspectives considérables en termes d'applications.

Contrairement aux systèmes organométalliques et réducteurs, $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ supporté sur charbon est très efficace dans l'eau et sous air, à $20\text{-}60^\circ\text{C}$. Le TON en défluoration de $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ s'élève à 4 825 liaisons C-F transformées par molécule de complexe et 89 % du fluor organique a été transformé en F. Une minéralisation de $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ de 54 % a été obtenue dans l'eau, à l'aide de H_2O_2 , par 0,1 mol% de catalyseur hétérogène (figure 8). Les points forts de cette méthode de dépollution sont :

- l'utilisation des phtalocyanines à faible coût, facilement accessibles à l'échelle industrielle ;
- l'utilisation d'eau oxygénée, oxydant propre, bon marché et largement utilisé dans l'industrie ;
- le procédé pouvant être réalisé dans les solvants organiques (le cas des effluents industriels) ou dans l'eau (purification de l'eau) ;
- les conditions douces du procédé, économes en énergie.

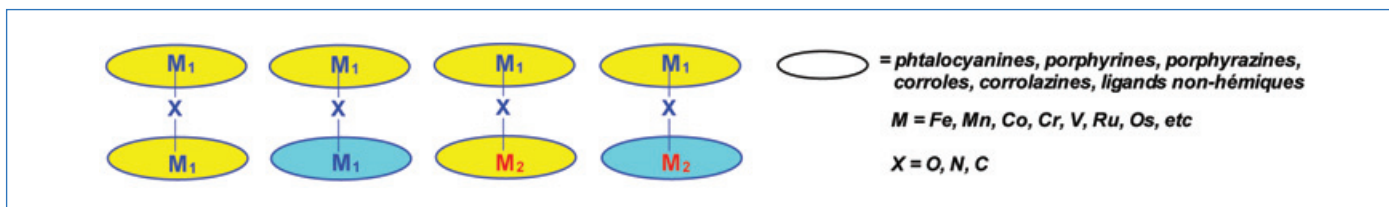


Figure 9 - Richesse structurale des complexes binucléaires à un atome pontant.

Développements futurs

Les complexes oxo binucléaires issus des systèmes μ -nitrido sont beaucoup plus performants comme oxydants que leurs analogues mononucléaires. Contrairement à l'espèce oxo du cytochrome P450, une des enzymes les plus puissantes en oxydation, et aux complexes bio-inspirés mononucléaires, ils sont capables d'oxyder le méthane ou de transformer les aromatiques poly- et perfluorés. Ce système catalytique a un grand potentiel pour le développement de procédés efficaces et économiques pour éliminer ces polluants particulièrement récalcitrants. Les résultats déjà obtenus montrent le grand intérêt d'une plateforme binucléaire macrocyclique pour développer des catalyseurs homogènes, hétérogènes et supramoléculaires très performants [10]. Cette plateforme binucléaire est très modulable : les différents ligands, métaux et même les groupes pontants peuvent être utilisés dans des arrangements homo- et hétéroleptiques ainsi que homo- et hétérométalliques (figure 9).

Le développement de ces catalyseurs par changement de la structure permettra une modification des propriétés physico-chimiques et surtout des propriétés catalytiques sur mesure pour les applications visées.

- [1] M. Guo, T. Corona, K. Ray, W. Nam, Heme and non-heme high-valent iron and manganese oxo cores in biological and abiological oxidation reactions, *ACS Cent Sci.*, **2019**, *5*, p. 13-28.
 [2] B. Battistella, K. Ray, O₂ and H₂O₂ activations at dinuclear Mn and Fe active sites, *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, *408*, art. 213176.
 [3] X. Li *et al.*, A catalytic di-heme bis-Fe(IV) intermediate, alternative to an Fe(IV)=O porphyrin radical, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2008**, *105*, p. 8597-600 ; K. Rizzolo *et al.*, A widely distributed di-heme enzyme from *Burkholderia* that displays an atypically stable bis-Fe(IV) state, *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, art. 1101.
 [4] X. Huang, J.T. Groves, Oxygen activation and radical transformations in heme proteins and metalloporphyrins, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, p. 2491-553.
 [5] S.M. Barry, G.L. Challis, Mechanism and catalytic diversity of Rieske non-heme iron-dependent oxygenases, *ACS Catal.*, **2013**, *3*, p. 2362-70.
 [6] F. Tiago de Oliveira *et al.*, Chemical and spectroscopic evidence for an Fe^V-oxo complex, *Science*, **2007**, *315*, p. 835-838 ; I. Pratt *et al.*, Observation of Fe(V)=O using variable-temperature mass spectrometry and its enzyme-like C-H and C=C oxidation reactions, *Nat. Chem.*, **2011**, *3*, p. 788-793 ; M. Ghosh *et al.*, Formation of a room temperature stable Fe^V(O) complex: reactivity toward unactivated C-H bonds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 9524-27.
 [7] A.B. Sorokin, Phthalocyanine metal complexes in catalysis, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 8152-91.
 [8] X. Engelman, I. Monté-Perez, K. Ray, Oxidation reaction with bioinspired mononuclear non-heme metal-oxo complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, p. 7632-7649 ; S. Kal, S. Xu, L. Que Jr., Bio-inspired nonheme iron oxidation catalysis: involvement of oxoiron(V) oxidants in cleaving strong C-H bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, p. 7332-49.
 [9] D.A. Summerville, I.A. Cohen, Metal-metal interactions involving metalloporphyrins. III. Conversion of tetraphenylporphyrin(III) azide to an N-bridged heme dimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, p. 1747-52.

- [10] P. Afanasiev, A.B. Sorokin, μ -Nitrido diiron macrocyclic platform: particular structure for particular catalysis, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, p. 583-593.
 [11] J. Rittle, M.T. Green, Cytochrome P450 compound I: capture, characterization and C-H bond activation kinetics, *Science*, **2010**, *330*, p. 933-937.
 [12] A.B. Sorokin, E.V. Kudrik, D. Bouchu, Bio-inspired oxidation of methane in water catalyzed by N-bridged diiron phthalocyanine complex, *Chem. Commun.*, **2008**, p. 2562-64.
 [13] E.V. Kudrik *et al.*, An N-bridged high-valent diiron-oxo species on a porphyrin platform that can oxidize methane, *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, p. 1024-29.
 [14] C. Colombari *et al.*, X-ray absorption and emission spectroscopies of X-bridged diiron phthalocyanine complexes (FePc)₂X (X = C,N,O) combined with DFT study of (FePc)₂X and their high-valent diiron oxo complexes, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, p. 11517-530.
 [15] L.P. Cailler *et al.*, Comparative study of the electronic structures of μ -oxo, μ -nitrido and μ -carbido diiron octaethylporphyrin complexes and their catalytic activity in cyclopropanation of olefins, *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, p. 1104-16.
 [16] M.G. Quesne *et al.*, Origin of the enhanced reactivity of μ -nitrido-bridged diiron(IV)-oxo porphyrinoid complexes over cytochrome P450 compound I, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, p. 2230-43.
 [17] Q.M. Phung, K. Pierloot, Electronic structure of N-bridged high-valent diiron-oxo, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, p. 12491-496.
 [18] J. Serrano-Plana *et al.*, Trapping a highly reactive nonheme iron intermediate that oxygenates strong C-H bonds with stereoretention, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, p. 15833-842.
 [19] R.A. Periana *et al.*, Platinum catalysts for the high-yield oxidation of methane to a methanol derivative, *Science*, **1998**, *280*, p. 560-564.
 [20] U. Isci *et al.*, Site-selective formation of an iron(IV)-oxo species at the more electron-rich iron atom of heteroleptic μ -nitrido diiron phthalocyanines, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, p. 5063-75.
 [21] P. Afanasiev, D. Bouchu, E.V. Kudrik, J.-M.M. Millet, A.B. Sorokin, Stable N-bridged diiron(IV) phthalocyanine cation-radical complexes: synthesis and properties, *Dalton Trans.*, **2009**, p. 9828-36.
 [22] C. Colombari, E.V. Kudrik, P. Afanasiev, A.B. Sorokin, Catalytic defluorination of perfluorinated aromatics under oxidative conditions using N-bridged diiron phthalocyanine, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 11321-330.

Geneviève BLONDIN¹, directrice de recherche au CNRS, **Pascale MALDIVI**², chercheur au CEA, et **Alexander B. SOROKIN**^{*3}, directeur de recherche au CNRS.

¹Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (LCBM, UMR 5249), Université Grenoble Alpes, CEA, CNRS, Institut de Recherche Interdisciplinaire de Grenoble (CEA Grenoble).

²Laboratoire Systèmes Moléculaires et nanoMatériaux pour l'Énergie et la Santé (SyMMES, UMR 5819, CEA-Université Grenoble Alpes-CNRS), Institut de Recherche Interdisciplinaire de Grenoble (CEA-Grenoble).

³Institut de Recherches sur la Catalyse (IRCELYON, UMR CNRS 5256), Université Lyon 1.

* alexander.sorokin@ircelyon.univ-lyon1.fr

Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

Bilan des approbations FDA en mars 2022

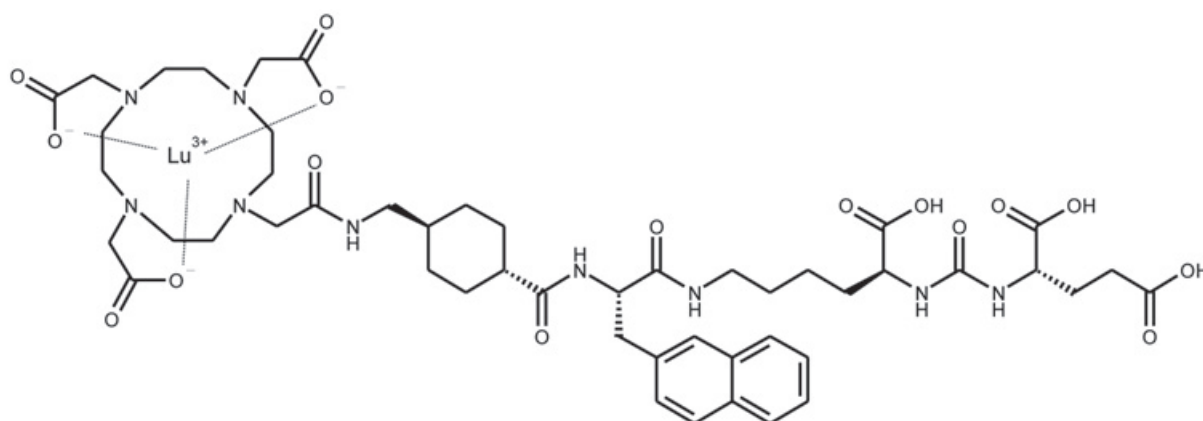
Au cours de cette période, deux nouvelles molécules de synthèse et une molécule d'origine biologique ont été approuvées.

Molécules de synthèse

Principe actif	Compagnie	Indication
Ganaxolone	Marinus Pharamceuticals Inc.	Épilepsie
Lutetium Lu-177 vipivotide tetraxetan	AAA USA Novartis	Cancer de la prostate progressif, métastatique, résistant à la castration

La **ganaxolone** est un stéroïde dont le mécanisme d'action exact est inconnu ; des études précliniques suggèrent qu'il agit sur les crises d'épilepsie en bloquant la propagation des décharges et en élevant le seuil épileptogène.

Le **lutetium Lu-177 vipivotide tetraxetan** est un radioconjugué composé de PSMA-617, un ligand ciblant l'antigène membranaire spécifique de la prostate (PSMA), conjugué au radio-isotope émetteur β du lutétium-177. Le complexe cible spécifiquement les cellules tumorales exprimant le PSMA, ce qui amène la source du rayonnement β (propagation courte dans l'eau) au contact des cellules tumorales.



Structure du lutetium Lu-177 vipivotide tetraxetan

N° CAS : 1703749-62-5 ; nomenclature : (177Lu)lutetium(3+)2-[4,7-bis(carboxylatométhyl)-10-[[[[(1r,4r)-4-[[[(1S)-1-[[[(5S)-5-carboxy-5-[[[(1S)-1,3-dicarboxypropyl]carbamoyl]amino]pentyl]carbamoyl]-2-(naphthalen-2-yl)éthyl]carbamoyl]cyclohexyl]méthyl]carbamoyl] méthyl]-1,4,7,10-tetraazacyclododécane-1-yl]acétate.

Molécule d'origine biologique

Principe actif	Type de molécule	Compagnie	Indication
Nivolumab et relatlimab-rmbw	Anticorps monoclonaux	Bristol Myers Squibb	Mélanome non résecable ou métastatique

L'association de **nivolumab** et **relatlimab-rmbw** est indiquée pour le traitement des patients adultes et pédiatriques de 12 ans ou plus atteints d'un mélanome non résecable ou métastatique. L'association du nivolumab (anti-PD-1) et du relatlimab (anti-LAG-3) conduit à une activation accrue des lymphocytes T par rapport à l'activité de l'un ou l'autre des anticorps seuls. L'expression de LAG-3 sur la paroi des lymphocytes est fortement augmentée au niveau de plusieurs cancers dont le mélanome. Le relatlimab (en association avec le nivolumab) est le premier anticorps bloquant LAG-3 qui démontre un bénéfice dans une étude de phase 3.

Nouvelles substances actives phytopharmaceutiques

(avril 2022)

Nous signalons tout d'abord l'engagement des fabricants de produits professionnels de protection des plantes à faire figurer, de façon généralisée d'ici la fin 2023, le mode d'action biochimique de leurs produits sur l'emballage, sous la forme d'un code développé par les comités d'action contre la résistance (RAC) (aux fongicides, aux herbicides et aux insecticides). Le but est de fournir une information aux utilisateurs et conseillers qui devrait leur permettre de choisir des produits de modes d'action alternatifs pour diminuer la sélection d'individus résistants, puisque, lorsqu'ils deviennent majoritaires, ils entraînent la perte d'efficacité des produits. Au-delà de cet objectif d'agriculture durable, les scientifiques se réjouiront de l'élargissement de ce partage de connaissances qui doit inviter aussi chacun à les compléter et à les contrôler.

Retraits d'AMM

Treize retraits sont prononcés contre douze insecticides à base d'indoxacarbe et un nématicide à base d'extrait d'ail.

Nouvelles autorisations

Huit nouvelles AMM concernent un insecticide, deux attractifs phéromones, deux fongicides et trois herbicides.

L'insecticide est à base de flonicamide sous forme de granulés dispersables pour larges usages en grandes cultures, arboriculture, cultures légumières et ornementales, et cultures porte-graines, tropicales, plantes à parfum, aromatiques, médicinales et condimentaires.

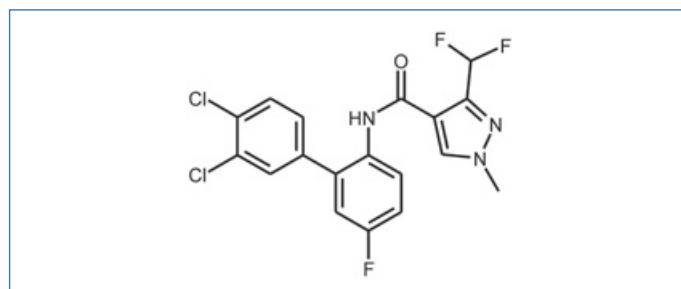
Les deux attractifs, agissant par confusion sexuelle, pour viticulture, sont à base d'acétate de (E,Z)-7,9-dodécadiène-1-yle sous forme de générateur d'aérosol.

Le fongicide, à base de bixafen associé au fluopyram, en concentré émulsionnable, est destiné aux grandes cultures.

Les herbicides sont respectivement à base de rimsulfuron en granulés dispersables pour grandes cultures et cultures légumières ; à base de prosulfocarbe en concentré émulsionnable pour grandes cultures, cultures légumières et ornementales et cultures porte-graines, tropicales, plantes à parfum, aromatiques, médicinales et condimentaires ; enfin à base de sulcotrione en suspension concentrée pour grandes cultures.

Renouvellements et modifications d'AMM

Les AMM d'un stimulant de défenses naturelles à base d'acibenzolar-S-méthyle et d'un désinfectant aussi fongicide, bactéricide et virucide, à base d'acide benzoïque, sont renouvelées après réexamen suite à réapprobation de la substance active. Un molluscicide à base de phosphate de Fe(III) dihydrate et un fongicide à base d'azoxystrobine sont renouvelés avec modification des conditions d'emploi. Un régulateur de croissance à base de prohexadione-calcium est renouvelé avec extension d'usage mineur. Un fongicide à base d'une souche de *Bacillus subtilis* est renouvelé avec extension d'usage majeur.



Le bixafen, ou N-[2-(3,4-dichlorophényl)-4-fluorophényl]-3-(difluorométhyl)-1-méthylpyrazole-4-carboxamide. CAS : 581809-46-3.

Pour plus d'informations : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bixafen>

Le **bixafen** est un fongicide systémique de Bayer homologué pour la première fois en 2012. Il inhibe la succinate déshydrogénase et bloque la respiration cellulaire. On l'utilise en traitement des parties aériennes contre de nombreux champignons parasites de céréales. Il est très persistant, dans les sols avec une demi-vie de 963 à 1 773 jours en condition aérobie, et dans l'eau avec une demi-vie jusqu'à 6 793 jours en aérobiose.

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).

Mercredi 10 novembre 2021

Chimie et Agriculture durable

Un partenariat en constante évolution scientifique

Retrouvez l'intégralité du colloque en rediffusion : <https://vimeopro.com/maisondelachimie/chimie-et-agriculture-durable>

Fondation de la Maison de la Chimie

Le recyclage enzymatique du PET

Résumé Malgré une production industrielle récente, les plastiques ont envahi notre quotidien, entraînant une prise de conscience collective sur la nécessité de considérer leur fin de vie comme un enjeu environnemental et sociétal. Cet article s'intéresse plus particulièrement au polyéthylène téréphtalate (PET) pour évoquer ses méthodologies de recyclage. Une attention particulière est portée sur la technologie de recyclage enzymatique révolutionnaire co-développée par Carbios et le Toulouse Biotechnology Institute, car elle permet son recyclage *ad infinitum*, contrairement au procédé thermomécanique usuel.

Mots-clés **Plastique, PET, recyclage, ingénierie enzymatique, procédé.**

Abstract **Enzymatic recycling of PET**

While only recently emerged, plastics ingrained in our daily lives, rising a collective awareness of the need to consider their end of life as an environmental and societal issue. This article specially focuses on polyethylene terephthalate (PET) and its recycling methodologies. A particular attention is paid to the revolutionary enzymatic recycling technology implemented by Carbios and the Toulouse Biotechnology Institute, as it allows PET recycling *ad infinitum*, unlike the usual thermomechanical process.

Keywords **Plastics, PET, recycling, enzymatic engineering, process.**

Les plastiques : classification, usage et production

Le terme plastique désigne un polymère synthétique, à l'instar des polymères naturels (cellulose, protéine, ADN), qui peut être moulé ou soufflé pour former un objet ou un film. Le premier plastique synthétique, la Bakélite, fut introduit en 1907 et aujourd'hui, il existe une diversité de polymères plastiques [1]. La liaison chimique entre monomères constitutifs, la masse moléculaire et le degré de polymérisation, ainsi que le procédé de fabrication vont régir différentes caractéristiques mécaniques et chimiques de ces polymères telles que par exemple leur organisation en microstructures (polymères cristallin, semi-cristallin ou amorphe), leur résistance, leur comportement à la chaleur ou encore leur transparence, et ainsi leurs applications et les solutions envisageables pour traiter leur fin de vie.

En 2017, 438 millions de tonnes (Mt) de plastiques étaient produites, réparties en 348 Mt de résines, 62 Mt de fibres et 27 Mt d'additifs [2]. En 2019, 40 % de la demande européenne en résines était destinée à la fabrication d'emballages, et les PP (polypropylène), PE (polyéthylène), PVC (chlorure de polyvinyle), PS (polystyrène) et PET (polyéthylène téréphtalate) représentaient 80 % de cette demande, toutes applications confondues [3].

Les plastiques et leur devenir

En 2017, 328 Mt de plastiques finissaient en déchets [2]. Or moins de 1 % sont biodégradables [4] et les plastiques dits inertes, tels que PP et PE, sont dégradés à l'échelle de centaines d'années. En Europe, 47 % des déchets plastiques de type résine ont pu être collectés et seulement 32,5 % recyclés en 2018, contre 42,6 % incinérés et 24,9 % mis en décharge [3]. Ce sont donc encore des millions de tonnes de plastiques qui s'accumulent dans notre environnement. L'impact du plastique sur la santé et les écosystèmes est un problème sanitaire largement débattu, en termes de maintien de la biodiversité à l'échelle mondiale, mais est également une menace pour les activités économiques qui en dépendent [5].

Dans le contexte actuel d'environnement durable et au regard des pollutions que ces matières engendrent, deux aspects sont particulièrement considérés lorsqu'un plastique est évoqué : l'origine des monomères, biosourcés ou issus du carbone fossile, et la gestion de sa fin de vie [6].

Focus sur le PET

Le PET apparaît au sortir de la Seconde Guerre mondiale pour la fabrication de fibres visant à remplacer le coton [7]. C'est un polyester thermoplastique semi-aromatique et semi-cristallin constitué de deux monomères régulièrement alternés – AT (acide téréphtalique) et EG (éthylène glycol). S'il existe du PET partiellement biosourcé, sa production (200 kt en 2019 [4]) est anecdotique par rapport au PET conventionnel produit par polycondensation de monomères issus de la pétrochimie (82 Mt/an) [8]. Il est utilisé principalement dans les domaines du textile (54 %, le polyester représentant 80 % des fibres synthétiques avec une production de 44 Mt/an) et de l'emballage [8].

Les solutions de recyclage du PET : un enjeu collectif et des solutions diverses

La décomposition du PET en milieu marin est estimée à plus de cent ans [9] ; il est donc particulièrement important de gérer au mieux sa fin de vie. Bien que les emballages en PET soient collectés à hauteur de 70 % en Europe, à peine 10 % des bouteilles sont réellement recyclées en nouvelles bouteilles [10]. En effet, le procédé de recyclage thermomécanique utilisé actuellement ne permet de recycler qu'une faible fraction de PET, car il souffre des problèmes de pollution des déchets intrants, ce qui implique des étapes de tri drastiques en amont [11].

Par ailleurs, l'étape de fusion du PET mise en œuvre dans ce procédé thermomécanique engendre une dégradation des propriétés du plastique, et ce PET recyclé doit donc être mélangé à du PET vierge pour obtenir un PET de qualité suffisante pour l'application primaire [12]. Ce PET recyclé est donc

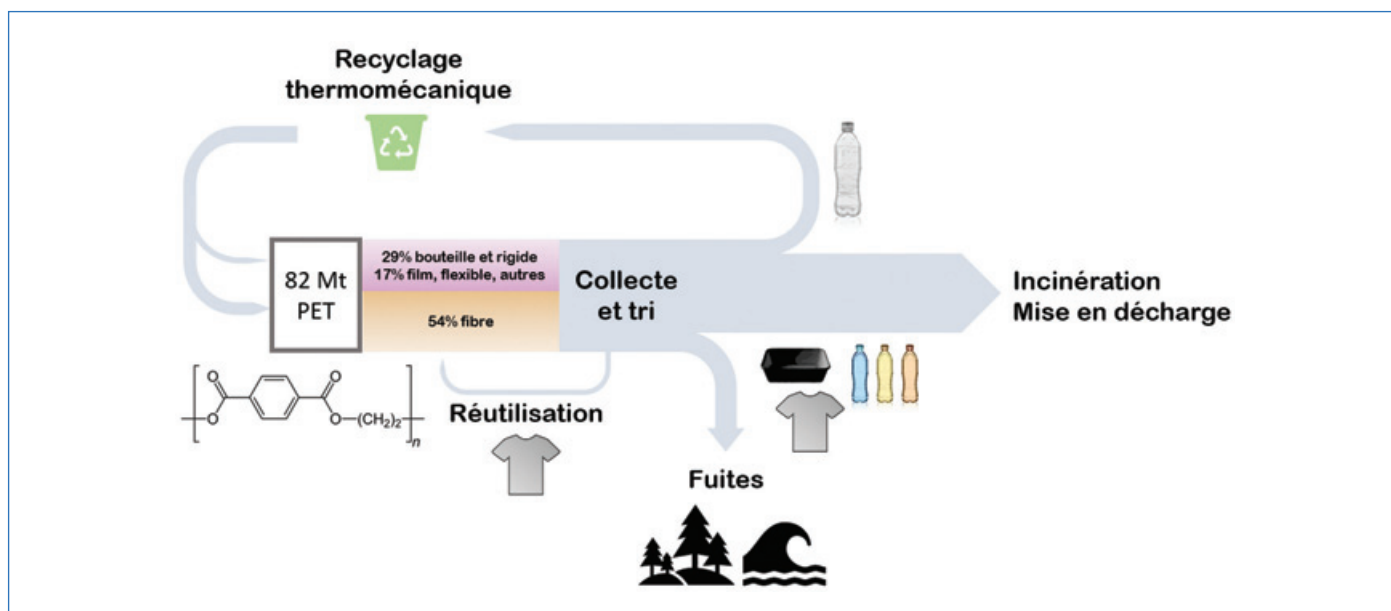


Figure 1 - Flux de matière PET : encore trop peu de déchets PET valorisés en boucle fermée.

principalement destiné à des applications secondaires, telles que le textile, lui-même très mal voire non recyclé (80 % des fibres sont incinérées ou mises en décharge). Finalement, certains produits en PET ne peuvent pas être recyclés par cette technique (fibres, PET coloré, opaque ou multicouche). C'est donc en réalité un recyclage en boucle ouverte, qui ne résout pas sa fin de vie ultime.

Alors qu'en 2014, le recyclage par voie chimique du PET avait été estimé économiquement viable pour un débit minimum de 150 kt par an, et ainsi plutôt envisagé pour du « up-cycling » en produits de haute valeur ajoutée [13-14], deux projets industriels de recyclage de PET par voie chimique ont récemment été annoncés par les sociétés Loop Industries et Eastman.

Enfin, des procédés de transformation du déchet plastique, en carburant (pyrolyse ou gazéification) ou en énergie (incinération), permettent de le valoriser sans pour autant permettre son recyclage à proprement parler.

La figure 1 présente une vision globale des flux de matières PET.

Complémentaire à toutes ces technologies, le recyclage enzymatique présente de nombreux avantages, la spécificité de l'enzyme permettant :

- de s'affranchir d'un tri drastique en amont ;
- de traiter toutes sortes de déchets PET (résines claires, colorées, opaques, complexes, matières textiles, fibres...);
- une conduite en conditions douces de température et pression, en milieu aqueux ;
- un retour aux monomères, synonyme donc de recyclage à l'infini pour limiter le recours au carbone fossile.

En 2012, la société française Carbios, pionnière dans le monde de la bioplasturgie, vient proposer aux chercheurs du Toulouse Biotechnology Institute (TBI) de relever ensemble ce défi en montant le projet Thanaplast™, financé par BPI France entre 2012 et 2017, et suivi par le projet Circular Economy PET financé par l'Ademe entre 2018 et 2021.

Le recyclage enzymatique avec Carbios et TBI

La première enzyme permettant de dépolymériser du PET fut identifiée en 2005 [15]. Depuis, de nombreuses enzymes ont

été décrites comme présentant des capacités d'hydrolyse du PET, avec des performances malgré tout limitées ne permettant pas de laisser entrevoir un procédé industriel [16], et ce malgré un effort permanent pour développer des méthodologies expérimentales ou informatiques permettant de découvrir de nouvelles PETases [17-18] ou de les optimiser [19]. Ces enzymes appartiennent à la classe des α/β hydrolases : lipases, estérases et cutinases (EC 3.1), mais leur mode d'action est encore peu compris et la nature du substrat joue un rôle clé (taille, forme, épaisseur et cristallinité).

En avril 2020, TBI et Carbios font la couverture de la revue *Nature* pour leur travaux [20]. En alliant les sciences de la vie et les sciences des matériaux, les auteurs développent un procédé de recyclage enzymatique du PET reconnu comme la technologie enzymatique de plus haut TRL (« technology readiness level » 5) [21]. Ils proposent une solution de premier plan pour aller vers une économie circulaire du PET : l'enzyme permet de dépolymériser 90 % d'une suspension à 200 g/L de déchets de PET colorés en AT et EG en moins de 10 h avec une productivité jamais égalée (16,7 g d'AT.L⁻¹.h⁻¹). Les monomères EG et AT peuvent ensuite être purifiés puis utilisés pour produire du PET et fabriquer de nouvelles bouteilles de qualité alimentaire [22], dont les propriétés sont identiques à celles produites par polymérisation de monomères issus de la pétrochimie, démontrant ainsi la circularité du procédé (figure 2).

Mais comment y sont-ils arrivés ? Ils ont su répondre à des phénomènes antinomiques...

Le PET est caractérisé par une température de transition vitreuse (T_g) avoisinant 75 °C, proche de celle où les zones amorphes deviennent mobiles et donc accessibles. Les PETases dépolymérisent principalement les PET de faible cristallinité par action sur ces zones amorphes [23]. Malgré tout, l'incubation prolongée du PET à une température voisine de la T_g va induire un réarrangement des fractions amorphes vers une architecture plus ordonnée, cristalline, limitant alors la dépolymérisation enzymatique. Ce phénomène de recristallisation peut donc être considéré comme une réaction compétitive à la cinétique d'hydrolyse enzymatique.

Grâce à cette connaissance de la matière, Carbios a pu établir le cahier des charges pour son procédé [24] : substrat de faible

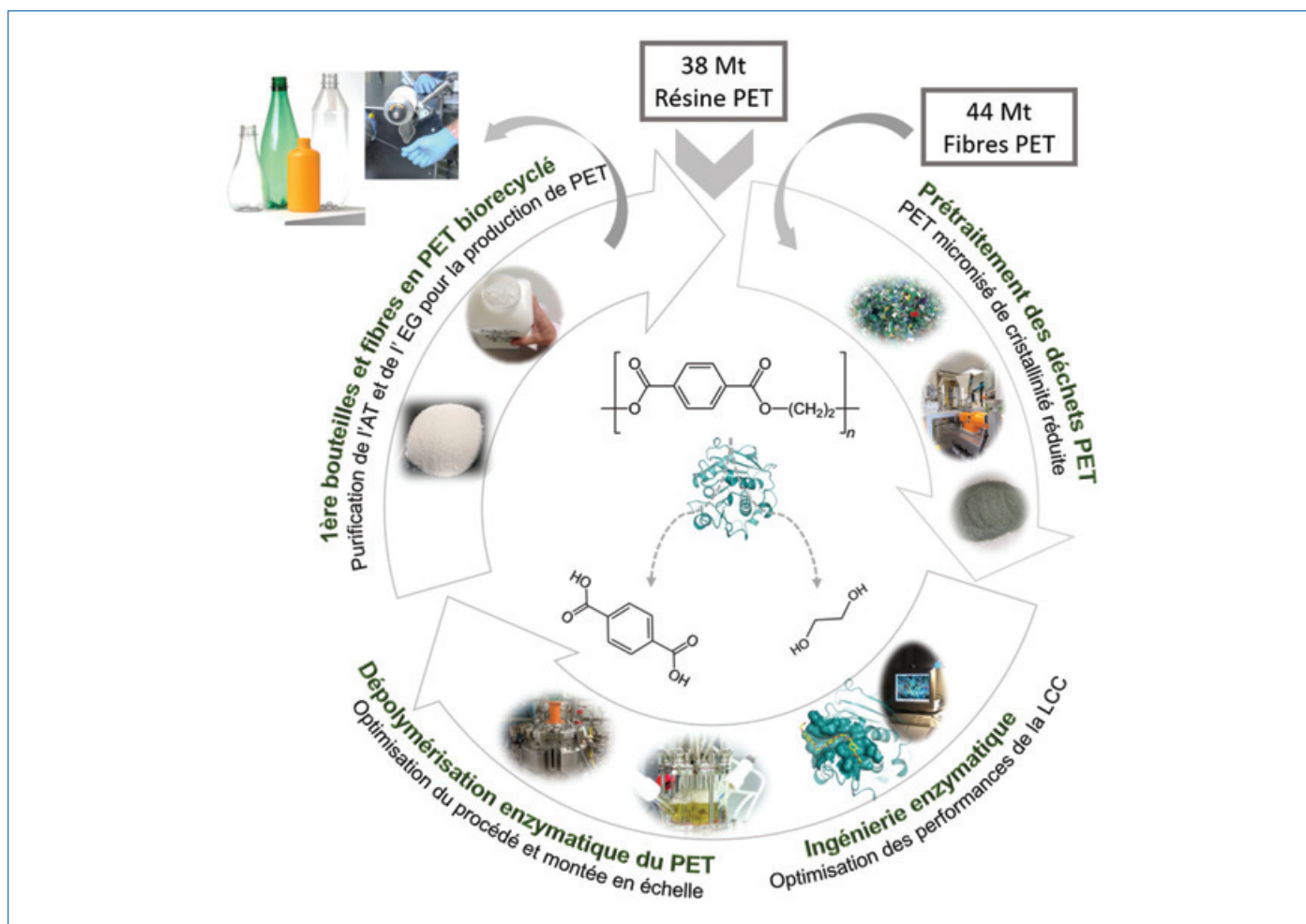


Figure 2 - Le recyclage enzymatique : une solution révolutionnaire vers une économie circulaire du PET. Tous déchets en PET, fibre et résine, collectés puis prétraités, peuvent être dépolymérisés par l'enzyme développée conjointement par Carbios et TBI. Les monomères TA et EG issus de ce procédé sont ensuite purifiés pour servir à la synthèse de PET vierge. Ce procédé a permis de fabriquer les premières bouteilles et fibres en PET 100 % recyclé par voie enzymatique.

crystallinité initiale, conduite de procédé proche de la T_g pour maximiser l'accessibilité à l'enzyme, et enzyme suffisamment efficace pour rivaliser avec la cinétique de recristallisation du polymère. Grâce à une étape d'amorphisation, la cristallinité des déchets PET peut être diminuée. Une étape de micronisation permet ensuite l'obtention d'une poudre fine et maximise ainsi la surface accessible [25]. Reste le biocatalyseur efficace... : une enzyme apte à dépolymériser un maximum de PET, à une température aussi proche que possible de la T_g , et dans un temps suffisamment faible pour ne pas atteindre une cristallinité incompatible avec la dépolymérisation enzymatique. Grâce aux compétences en ingénierie enzymatique et design moléculaire des chercheurs du TBI et de Carbios, la meilleure enzyme connue à cette date, la « leaf-branch compost cutinase » (LCC [26]), a été optimisée. Onze acides aminés constituant le site actif de la LCC, identifiés par « docking » moléculaire d'un substrat modèle, ont été changés par les dix-neuf autres existant dans la nature (mutagenèse de saturation) pour évaluer l'efficacité de ces monovariants. Le remplacement d'un F en I en position 243 permet de gagner 27,5 % d'activité spécifique et d'un Y en G en position 127 d'augmenter de 2,3 °C la thermorésistance de l'enzyme. D'autre part, l'ajout d'un pont disulfure dans la structure de l'enzyme (D238C-S283C) permet également d'augmenter de 9,5 °C la thermorésistance de la LCC. La combinaison de ces mutations positives a permis d'obtenir un quadruple variant efficace à 72 °C et d'atteindre 90 % de

dépolymérisation du PET en moins de 10 h quand l'enzyme originelle est inactivée par cette température tôt dans la réaction et ne permet de dépolymériser que 50 % d'un réacteur à très haute teneur en déchets PET (200 g/L).

Ce processus de recyclage enzymatique pourrait réduire l'empreinte carbone du traitement des déchets de PET. En effet, en tenant compte de la substitution de la production de PET vierge, il pourrait permettre une économie de 30 % d'émissions de CO_2 par rapport à une fin de vie en incinération ou mise en décharge (d'après l'analyse préliminaire du cycle de vie du recyclage du PET effectuée par Carbios en 2021 [22]).

Développement industriel et perspectives

Le mariage réussi entre sciences de la vie et sciences des matériaux, entre recherche publique et privée, a permis de conduire à l'élaboration d'un procédé circulaire de recyclage *ad infinitum* applicable à tous déchets PET. Le procédé décrit par Tournier *et al.* valorise les déchets plastiques colorés de type résine peu valorisés à l'heure actuelle [20]. L'Oréal, Nestlé Waters, PepsiCo et Suntory Beverage & Food Europe ont pu utiliser le PET issu de ce procédé pour la production de bouteilles en PET 100 % recyclé par voie enzymatique.

Depuis, cette technologie a été validée pour le recyclage de déchets textiles, et une fibre blanche en PET 100 % recyclé par voie enzymatique a pu être fabriquée [27]. L'enzyme sera produite à grande échelle par Novozymes, le leader mondial

de la production d'enzymes. Le procédé est optimisé dans le démonstrateur de Carbios, inauguré à Clermont-Ferrand le 29 septembre 2021, où un réacteur de 20 m³ permet de traiter deux tonnes de PET par cycle, soit l'équivalent de 100 000 bouteilles ou 20 000 t-shirts.

Carbios projette la création en France, à Longlaville, d'une unité industrielle qui permettra de traiter 50 000 tonnes de déchets PET par an via ce procédé à l'orée 2025 [28].

[1] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, **2014**.
 [2] R. Geyer, Production, use, and fate of synthetic polymers, in *Plastic Waste and Recycling. Environmental Impact, Societal Issues, Prevention, and Solutions*, T. Letcher (ed.), Elsevier, **2020**, p. 13-32.
 [3] PlasticsEurope, *Plastics – the Facts 2020. An analysis of European plastics production, demand and waste data*, **2020**, https://plasticseurope.org/fr/wp-content/uploads/sites/2/2021/11/Plastics_the_facts-WEB-2020_versionJun21_final-1.pdf
 [4] European Bioplastic, *Facts and figures 2019*, **2019**, https://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP_Facts_and_figures.pdf
 [5] J.R. Jambeck *et al.*, Plastic waste inputs from land into the ocean, *Science*, **2015**, *347*, p. 768-771.
 [6] S. Duquesne, Le recyclage des matériaux plastiques: techniques, enjeux et avenir, *L'Act. Chim.*, **2020-2021**, 456-457-458, p. 126-132.
 [7] J.R. Whinfield, A chemistry of "terylene", *Nature*, **1946**, *158*, p. 930-931.
 [8] A. Singh *et al.*, Techno-economic, life-cycle, and socioeconomic impact analysis of enzymatic recycling of poly(ethylene terephthalate), *Joule*, **2021**, *5*, p. 2479-503.
 [9] D. Stanica-Ezeanu, D. Matei, Natural depolymerization of waste poly(ethylene terephthalate) by neutral hydrolysis in marine water, *Sci. Rep.*, **2021**, *11*, art. 4431.
 [10] N. Wierckx *et al.*, Plastic biodegradation: challenges and opportunities, in *Consequences of Microbial Interactions with Hydrocarbons, Oils, and Lipids: Biodegradation and Bioremediation*, Springer, **2018**, p. 1-29.
 [11] K. Ragaert, L. Delva, K. Van Geem, Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Management*, **2017**, *69*, p. 24-58.
 [12] F. Alvarado Chacon, M.T. Brouwer, E.U. Thoden van Velzen, Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part I: Optical and mechanical properties, *Packag. Technol. Sci.*, **2020**, *33*, p. 347-357.
 [13] J. Payne, M.D. Jones, The chemical recycling of polyesters for a circular plastics economy: challenges and emerging opportunities, *ChemSusChem*, **2021**, *14*, p. 4041-70.
 [14] L. Dissanayake, L.N. Jayakody, Engineering microbes to bio-upcycle polyethylene terephthalate, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **2021**, *9*, <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.656465>
 [15] R.J. Müller, H. Schrader, J. Profe, K. Dresler, W.D. Deckwer, Enzymatic degradation of poly(ethylene terephthalate): rapid hydrolyse using a hydrolase from *T. fusca*, *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, *26*, p. 1400-405.

[16] R. Gao, H. Pan, J. Lian, Recent advances in the discovery, characterization, and engineering of poly(ethylene terephthalate) (PET) hydrolases, *Enzyme Microb. Technol.*, **2021**, *150*, DOI: 10.1016/j.enzmictec.2021.109868.
 [17] D. Danso, *et al.*, New insights into the function and global distribution of polyethylene terephthalate (PET)-degrading bacteria and enzymes in marine and terrestrial metagenomes, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2018**, *84*, <https://doi.org/10.1128/AEM.02773-17>
 [18] I. Karunatilaka, L. Jaroszewski, A. Godzik, Novel putative polyethylene terephthalate (PET) plastic degrading enzymes from the environmental metagenome, *Proteins Struct. Funct. Bioinform.*, **2022**, *90*, p. 504-511.
 [19] B. Zhu, D. Wang, N. Wei, Enzyme discovery and engineering for sustainable plastic recycling, *Trends Biotechnol.*, **2022**, *40*, p. 22-37.
 [20] V. Tournier *et al.*, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*, **2020**, *580*, p. 216-219.
 [21] J.C.S. Sales, A.G. Santos, A.M. de Castro, M.A.Z. Coelho, A critical view on the technology readiness level (TRL) of microbial plastics biodegradation, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, **2021**, *37*, 116.
 [22] De grandes marques mondiales présentent leurs premières bouteilles issues d'un procédé de recyclage enzymatique, **2021**, www.carbios.com/fr/premieres-bouteilles-recyclage-enzymatique
 [23] Å.M. Ronkvist, W. Xie, W. Lu, R.A. Gross, Cutinase-catalyzed hydrolysis of poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules*, **2009**, *42*, p. 5128-38.
 [24] A. Marty, Method for the enzymatic degradation of polyethylene terephthalate, Brevet W02020/094646, **2020**.
 [25] M.L. Desrousseaux, H. Texier, S. Duquesne, A. Marty, M. Dalibey, M. Chateau, A process for degrading plastic products, Brevet W02017198786, **2017**.
 [26] S. Sulaiman *et al.*, Isolation of a novel cutinase homolog with polyethylene terephthalate-degrading activity from leaf-branch compost by using a metagenomic approach, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2012**, *78*, p. 1556-62.
 [27] Carbios fait avancer la circularité des textiles grâce à sa technologie de recyclage enzymatique et valide la dernière étape technique du projet CE-PET 1 cofinancé par l'Ademe, **2022**, www.carbios.com/fr/recyclage-textiles
 [28] Carbios et Indorama Ventures lancent en France le projet de construction de la première usine au monde de biorecyclage de PET, **2022**, www.carbios.com/fr/carbios-indorama-france

Sophie DUQUESNE¹, chargée de recherche INRAE, et Vincent TOURNIER², co-directeur scientifique adjoint de Carbios.

¹Toulouse Biotechnology Institute (TBI), Université de Toulouse, CNRS, INRAE, INSA, Toulouse.

²Carbios, Biopôle Clermont Limagne, Saint-Beauzire.

sophie.duquesne@insa-toulouse.fr; vincent.tournier@carbios.com

ENS

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

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>

L'atome : de la particule insécable au polycorpuscule

Résumé L'atome devient avec Dalton en 1808 une particule ayant une masse caractéristique pour chaque élément. L'assemblage de telles particules constituera une molécule. Ce sont les physiciens, dont Jean Perrin, qui vont donner à l'atome « une vraisemblance voisine de la certitude ». Puis les physiciens du Cavendish Laboratory de Cambridge (J.J. Thomson, Rutherford, Aston, Chadwick) vont mettre en évidence l'existence de particules constitutives de l'atome (électron, proton, neutron).

Mots-clés Histoire, atome, électron, proton, neutron.

Abstract The atom: from the indivisible particle to the polycorpuscule

The atom becomes with Dalton in 1808 a particle having a mass characteristic of each element. The assembly of such particles will constitute a molecule. It is the physicists, including Jean Perrin, who will give the atom "a plausibility close to certainty". Then the physicists of the Cambridge Cavendish Laboratory (J.J. Thomson, Rutherford, Aston, Chadwick) will highlight the existence of constituent particles of the atom (electron, proton, and neutron).

Keywords History, atom, electron, proton, neutron.

Si la notion d'atomes voit le jour en Grèce vers les V^e-IV^e siècles av. J.-C., elle ne réapparaît que dans le courant du XVI^e siècle dans le cadre d'une philosophie mécaniste. Jusqu'à la fin du XVIII^e et début du XIX^e siècle, cette notion a été extrêmement dépendante des présupposés philosophiques et de la culture générale de l'époque, sans parler des présupposés religieux. Puis l'atome devient avec les Anglais William Higgins (1763-1825) et John Dalton (1766-1844) un corpuscule ayant une masse. Ces corpuscules peuvent être identiques ou différents, et se réunir pour former des corps homogènes ou hétérogènes.

L'atome : particule chimique

En 1789, Higgins, dans son ouvrage intitulé *A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories* [1] expose une théorie que Henk Kubbinga ([2], p. 376) résume de la manière suivante : il n'y a qu'une seule matière première (atomes ayant le même poids) qui est à l'origine de plusieurs espèces de « *particules ultimes* », différant entre elles sinon par la figure du moins par la taille, et les données expérimentales relatives aux proportions quantitatives sont extrapolées à l'échelle moléculaire. Il admet par exemple qu'une partie pondérale d'azote avec deux parties d'oxygène forment le gaz nitreux, avec trois parties les vapeurs nitreuse rouges, avec quatre ou cinq parties l'acide nitrique jaune ou blanc. De plus, il représente pour la première fois la ligne de force entre les particules ultimes par un trait (figure 1).

Higgins est souvent considéré comme le précurseur de la théorie atomique de Dalton [3]. La signification microscopique de ces représentations va venir des propositions de Dalton en 1808 dans son *New system of chemical philosophy* [4]. Dalton fait l'hypothèse que cette fixité des proportions en masse est due à l'existence de particules sphériques qu'il appelle atomes et qui sont caractéristiques pour chaque élément. Pour lui, à chaque corps simple est associée une particule, et à chaque particule sont associés un symbole (défini arbitrairement) et un poids atomique⁽¹⁾. La particule ultime d'un corps composé (que Dalton appelle aussi atome) est constituée par l'assemblage d'un nombre défini d'atomes de chacun des corps

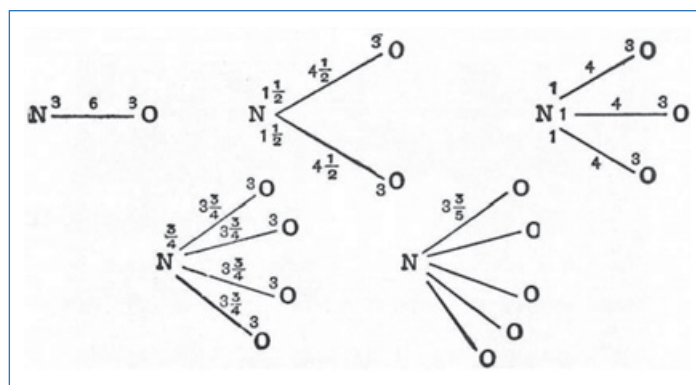


Figure 1 - Représentation par Higgins des différentes combinaisons entre l'azote et l'oxygène.

simples dont il est formé. Sa masse est égale à la somme des masses des atomes constituants (figure 2).

La distinction entre atome et molécule

Pour Jöns Jacob Berzelius (1779-1848), en 1819, les corps sont formés d'éléments indécomposables que l'on peut appeler atomes « *parce que mieux qu'aucune autre, elle exprime notre idée* » ([5], p. 15)]. Michel Eugène Chevreul (1786-1889), en 1818, dans le *Dictionnaire de sciences naturelles* de Frédéric Cuvier (1773-1838), établit pour la première fois de façon explicite la relation entre corps simple, élément, atome, corps composés. Dans la deuxième moitié du XIX^e siècle, les idées d'atome, de molécule, de particule, de structure chimique ou d'élément sont au cœur du débat scientifique et constituent un réseau conceptuel qui n'est pas encore stabilisé. À cette époque, les énoncés d'Amedeo Avogadro (1776-1856), en 1811, et de André Marie Ampère (1775-1836), en 1814, n'ont pas permis de tirer des hypothèses qui portent leur nom une clarification définitive des concepts d'atome et de molécule. Pourtant, les efforts de formulation de nombreux savants ont été très significatifs mais certainement mal connus : « *Un atome, précise Marc Antoine Gaudin (1804-1880), en 1833, sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène, ou point matériel essentiellement indivisible, tandis qu'une molécule sera*

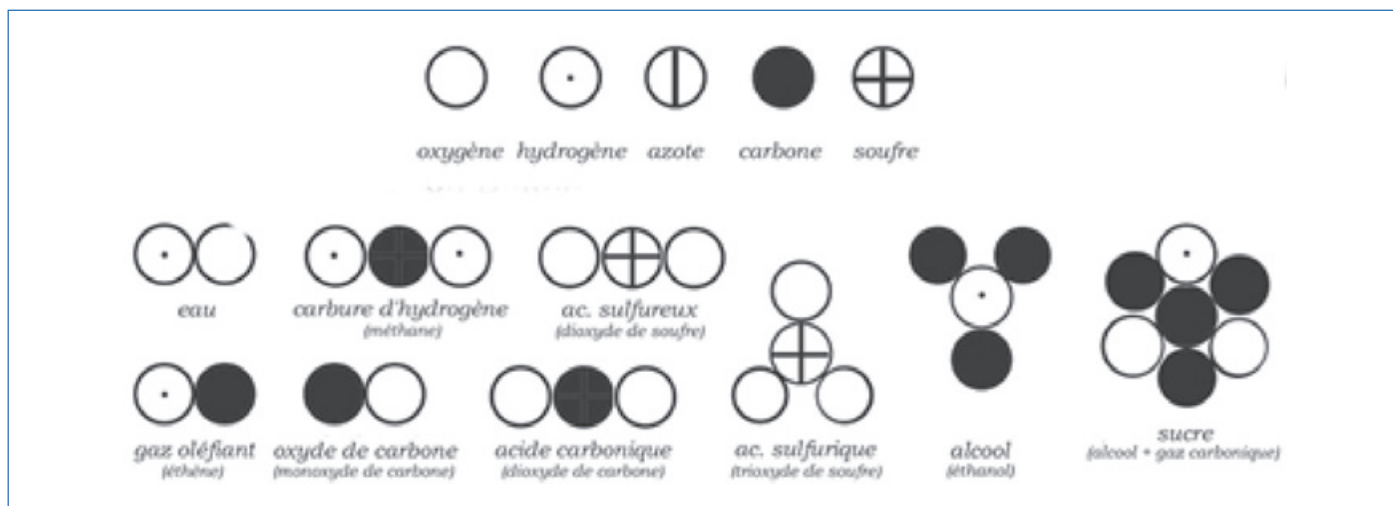


Figure 2 - Représentation des atomes et des corps composés de Dalton.

un groupe isolé d'atomes, en nombre quelconque et de nature quelconque » [6].

Après le premier congrès international des chimistes à Karlsruhe en 1860, une importante maturation conceptuelle va clarifier la distinction entre atome et molécule ; la majorité des chimistes se rallie à l'atome chimique, défini par Adolphe Wurtz (1817-1884) ([7], p. 8) et Dimitri Mendeleïev (1834-1907), comme étant « [...] la plus petite masse que nulle force physique ou chimique ne saurait diviser davantage ». Même si cette masse est loin d'être connue, l'atome ainsi défini peut permettre une interprétation heureuse des lois sur la combinaison chimique. Cependant, l'existence de cet atome reste hypothétique. C'est ce qui ressort, par exemple, des écrits de Friedrich Auguste Kekulé (1829-1896) et de Mendeleïev. Kekulé donne en 1867 une image raisonnablement positive de l'atomisme ([8], p. 286) : « Je n'hésite pas à affirmer que, du point de vue philosophique, je ne crois pas dans l'existence réelle des atomes, pour autant que l'on doive comprendre ce terme dans sa signification littérale désignant des particules indivisibles de la matière. [...] En tant que chimiste, toutefois, je considère l'hypothèse des atomes, non seulement comme recommandable mais comme absolument nécessaire en chimie. » Mendeleïev s'en tient dans *Les principes de chimie* à une conception purement instrumentaliste de l'hypothèse atomique en se réservant sur la question de sa réalité : « La doctrine atomique qui admet la divisibilité mécanique limite de la matière doit, au moins jusqu'à présent, être considérée comme un procédé analogue à celui dont se sert le mathématicien, quand il divise une courbe en une multitude de lignes droites. L'atome permet de mieux comprendre les phénomènes, mais l'atome en lui-même n'est nullement nécessaire. Il n'y a de nécessaire et de certain que la conception de l'individualité de la matière que constituent les éléments chimiques » ([9], p. 372).

Des adversaires farouches de l'atome

Cependant, en cette fin du XIX^e siècle, la théorie atomique rencontre des adversaires parmi les chimistes illustres et influents de l'époque, dans la droite ligne de la philosophie positiviste d'Auguste Comte (1798-1857) qui exige de s'en tenir strictement aux faits. L'atome existe, mais comme il est inaccessible à l'expérience, le chimiste doit refuser de s'en servir pour expliquer le visible macroscopique. C'est une prise de position épistémologique qui exclut la modélisation

comme activité purement spéculative. Par exemple, pour Marcelin Berthelot (1827-1907), la définition de l'atome étant arbitraire, il rejette l'hypothèse atomique et se refuse d'y voir la base de l'enseignement de la chimie. C'est également en refusant de voir le monde à travers des images et des symboles que Wilhelm Ostwald (1853-1932), en Allemagne, publie en 1895 un article intitulé « La déroute de l'atomisme contemporain » dans lequel il écarte l'hypothèse des atomes [10]. De même, Pierre Duhem (1861-1916) en France rejette toute hypothèse sur sa structure intime de la matière, ayant la conviction que l'on doit éviter toute théorie employant des modèles figuratifs (1911) qui ne sont pas objets de physique mais de métaphysique. Ostwald et Duhem sont en outre opposés à l'atomisme car leur doctrine (dite énergétique) fonde la théorie physique comme une correspondance entre un formalisme mathématique et un ensemble de lois expérimentales reliant des grandeurs tangibles, mesurables comme l'énergie.

Si, comme le souligne Jean Ullmo (1906-1980) [11], l'énergétique a joué un rôle utile en critiquant la tentative de ramener tous les phénomènes physiques aux seules interactions mécaniques, elle a échoué par sa volonté de ne pas vouloir « imaginer » les phénomènes au niveau microscopique. La science moderne a dépassé les oppositions des énergétistes en suivant la voie envisagée par Wurtz dans la conclusion de son ouvrage consacré à « la théorie atomique » ([12], p. 239) : « [...] les atomes sont des portions limitées de la matière en mouvement, quelle que soit d'ailleurs l'idée que l'on se fasse de leur nature et de leur forme. [...] C'est donc vainement qu'on essaierait d'opposer à l'hypothèse des atomes les considérations tirées de la thermochimie, comme fournissant une base plus solide à la mécanique moléculaire. Bien loin d'être opposées, ces notions sont corrélatives. »

L'atome : une image mentale de la réalité

Ce sont les physiciens, préoccupés par la théorie cinétique des gaz qui, n'hésitant pas à chercher à expliquer les propriétés macroscopiques de la matière à partir « d'images microscopiques », ont fortement contribué à imposer la nécessité de l'atomisme (figure 3). Le pionnier dans ce domaine semble être Mikhaïl Lomonossov (1711-1765). Dans ses ouvrages *Essai de la théorie sur la force élastique de l'air* (1748) et *Suppléments aux réflexions sur l'élasticité* (1750), il formulait pour la première fois



Mikhaïl Lomonossov
(1711-1765)



Rudolf Clausius
(1822-1888)



James Clerk Maxwell
(1831-1879)



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

Figure 3 - Les fondateurs de la théorie cinétique.

les éléments fondamentaux de la théorie cinétique moléculaire des gaz [13] qui associait à la théorie newtonienne de la répulsion des particules les thèses de Daniel Bernoulli (1700-1782) sur le mouvement de ces particules. James Clerk Maxwell (1831-1879) fonde ensuite, avec Rudolf Clausius (1822-1888) et Ludwig Boltzmann (1844-1906), la théorie cinétique (voir [14]). Boltzmann, qui a contribué à la consolidation de la théorie cinétique des gaz et qui fut le fondateur de la thermodynamique statistique, s'est prononcé très clairement en 1897 sur la « nécessité de l'atomistique dans les sciences exactes » : « L'atomistique d'aujourd'hui constitue un modèle exact de tous les phénomènes mécaniques, et la bonne connaissance que nous avons de ce domaine permet d'estimer que la découverte de phénomènes inexplicables dans le cadre de ce modèle est devenue hautement improbable » ([14], p. 251).

La réalité moléculaire : « une vraisemblance bien voisine de la certitude »

Les différentes études relatives à la théorie cinétique des gaz utilisent la grandeur N que l'on a tout d'abord dénommée « nombre de molécules par unité de volume » (Maxwell, Clausius, Josef Loschmidt (1821-1895)), puis nombre de Loschmidt, avant d'être appelée constante d'Avogadro. Mesurer N donne du sens au concept d'atome en reliant les domaines microscopique et macroscopique. Pour Jean Perrin (1870-1942), la science peut aller bien au-delà des phénomènes observables : « [...] expliquer du visible compliqué par l'invisible simple, voilà la forme d'intelligence intuitive à laquelle, grâce à des hommes tels que Dalton ou Boltzmann nous devons l'Atomistique » ([15], p. V ou [14], p. 290). Perrin va mener ses travaux dans le but de déterminer, hors de tout doute possible, la valeur de N . Des mesures ont déjà été réalisées par différentes méthodes : théorie cinétique des gaz (Loschmidt et Clausius), bleu du ciel (Lord Rayleigh), radioactivité, etc. En se servant des résultats de Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) – les lois des gaz sont applicables aux solutions étendues – et en élargissant ces résultats aux « émulsions stables à granules visibles », Perrin décide en 1913 de déterminer N en étudiant le mouvement brownien dans des émulsions de gutta-percha ; mouvement Brownien dont Albert Einstein (1879-1955) en 1905 et Marian Smoluchovski (1872-1917) en 1906 ont construit la théorie en considérant un mouvement parfaitement irrégulier répondant à une loi probabiliste. En comparant le résultat de ses travaux avec ceux de différents auteurs, Perrin dispose ainsi d'une accumulation de treize mesures de la valeur de N , ce qui l'autorise à conclure

(après bien des controverses), dans son ouvrage de 1913 *Les atomes*, sur l'existence effective des atomes : « On est saisi d'admiration devant le miracle de concordances aussi précises à partir de phénomènes si différents. D'abord qu'on retrouve la même grandeur, pour chacune des méthodes, en variant autant que possible les conditions de son application, puis que les nombres ainsi définis sans ambiguïté par tant de méthodes coïncident, cela donne à la réalité moléculaire une vraisemblance bien voisine de la certitude » ([16], p. 289 ou [14], p. 298). Pratiquement, au moment même où la réalité des atomes devient difficilement contestable, des découvertes ont lieu qui vont faire évoluer la connaissance des atomes, de l'atome corpusculaire insécable à « l'atome poly corpusculaire »⁽²⁾.

L'atome et l'électron

Depuis 1872, le Britannique William Crookes (1832-1919) produit dans des tubes, contenant des gaz sous pression réduite, des lueurs vertes cathodiques (découvertes en 1859 par Plücker). Il pense que ces lueurs, dont il observe en 1878 qu'elles provoquent des courants très intenses entre anode et cathode, sont dues au déplacement de particules sans doute électrisées. Mais ces décharges, qui sont déviées par les champs magnétique et électrique, sont-elles des particules ou des rayons ? En 1895, les expériences effectuées par Perrin sur les rayons cathodiques (figure 4) permettent de trancher entre les deux hypothèses émises pour expliquer les décharges dans les gaz : « Ils s'accordent bien au contraire avec la théorie qui en fait un rayonnement matériel et qu'on pourrait, me semble-t-il énoncer actuellement ainsi : au voisinage de la cathode, le champ électrique est assez intense pour briser en morceaux, en ions, certaines des molécules du gaz restant. Les ions négatifs partent vers la région où le potentiel croît, acquièrent une vitesse considérable et forment les rayons cathodiques » [17].

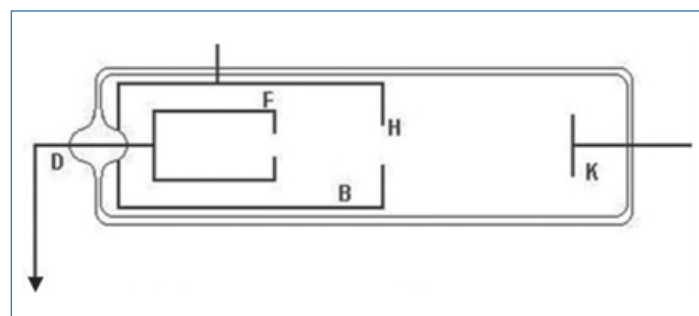


Figure 4 - Schéma du tube utilisé par Jean Perrin (extrait de [17]).

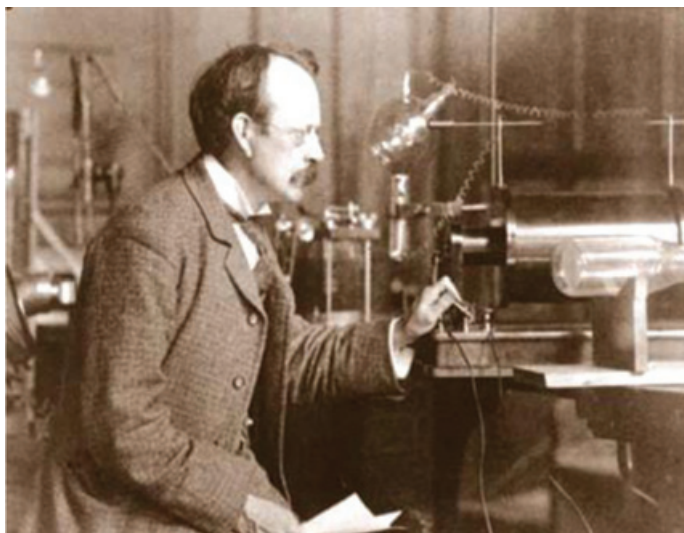


Figure 5 - John Joseph Thomson dans son laboratoire.

En 1897, John Joseph Thomson (1856-1940) annonce les résultats des expériences menées au sein du Cavendish Laboratory de Cambridge. Ils confirment les résultats de Perrin (figure 5) : « Les rayons cathodiques transportent l'électricité négative ; les rayons cathodiques sont déviés par un champ électrostatique ; on constate la conductibilité des gaz traversés par des rayons cathodiques ; la déviation des rayons cathodiques par un champ magnétique dans les différents gaz est la même » [15]. De ces différentes expériences, Thomson infère que les rayons cathodiques sont bien la trajectoire de petits « corpuscules » matériels chargés d'électricité négative. Il détermine leur vitesse et le rapport de leur masse à leur charge (m/e), mille fois inférieur à celui d'un ion hydrogène. Il en déduit que les rayons cathodiques nous présenteraient la matière dans un nouvel état « dans lequel elle est bien plus divisée que dans les gaz et dans lequel elle est la même, qu'elle provienne d'hydrogène ou d'oxygène ou d'un autre gaz ». Considérant que toutes ces propriétés des particules sont indépendantes du gaz et du matériau des électrodes, il conclut que ces « corpuscules » sont le constituant de tous les atomes chimiques. Mais Thomson ne nomme pas encore ces corpuscules des électrons⁽³⁾ parce que les physiciens de cette époque se servaient indifféremment du mot électron pour désigner le corpuscule lui-même (particule subatomique), le « grain d'électricité », l'unité élémentaire électrique utilisée dans les calculs ou même la charge portée par un atome d'hydrogène dans l'électrolyse.

Avec les travaux de Thomson, rendus possibles par le développement des tubes, des lampes et des techniques du vide, l'atome cesse d'être « a-tomique » puisque les corpuscules ne peuvent provenir que de l'intérieur de l'atome. Mais, comme le souligne Bernadette Bensaude-Vincent, « en 1897, peu de physiciens sont prêts à admettre ces corpuscules subatomiques » ([14], p. 262).

La modélisation de l'atome⁽⁴⁾

Dès 1901, Perrin, « avec son magnifique don d'intuition » précise de Broglie, nous a fait entrevoir « la solution qui devait s'imposer 10 ans plus tard [...] : il assimilait l'atome à un système solaire en miniature où des électrons négatifs tourneraient sous l'influence de la force coulombienne autour d'un noyau chargé positivement. Cette hypothèse se heurtait d'ailleurs à de fortes objections, car elle paraissait incompatible avec la théorie alors admise du rayonnement électromagnétique » ([19], p. XX).

De leur côté, William Thomson (Lord Kelvin, 1824-1907) en 1902 puis J.J. Thomson en 1904 proposent un modèle différent : pour eux, les électrons, de faible dimension et de faible masse par rapport à l'atome ($1/1\ 700$ fois la masse de l'atome d'hydrogène), sont distribués à l'intérieur d'une sphère homogène d'électricité positive, jusqu'à ce que, pour chacun d'eux, il y ait un équilibre entre l'attraction coulombienne et la répulsion due aux autres électrons. C'est à ce modèle statique qu'a été donnée l'appellation de « *pudding de Thomson* ». Il convient cependant de signaler que Thomson ne prête aucune portée réaliste à son modèle : il ne l'utilise que comme un outil de recherche. Un autre modèle, peu élaboré mais non sans intérêt, fut proposé par William Ramsay (1852-1916) en 1908 : ce dernier considère l'atome comme une orange entourée d'une « *peau d'électrons* » ; lors de la combinaison chimique, la peau peut se séparer de l'orange et former une sorte de coussin entre les atomes.

L'atome de Rutherford

Ernest Rutherford (1871-1937), élève de J.J. Thomson, a étudié la radioactivité alors qu'il était professeur de physique à l'Université Mc Gill à Montréal (de 1898 à 1908) (figure 6). Il a obtenu le prix Nobel de chimie en 1908 pour ses travaux sur la théorie de la radioactivité puis identifié les rayons α en tant qu'hélium. Les expériences menées au sein de son laboratoire à Manchester par ses collaborateurs Hans Geiger (1882-1945) et Ernest Marsden (1889-1970) sur la déviation des particules α et β par la matière vont mettre en évidence en 1909 que la plupart des particules α traversent sans déviation une feuille d'or de $4,10^{-5}$ cm et que quelques particules α ($1/20\ 000$) sont fortement déviées. De plus, ces chercheurs constatent que les particules β (les électrons) subissent une dispersion plus importante que les particules α , mais également que des électrons peuvent passer librement à travers des milliers d'atomes métalliques. Pour interpréter ces résultats, Rutherford remet en question le modèle de Thomson et propose une autre hypothèse sur la structure de l'atome [20] : la charge positive et la masse de l'atome sont concentrées dans un très petit volume (10 000 fois plus petit que celui de l'atome) au centre de l'atome et les électrons occupent l'espace situé à l'extérieur du noyau. Dans ce modèle, la charge positive centrale, équivalente à la somme des charges des électrons, crée un champ électrique très intense qui explique la déviation des particules α . De plus, il signale que la valeur de la charge positive est approximativement proportionnelle

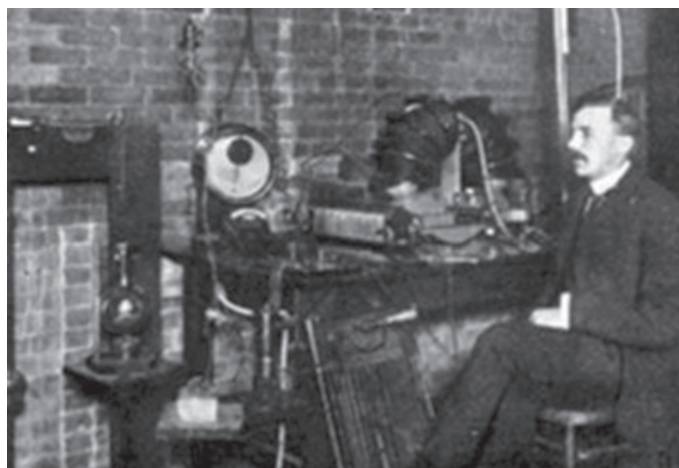


Figure 6 - Ernest Rutherford dans son laboratoire à Mc Gill en 1905.

aux poids atomiques des différents composés métalliques testés (aluminium, cuivre, fer, plomb, argent, étain, platine, or). L'intérêt épistémologique majeur du modèle de Rutherford réside dans le fait que l'atome est désormais essentiellement... *de l'espace vide!* C'est en 1912 qu'il optera pour un modèle selon lequel : « [...] l'atome consiste en un noyau chargé positivement de très petites dimensions, entouré par une distribution d'électrons en mouvement rapide, sans doute des cercles d'électrons tournant dans un plan » ([21], p. 461). Reste à préciser la structure du noyau, le nombre et la nature des charges positives unités envisagées par Rutherford. En 1913, alors qu'il était à Oxford, Henry Gwyn Jeffreys Moseley (1887-1915)⁽⁵⁾, qui a débuté sa carrière à l'Université de Manchester, sous la supervision de Rutherford, crée l'analyse spectrale des rayons X, rendue possible suite à la mise au point d'un spectromètre à rayons X par William Henry Bragg (1862-1942), titulaire de la chaire Cavendish à l'Université de Leeds. Chaque élément, frappé par des électrons rapides, émet un spectre caractéristique formé de groupes de raies fines, groupes largement séparés dans l'échelle des fréquences. Deux groupes avaient été mis en évidence en 1911 par Charles Glover Barkla (1877-1944), qui fit ses premières recherches au sein du Cavendish Laboratory, dont le premier, le plus pénétrant, celui qui correspond aux fréquences les plus élevées, a été nommé K; le suivant est appelé L⁽⁶⁾ et, plus tard, seront mis en évidence les groupes M, N, etc.⁽⁶⁾. En examinant les longueurs d'ondes caractéristiques, correspondant à la raie dite K_{α} , du spectre X émis par douze éléments dont le poids atomique est compris entre le calcium et le zinc, il a montré que la variation de la longueur d'onde peut s'expliquer facilement en supposant que la charge du noyau varie d'un élément à l'autre exactement d'une unité. Il introduit alors la notion de nombre atomique N. Ainsi, les nombres atomiques des éléments ne sont plus des nombres basés sur l'intuition des chimistes mais reposent sur une base expérimentale. En 1914, Rutherford présente un bilan des travaux effectués sur le nombre de charges positives unités par lui-même, le physicien néerlandais Antonius van den Broek (1870-1926), qui a été le premier à établir un lien entre la place d'un élément dans le tableau périodique des éléments avec la charge de son noyau atomique, et Moseley et en conclut que : « La charge du noyau est la constante fondamentale de l'atome (qui détermine le nombre et la distribution des électrons desquels dépendent les propriétés physiques et chimiques), tandis que la masse atomique d'un atome est une fonction compliquée de l'arrangement des unités qui constituent les noyaux » [23]. De plus, puisque l'atome normal est neutre, le nombre d'électrons négatifs autour du noyau doit être rigoureusement égal à la charge positive du noyau. Le nombre des électrons périphériques d'un atome représente donc une réplique du nombre atomique. En 1919, suite à une série d'expériences relatives à la collision des particules α avec des atomes légers (hydrogène, oxygène, azote), Rutherford met en évidence ce constituant « H^+ » du noyau et le dénomme « *proton* ».

Si le modèle de Rutherford et ses variantes cinétiques (électrons en rotation) permettent d'interpréter les expériences sur la déviation des particules α , il est inacceptable pour la communauté scientifique. En effet, il est en contradiction avec la théorie électromagnétique de Maxwell selon laquelle un électron en rotation doit perdre de l'énergie sous forme de radiation et de ce fait doit se mouvoir en spirale vers le noyau ; or, l'expérience ne révèle aucune énergie rayonnante !



Figure 7 - Francis William Aston travaillant avec son troisième spectrographe de masse (1937).

Le caractère composite du noyau de l'atome

Frederick Soddy (1877-1956), qui travailla avec Rutherford sur la radioactivité à l'Université Mc Gill, s'intéresse à la transmutation des radioéléments. Il propose en 1913, après avoir remarqué l'existence de groupes de radioéléments de masses atomiques différentes mais de propriétés chimiques identiques, de les nommer « *éléments isotopiques* » ou « *isotopes* ». La même année, J.J. Thomson et Francis William Aston (1877-1945) font l'hypothèse que le néon, dont le poids atomique est 20,2, se compose de deux éléments isotopes qui ont respectivement pour poids atomiques 20 et 22⁽⁷⁾. Signalons qu'Aston est l'inventeur, en 1919, du premier spectrographe de masse, spectrographe qui lui permettra de confirmer cette hypothèse et d'identifier de nombreux isotopes (figure 7). Thomson, dans une conférence présentée en 1923, commence à envisager l'existence de particules neutres dans le noyau : « [...] Il ne faut pas oublier, cependant, que les moyens que nous avons à notre disposition pour déceler l'existence de corps chargés électriquement dépassent de beaucoup en puissance ceux dont nous disposons vis-à-vis de ceux qui ne le sont pas, et que, s'il existe dans l'atome des constituants neutres, ils pourront dans la plupart des cas échapper à nos recherches » [24]. Rutherford avait déjà proposé, au cours de la discussion ayant suivi sa présentation « Atomes et électrons » au conseil Solvay de 1921, l'idée que « l'hydrogène des nébuleuses provient de particules qu'on pourrait appeler "neutrons" et qui seraient formés d'un noyau positif avec un électron à toute petite distance » ([25], p. 75). Un autre auteur, William Harkins (1873-1951), de l'Université de Chicago, avait lui aussi, en 1921, dans un article du *Philosophical Magazine* prédit l'existence du neutron comme un complexe proton-électron⁽⁸⁾. En 1932, James Chadwick (1891-1974) découvre cette particule nouvelle qui va permettre de résoudre l'énigme. Pour lui, ce neutron est « une particule élémentaire ». Peu après la découverte du neutron, Werner Karl Heisenberg (1901-1976) propose en 1933 de considérer que les seuls constituants du noyau sont des protons et des neutrons, en excluant totalement les électrons. Pour Heisenberg, proton et neutron sont deux états différents de la même particule, le nucléon, et la force qui lie les nucléons dans le noyau, de manière à en assurer la cohésion, est indépendante de la charge.

Il convient de noter que les différentes découvertes sur la constitution de l'atome ont principalement été réalisées par des chercheurs, membres permanents ou apparentés, d'un même laboratoire ; les idées des uns, en étant confrontées

aux idées des autres, orientant les recherches vers un but commun. Rutherford indique ([25], p. 37) que J.J. Thomson avait proposé diverses méthodes pour estimer le nombre d'électrons dans l'atome : diffusion des rayons X par la matière, absorption des rayons cathodiques, dispersion de la lumière, déviation de particules électrisées rapides dans leur passage à travers la matière. Il a alors fallu réaliser divers appareils pour les mettre en œuvre ; appareils qui ont pu être utilisés par les divers chercheurs du laboratoire. Mais est-ce que les trois particules – électron, proton et neutron – peuvent être considérées comme élémentaires et donc insécables ? Pour l'électron, la réponse est oui. Par contre, le proton et le neutron, qui comme l'avait suggéré Heisenberg sont deux particules de la même famille, des hadrons, sont des particules composites constituées de l'assemblage de quarks liés – proposé indépendamment en 1964 par Murray Gell-Mann (1829-2019) et George Zweig (1937-) : deux quarks up et un quark down pour le proton, et un quark up et deux quarks down pour le neutron (voir [8] pour aller plus loin).

(1) Ces poids atomiques ne sont pas des poids absolus mais des poids relatifs. Ce sont des nombres exprimant des rapports pondéraux par rapport à un atome de référence dont on fixe la masse. Pour Dalton, la référence est l'hydrogène (« le plus léger ») de poids atomique = 1 ; pour Berzelius ce sera l'oxygène $O = 100$.

(2) Cité par [8], p. 315.

(3) Nom donné par Stoney (1891) à l'unité naturelle de charge électrique portée par un ion monovalent dans l'électrolyse.

(4) Voir [18] pour plus d'informations.

(5) Voir [22] pour plus d'informations concernant Moseley.

(6) Barkla précise : « Initialement représentés par les lettres A et B (en 1909). Les lettres K et L sont, toutefois, préférables car il est fortement probable que des séries de radiations à la fois plus absorbables et plus pénétrantes existent ».

(7) Cité par W. Aston, The constitution of the elements, *Nature*, **1919**, 104, p. 393.

(8) Cité par L. Pauling, *General Chemistry*, 2nd ed., **1970**, p. 102.

[1] W. Higgins, *A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories with inductions to which is annexed, an analysis of the human calculus, with observations on its origins*, 1791, 2nd ed., J. Murray, Londres, in T.S. Wheeler, J.R. Partington, *The life and work of William Higgins, chemist (1763-1825)*, Pergamon press, Oxford-Londres-New York, **1960**.

[2] H. Kubbinga, *Histoire du concept de « Molécule »*, t. 1, Springer-Verlag, Paris, **2001**, p. 208-209.

[3] Voir Mark I. Grossman, John Dalton and the London atomists: William and Bryan Higgins, William Austin, and new Daltonian doubts about the origin of the atomic theory, *The Royal Society Journal of the History of Sciences*, **2014**, 68, p. 339-356.

[4] J. Dalton, *A new system of chemical philosophy*, **1808**, part 1, chap. III, Manchester, p. 211-216 et 218-219 (extraits à chem.team).

[5] J.J. Berzelius, *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence de l'électricité*, 1^{ère} éd. française, **1819**, Méquignon Marvis, Paris (Gallica).

[6] M.A. Gaudin, Recherches sur la structure des corps inorganiques définis, *Annales de Chimie et de Physique*, **1833**, 52, p. 113-133 (Gallica) ; et dans *Molécules, atomes et notations chimiques*, Armand Collin, Paris, **1913** (Gallica).

[7] A. Wurtz, *Leçons élémentaires de chimie moderne*, **1867**, 4^e éd., Masson, Paris (Gallica).

[8] B. Pullman, *L'atome dans l'histoire de la pensée humaine*, Fayard, Paris, **1995**.

[9] D. Mendeleïev, *Les Principes de la Chimie*, **1895**, tome 1, trad. de la 5^e éd. russe, 1^{ère} éd. française, Bernard Tignol, Paris (gallica).

[10] W. Ostwald, La déroute de l'atomisme contemporain, in *Revue générale des sciences pures et appliquées*, **1895**, 21, p. 6. (cité par [8], p. 292).

[11] J. Ullmo, *La pensée scientifique moderne*, **1969**, Flammarion, Paris.

[12] Wurtz A., *La théorie atomique*, 4^e éd., **1886**, Félix Alcan, Paris (Gallica).

[13] Voir : G. Pavlova, A. Fedorov, *Mikhail Lomonossov, sa vie et son œuvre*, Editions de l'Agence de presse Novosti, **1984** ; L. Langevin, *Lomonossov (1711-1765), sa vie, son œuvre*, Editions Sociales, Paris, **1967** ; M. Lomonossov, *Éléments de chimie mathématique* (en lecture seule sur archive.org).

[14] B. Bensaude-Vincent, C. Kounelis, *Les atomes : une anthologie historique*, Presses Pocket, Paris, **1991**.

[15] J.J. Thomson, Cathode rays, *Philosophical Magazine*, **1897**, série 5, 44, p. 293, et *Journal de Physique*, Paris, **1898**, 7, p. 39.

[16] J. Perrin, *Les atomes*, F. Alcan, Paris, **1913**, p. V (Gallica) et [20] p. 290.

[17] J. Perrin, Nouvelles propriétés des rayons cathodiques, *C.R. Acad. Sci.*, **1895**, 121, p. 1130-34.

[18] B. Fernandez, *De l'atome au noyau*, Ellipses, Paris, **2006**.

[19] J. Perrin, *La science et l'espérance*, PUF, Paris, **1948**, Préface de de Broglie ; *Extrait d'une notice sur « La réalité des molécules et l'œuvre de J. Perrin » lue à l'Académie des Sciences le 17 déc. 1945*.

[20] E. Rutherford, On the scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom, *Philosophical Magazine*, **1911**, 6^e série, 21, p. 669-688 (archive.org).

[21] E. Rutherford, On the energy of the groups of β rays from radium, *Philosophical Magazine*, **1912**, 6^e série, 24, p. 453-462 (archive.org).

[22] *For Science, King & Country: The Life and Legacy of Henry Moseley*, R. McLeod, R.G. Egdell, E. Bruton (eds), Unicorn Publishing Group, Londres, **2018**.

[23] E. Rutherford, On the structure of the atom, *Philosophical Magazine*, **1914**, 27, p. 488-498 (archive.org).

[24] J.J. Thomson, L'électron en chimie, *Conférences faites à l'Institut Franklin de Philadelphie*, **1923**, trad. française par R. Fric, Blanchard, Paris, **1926**.

[25] Institut international de physique Solvay, Atomes et électrons, *Rapports et discussions du Conseil de physique tenu à Bruxelles du 1^{er} au 6 avril 1921*, **1923**, Gauthier-Villars, Paris (DigiThèque Université libre de Bruxelles) ; *Les conseils Solvay et les débuts de la physique moderne*, P. Marage, G. Wallenborn (eds), Université libre de Bruxelles, **1995**, p. 149.

Alain DUMON,
Professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

* alain.dumon@neuf.fr



Mercredi 9 Février 2022

Chimie et Notre-Dame

La science au service d'une résurrection



Retrouvez l'intégralité du colloque en rediffusion :
https://www.youtube.com/watch?v=HWI46h40uY&list=PL_2_MQVjgfgYDN0lffKGwSbKPDmICB87_

Prix et distinctions

Les talents 2022 du CNRS

Chaque année, le CNRS récompense celles et ceux qui ont le plus contribué à son rayonnement et à l'avancée de la recherche. Voici pour la chimie les talents distingués en 2022 :

Médailles d'argent

La Médaille d'argent distingue un chercheur pour l'originalité, la qualité et l'importance de ses travaux, reconnus sur le plan national et international.

• Didier Gigmes

Chercheur en chimie des polymères, Didier Gigmes est directeur de l'Institut de chimie radicalaire de Marseille (ICR, Aix-Marseille Université/CNRS) et responsable de l'équipe « Chimie radicalaire organique et polymères de spécialité ».

Après son doctorat de chimie organique de l'Université Paul-Cézanne (Aix-en-Provence) et un postdoctorat au centre de recherche d'Elf-Atochem North America (PA, E.U.), Didier Gigmes entre au CNRS en tant que chargé de recherche au Laboratoire Chimie biologie et radicaux libres.

Portant sur une recherche fondamentale en lien avec les grands défis de la société, ses travaux sont centrés sur des thématiques innovantes dans le domaine des matériaux polymères. Depuis son entrée au CNRS en 2001, il œuvre à la mise au point de nouvelles méthodes de synthèse (essentiellement basées sur des concepts de chimie radicalaire) pour l'obtention de polymères de composition et de structure contrôlées et à l'élaboration de matériaux inédits. En 2012, il participe à la mise en place de l'Institut de chimie radicalaire (ICR) dont il assure la direction depuis sa création. Avec son équipe, il est à l'origine de multiples développements pour la préparation de polymères aux propriétés spécifiques, qui trouvent des applications dans des domaines allant de l'énergie ou l'environnement à la santé.

Didier Gigmes bénéficie aujourd'hui d'une reconnaissance internationale en chimie radicalaire et chimie des polymères. Il est membre distingué de la Société chimique de France.

• Philippe Goldner

Directeur de recherche CNRS à l'Institut de recherche de chimie Paris (IRCP, CNRS/Chimie ParisTech – PSL), Philippe Goldner est un spécialiste des matériaux pour les technologies quantiques optiques et des cristaux dopés aux terres rares.

Après son doctorat sur la luminescence et les transferts d'énergie dans des bromures dopés aux terres rares, son recrutement au CNRS et son habilitation à diriger des recherches à l'Université Pierre et Marie Curie, il devient en 2014 responsable de la thématique « Cristaux et dynamique des états quantiques » à l'IRCP.

Philippe Goldner étudie les états quantiques optiques et de spin dans des cristaux dopés par des terres rares. Ces matériaux aux propriétés exceptionnelles trouvent des applications dans les communications et les processeurs quantiques, pour lesquels ils jouent le rôle d'interfaces entre lumière et matière. Il synthétise des cristaux de très haute qualité dans lesquels il explore le contrôle des états quantiques, pour créer par exemple des mémoires quantiques.

L'Académie des sciences se mobilise pour les scientifiques ukrainiens



© kovov58-Adobe Stock

L'Académie des sciences a exprimé sa solidarité envers les académies ukrainiennes (National Academy of Sciences of Ukraine, National Academy of Educational Sciences of Ukraine, Junior Academy of Sciences of Ukraine), et, à travers elles, envers tous les scientifiques* et, plus largement, le peuple ukrainien.

Fort de ses liens scientifiques nationaux et internationaux, l'Académie a mis en place un **Comité des scientifiques pour l'Ukraine (CSU)** pour :

- accueillir, accompagner et soutenir la communauté scientifique ukrainienne, ainsi que les familles des scientifiques, dans leur exil en France [1] ;
- constituer une plateforme d'échange d'informations avec les institutions scientifiques ukrainiennes et de soutien aux chercheurs restés en Ukraine [1] ;
- accompagner les équipes pédagogiques accueillant des enfants d'Ukraine dans les classes en France, avec la collaboration de la Fondation La main à la pâte [2].

* Source : Académie des sciences, 06/04/2022.

www.academie-sciences.fr/fr/Comites-thematiques/comite-scientifiques-ukraine.html

*Le terme de « scientifiques » englobe aussi bien les chercheurs et les universitaires que les personnels de santé, les ingénieurs, les enseignants et les étudiants.

[1] Pour en savoir plus sur les modalités des aides proposées par l'Académie des sciences à la communauté scientifique ukrainienne restée en Ukraine :

codhos-ukraine@academie-sciences.fr

[2] Pour permettre de répondre au mieux aux besoins et attentes :

educ-sciences.ukraine@academie-sciences.fr

Quelques sites utiles pour la communauté scientifique ukrainienne en exil :

- Programme PAUSE (fonds spécial d'aide d'urgence aux chercheurs ukrainiens) :

www.programmepause.org/?page_id=1870

- Science in exil : <https://scienceinexile.org>

- #ScienceForUkraine : <https://scienceforukraine.eu/support.html>

- Association Femmes & Sciences (accueil des femmes scientifiques ukrainiennes en exil) : www.femmesetsciences.fr/news/accueil-des-femmes-ukrainiennes

- acc&ss FnAK : www.fnak.fr

- Académie des sciences d'Autriche :

<https://stipendien.oew.ac.at/en/fellowships/jesh-ukraine>

En parallèle de ses travaux sur les cristaux massifs, il s'est progressivement intéressé aux matériaux nanostructurés sous forme de nanoparticules ou de films minces. Il a développé des techniques spectroscopiques innovantes pour étudier ces matériaux, afin d'en révéler des propriétés originales, comme la stabilité des états quantiques, notamment utiles dans la conception de systèmes quantiques hybrides.

Il est lauréat d'une Étoile de l'Europe pour son projet européen NanoQTech (2020) et d'une bourse ERC Advanced Grant pour le projet RareDiamond : *Rare Earth-Diamond Hybrid Materials for Photonics* (2021).

• Valérie Pichon

Professeure à Sorbonne Université, Valérie Pichon développe de nouvelles stratégies analytiques pour la détection, la mesure et l'étude des polluants.

Après son doctorat en chimie analytique à l'UPMC sur le « développement de nouveaux supports d'extraction sélectifs à base d'anticorps pour l'analyse de traces de pesticides dans les eaux », elle intègre l'ESPCI comme maître de conférences, puis Sorbonne Université où elle est nommée professeure en 2010. Elle intègre en 2014 l'Institut Chimie biologie innovation (CBI, CNRS/ESPCI – PSL) dont elle devient directrice adjointe.

Dans ses premiers travaux, Valérie Pichon s'est essentiellement consacrée à l'analyse des polluants organiques dans les milieux naturels, avant d'élargir à des domaines comme la santé, la sécurité alimentaire ou même la médecine légale. Elle aborde ces questions par l'angle de la miniaturisation de systèmes analytiques, tendant ainsi vers la conception de véritables laboratoires sur puces.

Ses systèmes, dont trois ont été brevetés, reposent sur différents principes pour identifier polluants organiques, protéines et ions métalliques : l'emploi de polymères à empreinte moléculaire ou ionique, d'anticorps, ou encore de séquences d'oligonucléotides. L'objectif étant d'obtenir des analyses de plus en plus rapides, à faible coût, faciles à utiliser sur le terrain, nécessitant des échantillons de très petite taille, avec des éléments à l'état d'ultra-trace, tout en répondant aux exigences de la chimie verte. Le tout permet d'évaluer les risques de contamination et d'accélérer la prise de décision.

Elle a été nommée en 2016 dans la liste internationale des cinquante femmes les plus influentes en chimie analytique par le magazine *The Analytical Scientist* puis, en 2021, dans le top cent des chercheurs du domaine.

Médailles de bronze

La Médaille de bronze récompense le premier travail d'un chercheur ou enseignant-chercheur prometteur dans son domaine.

• Erica Benedetti

Après un doctorat de l'Université de l'Insubrie (Côme, Italie) et de Sorbonne Université (Institut parisien de chimie moléculaire) et un postdoctorat au département de chimie de l'Université de Pittsburgh (E.-U.), Erica Benedetti entre en 2014 au CNRS comme chargée de recherche au Laboratoire de chimie et biochimie pharmacologiques et toxicologiques (CNRS/Université Paris Cité). En 2018, elle est habilitée à diriger des recherches.

Erica Benedetti est une spécialiste des [2.2]paracyclophanes, petites molécules capables d'interagir avec l'ARN. Régulateur de nombreux processus cellulaires, l'ARN est aujourd'hui considéré comme une cible potentielle pour de nouveaux agents thérapeutiques. Elle étudie ainsi la synthèse de ces petites molécules aromatiques non planes, qui peuvent constituer des briques de base dans la conception de composés capables de se lier sélectivement à certaines structures tridimensionnelles de l'ARN. Les propriétés optiques originales des paracyclophanes sont exploitées afin de suivre par spectroscopie leurs interactions avec l'ARN, avec pour objectif de mieux comprendre et *in fine* moduler l'activité biologique de ces molécules.

Elle a récemment orienté sa recherche vers de nouvelles applications des [2.2]paracyclophanes, notamment en tant que catalyseurs en synthèse asymétrique permettant le contrôle de la chiralité des produits synthétisés. Ces travaux

sont, entre autres, conduits dans le cadre de projets ANR et IdEx Université Paris Cité.

• Mehdi Beniddir

Après son diplôme de pharmacie de l'Université d'Alger, Mehdi Beniddir obtient son doctorat à l'Université Paris-Sud en chimie des substances naturelles. Il effectue ensuite un postdoctorat au Laboratoire BioCIS (Biomolécules : conception, isolement, synthèse, CNRS/Université Paris-Saclay, Châtenay-Malabry) avant d'y être recruté en 2014 comme maître de conférences en pharmacognosie. Il est habilité à diriger des recherches en 2019.

Ses recherches portent sur la découverte ciblée de substances naturelles à partir d'extraits de plantes, de micro-organismes et d'invertébrés marins. Ces derniers sont une source précieuse de nouvelles entités chimiques bioactives. Toutefois, leur purification et leur caractérisation structurale constituent un véritable défi car elles s'appuient sur de nombreuses méthodes d'analyse et de traitement. Dans ce cadre, Mehdi Beniddir développe des stratégies de découverte précoce de nouvelles molécules en combinant la spectrométrie de masse et l'informatique. Les méthodes qu'il élabore permettent ainsi d'accroître les connaissances des structures chimiques pouvant ensuite être explorées pour diverses utilisations en chimie organique ou en biologie.

• Clément Camp

Après l'obtention de son doctorat en chimie de l'Université Joseph Fourier (Université Grenoble Alpes) et un séjour postdoctoral à Berkeley (E.-U.), Clément Camp entre au CNRS en 2015 comme chargé de recherche au Laboratoire de Catalyse, polymérisation, procédés et matériaux (CP2M, CNRS/CPE Lyon/Université Claude Bernard Lyon 1). Il bénéficie deux ans plus tard du programme CNRS-MOMENTUM qui lui permet d'approfondir ses recherches en chimie organométallique. Son idée : combiner deux métaux ayant des réactivités très différentes à la surface d'un même matériau. Pour relever ce défi, il développe de nouvelles méthodologies de synthèse innovantes de couples métalliques. Il étudie ensuite le comportement des catalyseurs bimétalliques obtenus afin de dépasser les réactivités des métaux initiaux pris individuellement, et découvre ainsi de nouveaux mécanismes d'activation coopérative de liaisons C-H et du CO₂. Ses travaux contribuent plus généralement à l'émergence d'une famille de catalyseurs prometteurs pour la synthèse de produits chimiques d'intérêt fondamental et industriel. Il est lauréat en 2022 d'une bourse ERC Starting Grant en catalyse (projet DUO).

• Elsa Casette

Après un doctorat en physique et chimie des matériaux au Laboratoire de Physique et d'Études des Matériaux (LPEM) à l'ESPCI suivi d'un postdoctorat à l'Université de Toronto (Canada) et de Princeton (E.-U.), Elsa Casette entre au CNRS en 2016 comme chargée de recherche au Laboratoire Interactions, dynamiques et lasers (CEA/CNRS), puis rejoint le Laboratoire Lumière-matière aux interfaces (CNRS/Université Paris-Saclay/ENS Paris-Saclay) à Orsay.

Elsa Casette étudie l'interaction lumière-matière au sein de nanomatériaux semi-conducteurs synthétisés par voie chimique pour identifier et contrôler des paramètres d'intérêt de ces matériaux. Depuis son recrutement au CNRS, elle s'est focalisée sur l'étude des pérovskites halogénées, des matériaux très prometteurs pour l'avenir des dispositifs optoélectroniques (cellules solaires, LED...). Elle s'intéresse en particulier aux

nanoplaquettes colloïdales, des nanostructures cristallines bidimensionnelles en solution d'une épaisseur de quelques monocouches seulement (quelques nanomètres ou moins). Afin d'améliorer l'efficacité de ces dispositifs dans l'émission de lumière ou sa conversion en électricité, il est essentiel de comprendre les processus fondamentaux et dynamiques ultra rapides qui sont impliqués. Pour cela, elle développe et utilise des techniques innovantes de spectroscopie résolues en temps à base de sources laser femtosecondes (10^{-15} secondes), dans le domaine UV et visible.

• Marco Faustini

Après un doctorat en physique et chimie des matériaux à l'Université Pierre et Marie Curie portant sur « la nanotexturation par auto-assemblage : une approche alternative au stockage de données » et un postdoctorat en Corée du Sud portant sur des systèmes microfluidiques, Marco Faustini est recruté comme maître de conférences à Sorbonne Université et entre au Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris (LCMCP, CNRS/Sorbonne Université). En 2019, il est habilité à diriger des recherches.

Depuis son entrée comme doctorant au LCMCP, puis son recrutement à Sorbonne Université, il travaille surtout sur la structuration de matériaux. Il combine chimie douce, auto-assemblage et lithographie pour façonner des matériaux poreux inorganiques et hybrides, pour des applications en photonique et électrocatalyse (conception de cellules solaires ultrafines et à haut rendement, génération d'hydrogène par électrolyse de l'eau, mise au point de capteurs photoniques). C'est un spécialiste de la combinaison des approches bottom-up et top-down pour fabriquer de nouveaux matériaux nanostructurés pour l'énergie.

Dans le cadre de son projet ERC de 2018, Marco Faustini a également conçu des nanomatériaux aux propriétés physiques modulables par des stimuli extérieurs. Ses travaux font déjà l'objet d'un total de onze brevets. Il contribue également au développement d'une plateforme d'outils spectroscopiques dédiés à la caractérisation dynamique de nanomatériaux.

Il a reçu en 2021 le prix Jeune chercheur de la division Chimie physique de la SCF*.

*Voir son article *Auto-assemblage de fissures : comment transformer un inconvénient en une fonctionnalité*, *L'Act. Chim.*, 2022, 470, p. 15-19.

• Frank Smallenburg

Frank Smallenburg a effectué un doctorat en physique à l'Université d'Utrecht (Pays-Bas), suivi de postdoctorats à l'Université La Sapienza de Rome (Italie) puis à l'Université Heinrich Heine de Düsseldorf (Allemagne). Il entre au CNRS en 2017 comme chargé de recherche au Laboratoire de physique des solides (CNRS/Université Paris-Saclay), Orsay.

Dans ses recherches, il réalise des simulations numériques pour étudier le comportement d'un large éventail de colloïdes – des mélanges gel-liquide contenant des particules en suspension. Pendant ses postdoctorats, il s'est concentré sur des questions fondamentales telles que la compréhension du processus d'auto-assemblage de systèmes moléculaires, c'est-à-dire leur passage à l'état solide, afin de mieux appréhender leurs propriétés (structure, dynamique des défauts, etc.). Il démontre également un phénomène inattendu : l'entropie peut stabiliser l'état liquide des colloïdes jusqu'aux températures les plus basses. Depuis son entrée au CNRS, le chercheur s'intéresse à la structure et à la dynamique des matériaux vitreux comme le verre. Pour ce faire, il développe des approches novatrices d'intelligence artificielle très prometteuses. Enfin, il

promeut activement les méthodes de simulation numérique en créant par exemple un site de démonstration en physique de la matière molle accessible à tous.

Accord de collaboration Chemistry Europe/EFMC



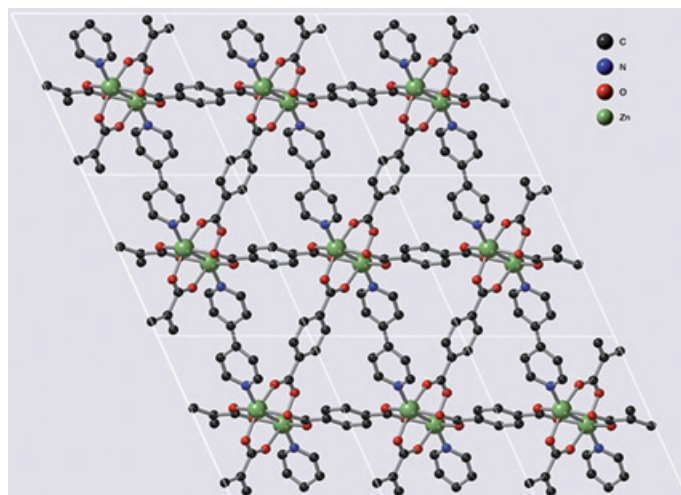
Chemistry Europe, qui regroupe seize sociétés chimiques européennes (dont la SCF) et publie des revues de chimie de haute qualité couvrant un très large éventail de disciplines, a conclu un accord de collaboration avec l'European Federation for Medicinal Chemistry (EFMC). Selon les termes de cet accord, *ChemBioChem* et *ChemMedChem*, propriétés de Chemistry Europe, deviennent les revues de l'EFMC.

• Source : [ChemistryViews](https://chemistryviews.org), 05/04/2022.

www.chemistryviews.org/details/advertorial/11346095/Chemistry_Europe_Signs_Collaboration_Agreement_with_EFMC.html

Recherche et développement

De nouveaux matériaux pour stocker les gaz industriels inflammables



Structure du MOF-508, composé de carbone (noir), d'azote (bleu), d'oxygène (rouge) et de zinc (vert). La flexibilité et le caractère entrelacé de ce réseau sont des paramètres clés pour le stockage de l'acétylène. © François-Xavier Coudert/CNRS.

Comment stocker plus et mieux ? C'est ce qui résume le défi du transport et de l'utilisation des gaz inflammables. Pour des raisons de sécurité industrielle, ils doivent être manipulés dans des conditions de température et de pression données qui ne permettent pas des cycles de stockage et relargage optimaux. Les matériaux poreux existants peuvent faciliter la capture de certains gaz, mais leur grande affinité pour ces molécules complique leur libération : une quantité importante de gaz reste toujours piégée dans le matériau hôte.

Une équipe de recherche internationale impliquant le CNRS

(Institut de recherche de Chimie Paris - CNRS/Chimie Paris-Tech - PSL), Air Liquide et l'Université de Kyoto (Japon) vient de mettre en évidence que de nouveaux matériaux pourraient apporter une solution, en établissant leur capacité à capter et libérer de l'acétylène. Pour un volume donné, ils permettent de stocker et relarguer 90 fois plus d'acétylène. Lors de cette étape, il est même possible de récupérer 77 % du gaz stocké dans une bouteille (largement plus qu'avec les matériaux poreux existants). Et cela aux conditions de température et de pression imposées par l'industrie.

Ces matériaux appartiennent à la famille des MOF (« metal-organic framework »), qui forment des structures cristallines nanoporeuses. Les MOF étudiés au cours de ces travaux ont la particularité d'être flexibles et de proposer ainsi deux états, « ouverts » et « fermés », facilitant le stockage et le largage du gaz, respectivement. Ils peuvent en outre être modifiés pour contrôler de manière très fine la pression de stockage-relargage, et donc être adaptés à différentes contraintes industrielles.

À partir de ces résultats, les chercheurs envisagent de tester de nouvelles modifications pour conférer à ces MOF flexibles de nouvelles propriétés, pour faciliter le captage du CO₂, du méthane ou de l'hydrogène par exemple. Faire décroître le coût de ces nouveaux matériaux reste un objectif majeur afin de développer des applications industrielles.

Ces recherches ont été menées dans le cadre de l'International Research Project SMOLAB qui concentre et renforce les forces françaises et japonaises complémentaires dans le domaine des MOF flexibles et de leurs applications. Cette structure a été créée en 2018 par l'Université de Kyoto et le CNRS, en partenariat avec Air Liquide, l'Université Claude Bernard Lyon 1 et Chimie ParisTech/Université PSL.

• Source : CNRS, 20/04/2022.

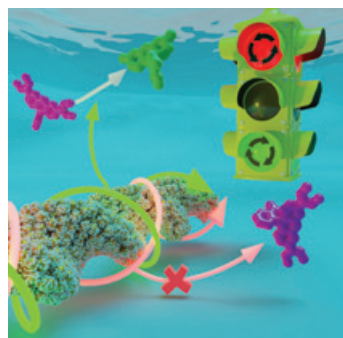
Réf. : M. Bonneau, C. Lavenn, J.-J. Zheng, A. Legrand, T. Ogawa, K. Sugimoto, F.-X. Coudert, R. Réau, S. Sakaki, K.-i. Otake, S. Kitagawa, Tunable acetylene sorption by flexible catenated metal-organic frameworks, *Nature Chemistry*, 21/04/2022, DOI:10.1038/s41557-022-00928-x

iHub Poly-9, un nouveau laboratoire pour les batteries du futur

Le laboratoire de recherche Catalyse, polymérisation, procédés et matériaux (CP2M, CNRS/CPE Lyon/Université Claude Bernard Lyon 1) mène depuis plus de trente ans des recherches sur les polymères fabriqués sous forte pression, avec un focus sur les polymères fluorés depuis une dizaine d'années, ce qui a conduit à l'alliance entre Arkema, le CNRS, l'Université Claude Bernard Lyon 1 et CPE Lyon, au sein d'un nouveau laboratoire commun, iHub Poly-9, dédié à la conception de nouveaux matériaux performants à partir de polymères fluorés, qui seront destinés aux futures générations de batteries.

• Source : CNRS, 03/05/2022.

Des électrons chauds pour la catalyse d'objets chiraux

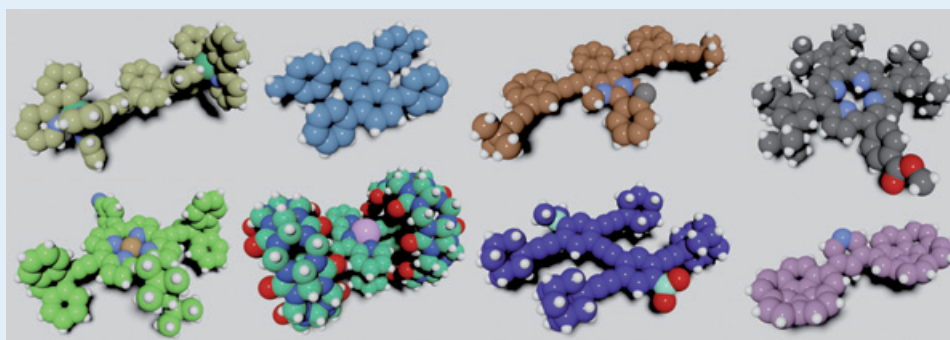


© Miguel Spuch.

Lorsqu'une nanoparticule métallique absorbe une onde électromagnétique telle que la lumière, ce phénomène peut engendrer une excitation des électrons situés à la surface de l'objet, appelée « résonance plasmonique de surface localisée ». Certains de ces électrons excités, appelés électrons « chauds », dont la durée de vie est uni-

quement de quelques centaines de femtosecondes, relaxent suivant deux canaux. L'énergie engendrée par cette excitation lumineuse peut se dissiper par déperdition de chaleur à l'échelle nanométrique, l'objet se comportant alors comme une « nanosource thermique ». Mais ils peuvent également céder leur énergie pour catalyser des réactions chimiques

NanoCar Race II : une équipe française sur le podium



Les nanobolides des huit équipes sélectionnées.

© IC/IPMC CNRS Strasbourg ; IMDEA Madrid/Univ. Linköping ; Technical Inst./CFAED Univ. Dresde ; NIMS Tsukuba ; Univ. Paul-Sabatier/CEMES CNRS Toulouse/NAIST Nara ; Ohio Univ. ; Rice Univ./Graz Univ. ; CFM DIPC CSIS San Sebastian/CIQUS Univ. Santiago de Comp.

Cinq ans après la première course organisée en 2017, cette course singulière a fait son retour avec huit équipes internationales au départ. Organisé par le Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES) du CNRS, cet événement propose à des scientifiques du monde entier de mettre en compétition leurs machines moléculaires. Objectif : faire parcourir la plus grande distance en slalom à son véhicule nanométrique en 24 h sur une piste sinueuse de 4 à 6 nm de large avec virages, naturellement tracée à la surface d'un

cristal d'or pur de quelques millimètres de diamètre.

Au-delà de l'aspect ludique de cette rencontre, cette course vise à décrypter les phénomènes physico-chimiques qui amènent une molécule-voiture à avancer de manière contrôlée sur une surface.

Après 24 h d'une course effrénée, la deuxième édition s'est conclue par la victoire *ex aequo* des équipes Nanohispa (Espagne/Suède) et Nims-Mana (Japon), suivies sur le podium par l'équipe française StrasNanocar (Institut de chimie de Strasbourg et Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg, CNRS/Université de Strasbourg).

• Source : CNRS, 25/03/2022.

Pour aller plus loin, lire dans *CNRS Le Journal* l'interview de Christian Joachim¹, directeur de recherche du CNRS au CEMES et organisateur de l'événement, et son article publié dans *L'Act. Chim.* en 2016 retraçant la genèse du projet² :

¹<https://lejournal.cnrs.fr/articles/les-voitures-moleculaires-de-retour-sur-la-piste>

²<https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/la-nanocar-race-premiere-course-internationale-de-molecule-voitures-p0-n411>

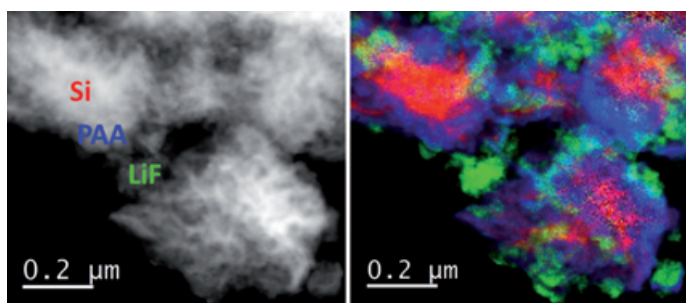
inattendues, couplant ainsi réactivité et plasmonique. Mais qu'en est-il pour des nano-objets chiraux, qui peuvent prendre deux formes images l'une de l'autre dans un miroir que l'on appelle énantiomère gauche et droit, et dont on sait qu'ils absorbent différemment la lumière selon sa polarisation circulaire ? Pourrait-on, en sélectionnant l'un des deux énantiomères, c'est-à-dire l'énergie que lui a fournie l'absorption du photon, orienter la réaction chimique qu'il va catalyser vers la synthèse de composés dont on pourrait ainsi contrôler également la chiralité ?

Pour tenter de répondre à cette question, des scientifiques de l'Institut CBMN (CNRS/Bordeaux INP/Université de Bordeaux), du laboratoire ITODYS (CNRS/Université Paris Cité), de l'Université de l'Ohio aux États-Unis et de l'Institut CINBIO de l'Université de Vigo en Espagne, ont utilisé des rubans de silice chiraux pour assembler des nanoparticules d'or et de dioxyde de titane conduisant à la formation de « photocatalyseurs plasmoniques » chiraux. Leur activité optique, c'est-à-dire la façon dont chaque énantiomère absorbe la lumière, est effectivement différente, et les scientifiques ont montré que l'activité catalytique de ces nanorubans $\text{SiO}_2@Au@TiO_2$ n'était observée que lorsque l'énantiomère était excité avec une polarisation de la lumière correspondant à sa chiralité. Cette propriété photocatalytique, résultat de la sensibilité des électrons « chauds » à la polarisation de la lumière excitatrice qui les a générés, pourrait donc être exploitée pour le développement de réactions photochimiques sensibles à la polarisation de la lumière, notamment la conception de nouveaux objets chiraux.

• Source : CNRS : 26/04/2022.

Réf. : Y. Negrín-Montecelo, A. Movsesyan, J. Gao, S. Burger, Z.M. Wang, S. Nlate, E. Pouget, R. Oda, M. Comesaña-Hermo, A.O. Govorov, M.A. Correa-Duarte, Chiral generation of hot carriers for polarization-sensitive plasmonic photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144, p. 1663-71, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c10526>

Un élément clé identifié pour booster l'autonomie des voitures électriques



Observation d'un fragment d'une électrode négative de batterie Li-ion prélevé au bout du 30^e cycle. À gauche, image obtenue au STEM ; à droite, cartographie des phases en présence, obtenue par VEELS.

Caractériser l'architecture des électrodes de batteries Li-ion est indispensable pour comprendre leurs mécanismes de vieillissement et rechercher des solutions d'amélioration de leurs performances. Des scientifiques de l'Institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN - CNRS/Nantes Université) sont parvenus à observer pour la première fois le liant polymère, un constituant clé des nouvelles électrodes à base de silicium et de graphite envisagées pour booster l'autonomie des véhicules électriques.

Ce liant, essentiel au maintien de la cohésion des électrodes, permet leur cyclabilité. L'emploi de la microscopie électronique en transmission (STEM), en mode balayage, couplée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons de la bande de valence (VEELS), a permis de visualiser la disposition du liant

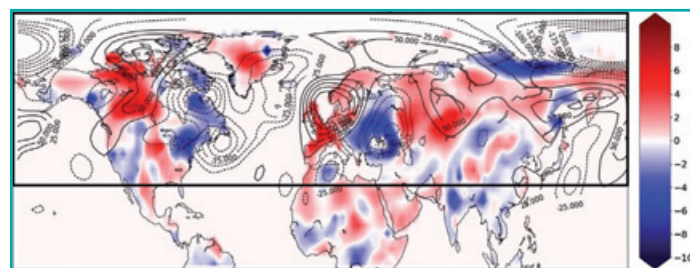
à la surface des matériaux d'électrodes à différentes étapes du cyclage et de prouver son rôle d'agent de passivation de la surface des matériaux d'électrode, également crucial pour minimiser les réactions parasites entre ces derniers et l'électrolyte de la batterie. Parvenir à visualiser le liant est essentiel pour comprendre son fonctionnement et ainsi l'optimiser.

Ces résultats ont été rendus possible grâce à la résolution exceptionnelle du microscope de nouvelle génération Nant' Themis installé en 2018 à l'IMN. Ils récompensent par ailleurs les recherches de l'équipe ST2E (Stockage et Transformation Electrochimiques de l'Energie) de l'IMN, engagée de longue date dans l'étude et l'amélioration des performances des batteries Li-ion.

• Source : CNRS : 26/04/2022.

Réf. : From the direct observation of a PAA-based binder using STEM-VEELS to the ageing mechanism of silicon/graphite anode with high areal capacity cycled in an FEC-rich and EC-free electrolyte, *Adv. Energy Mater.*, 2022, 12(12), <https://doi.org/10.1002/aenm.202270049>

Théorie et climat, un nouveau GdR



Carte de fluctuations de température (couleurs, en Kelvin) et de fluctuations de la hauteur du géopotential à 500 hPa (contours, mètres), dans l'hémisphère nord, dans une simulation par un modèle de climat. © LPENSL.

Un nouveau groupement de recherche (GdR) intitulé « Défis théoriques pour les sciences du climat » vient de voir le jour, dédié à une question transversale complexe : comment mieux comprendre, prédire et réduire les incertitudes sur les impacts du changement climatique. Il s'agit d'un défi de taille pour l'humanité, ce qu'attestent encore récemment les derniers rapports du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC).

Ce GdR regroupe une large communauté – théoriciens des sciences du climat, climatologues, océanographes et spécialistes de l'atmosphère, physiciens, mathématiciens, spécialistes de l'informatique ou du « machine learning » – qui travaille à développer des outils théoriques et numériques novateurs pour dépasser les limites scientifiques actuelles de notre connaissance du climat, son évolution et les conséquences de celle-ci à plus ou moins long terme. Les approches mathématiques, de physique statistique, de modélisation de la turbulence et d'apprentissage automatique permettront d'approfondir la compréhension de ces mécanismes fondamentaux, d'améliorer les modèles et de mieux prédire les événements extrêmes afin de réduire les incertitudes sur les impacts du changement climatique.

Porté par l'Institut de physique (INP) du CNRS et dirigé par Freddy Bouchet (Laboratoire de physique de l'École normale supérieure de Lyon (LPENSL, CNRS/ENS Lyon), ce GdR a une vocation fortement interdisciplinaire et implique de fait les chercheurs d'autres instituts du CNRS : Institut des sciences de l'Univers (INSU), Institut national des sciences mathématiques et de leurs interactions (INSMI), ainsi que des scientifiques de nombreux autres organismes de recherche français et des entreprises.

• Source : CNRS, 19/04/2022. <https://defi-theo-climat.ipsl.fr>

« The Cosmetic Victories » 2022

Ce concours international a pour objectif de mettre en lumière, au sein de la filière cosmétique, les travaux de recherche les plus prometteurs, qu'ils soient issus de jeunes pousses, de PME ou de laboratoires académiques, français ou étrangers. Pour cette 7^e édition, où participaient 80 projets issus de dix-huit pays, le prix académique a été attribué à **Sami Halila**, chercheur au Centre de recherches sur les macromolécules végétales (Cermav, CNRS, Grenoble) pour son **projet Carbogel**.

Le projet, qui contribue à la cosmétique « verte » et durable, porte sur la gélification supramoléculaire de liquides organiques (huiles, solvants ou esters gras) par des dérivés de monosaccharides qui s'auto-assemblent en un réseau 3D. Les gélateurs « sucrés » sont synthétisés selon une méthode éco-compatible (réaction dans l'eau). Le gel peut servir de matrice stimuli-sensible pour la délivrance contrôlée d'agents cosmétiques.

• Source : *Cosmetic Valley*, 28/03/2022.

Industrie

Luc Benoit-Cattin, réélu président de France Chimie

© Arkema.



Lors de son Assemblée générale, France Chimie, l'organisation professionnelle qui représente les entreprises de la chimie en France et regroupe près de 4000 entreprises et 220 000 salariés, a réélu à l'unanimité Luc Benoit-Cattin, président de France Chimie pour un second mandat (d'une durée de un an). Membre du Comité exécutif depuis 2017, il avait été élu président en avril 2019 pour un premier mandat de trois ans.

Luc Benoit-Cattin entend poursuivre les cinq grandes priorités qu'il avait identifiées lors de son premier mandat : répondre aux enjeux environnementaux et sociétaux ; relever le défi de l'évolution et du renouvellement des compétences ; soutenir la compétitivité et l'attractivité de la France ; tirer le meilleur

Grands Prix 2022 de l'Académie des technologies

Appel à candidatures

L'Académie des technologies soutient les jeunes entreprises françaises innovantes et porteuses de perspectives économiques prometteuses. Organisés chaque année par l'Académie des technologies, la Fondation des Arts et métiers, la Fondation de l'Académie des technologies et Bpi-France, ces Grands Prix ont pour vocation d'encourager, de soutenir et de valoriser de jeunes entreprises innovantes de secteurs industriels particuliers.

Pour cette édition, les prix récompenseront des startups de secteurs des technologies innovantes appliquées à la santé : outils diagnostiques, utilisation des données de santé et intelligence artificielle, nouveaux dispositifs médicaux d'exploration du corps humain. À la clé : 30 000 € de dotation, et un accompagnement d'un an par un membre de l'Académie pour chaque finaliste.

Les prix seront remis le 16 novembre 2022 à Paris lors d'une séance de l'Académie des technologies.

Date limite de réception des dossiers : 30 juin 2022 (minuit).

• Règlement et dossier de candidature :

www.academie-technologies.fr/appel-a-candidatures-grands-prix-2022-de-lacademie-des-technologies

parti de la transformation numérique ; et, grâce au réseau régional de la fédération, trouver sa place dans une politique industrielle en cours de décentralisation.

Diplômé de l'École Polytechnique et de l'École des Mines de Paris, il a démarré sa carrière en 1988 dans l'administration publique où il a occupé divers postes au sein du ministère en charge de l'Industrie et de l'Énergie. En 1995, il est nommé conseiller technique auprès du ministre de l'Industrie. En 1997, il intègre le groupe Pechiney comme directeur d'usine puis responsable de business unit dans le laminage de l'aluminium. En 2002, il rejoint la Compagnie Générale de Géophysique (CGG) puis, en 2007, le comité exécutif du groupe CGG Veritas avant d'être nommé, en 2009, directeur général des services géophysiques. En 2011, il rejoint le groupe Arkema en qualité de directeur général Industrie & RSE et supervise notamment les fonctions sécurité, environnement, développement durable, excellence opérationnelle et supply chain.

Luc Benoit-Cattin est également président du comité stratégique de filière Chimie et Matériaux, membre du Bureau des fédérations de France Industrie, du conseil exécutif du MEDEF et du Board du Cefic (Conseil européen de l'industrie chimique).

• Source : *France Chimie*, 20/04/2022.

La chimie en France : un secteur freiné par le contexte international

À l'occasion de son Assemblée générale, France Chimie a présenté le bilan annuel du secteur pour 2021 et les perspectives pour 2022.

Après une année 2020 marquée par la crise du Covid, le secteur de la chimie en France a connu un rebond en 2021 (+ 6 %), confortant sa place de leader à l'exportation (record de 69 milliards d'euros (Md€)) et sa contribution clé à la balance commerciale de la France (2^e position après l'aéronautique). Cette croissance dans la moyenne européenne ne lui a cependant pas permis de retrouver son niveau pré-crise, contrairement à ses principaux partenaires et concurrents (Allemagne, Italie...) qui avaient été moins impactés en 2020.

En 2021, l'investissement du secteur a connu une belle accélération (+ 22 % par rapport à 2020) en partie liée au plan France Relance (près de 200 projets à fin 2021 ; 2,7 Md€ d'investissement). Celui-ci a en particulier permis au secteur d'enclencher une nouvelle dynamique d'investissement dans sa décarbonation (réduction des émissions de 26 % d'ici 2030). Il entend maintenir cette mobilisation (réduire son exposition au gaz) et accélérer le déploiement des technologies en rupture (capture et séquestration du carbone, hydrogène décarboné, électrification des procédés).

La chimie (4^e secteur industriel en termes de dépenses de R&D) renforce ses investissements pour apporter des solutions aux défis d'avenir. Elle occupe une place majeure dans le plan France 2030 et les projets importants d'intérêt commun européens (PIIEC). Son tissu de startups, la « ChemTech », est en plein développement et se concrétise par de premières réalisations industrielles.

La croissance du secteur, sa transformation et les investissements, le nécessaire renouvellement d'une partie des effectifs (20 % des salariés ont aujourd'hui 55 ans et plus) conduisent à anticiper une accélération des recrutements. Il est prévu d'accueillir 120 000 talents d'ici cinq ans, notamment par le levier de l'alternance auquel les entreprises ont de plus en plus recours (+ 25 % en 2021).

Néanmoins, une croissance modeste est attendue pour 2022.

La crise énergétique démarrée dès 2021 et exacerbée par le conflit en Ukraine impacte particulièrement la chimie, premier secteur industriel consommateur d'énergie qui concentre 33 % des besoins en gaz et 20 % des besoins en électricité. Le secteur, dont la moitié des exportations sortent de l'Union européenne et 40 % des importations proviennent de pays hors UE, connaît de surcroît des problèmes de transport persistants. Enfin, le conflit en Ukraine renforce les difficultés opérationnelles (notamment par des pénuries d'intrants) et provoque des effets indirects par l'impact sur les marchés clients de la chimie.

Le ralentissement de l'économie mondiale, combiné aux freins opérationnels à la reprise, laisse augurer une croissance modeste en 2022, que France Chimie estime entre 1 et 2 %.

Avec la chimie, la France dispose d'un atout décisif pour répondre aux grands défis d'avenir. Ce rôle est reconnu par la place qu'elle occupe dans les plans France relance et France 2030. Plus de 2 Md€ d'investissement ont été mis dans les domaines de la production de principes actifs pour la pharmacie, la décarbonation des procédés et le développement de nouvelles filières d'avenir (chimie biosourcée, recyclage chimique, matériaux pour les batteries, l'hydrogène, les semi-conducteurs...).

Le secteur entre dans une nouvelle phase de transformation et doit poursuivre une triple transition énergétique, écologique et numérique, et affronter la compétition mondiale.

• Source : France Chimie, 20/04/2022.

REACH et l'industrie chimique en Europe

Dans son dernier rapport sur les efforts de l'industrie chimique européenne pour mettre à jour et améliorer les données sur les substances chimiques dans les dossiers d'enregistrement REACH, le Conseil européen de l'industrie chimique (Cefic) pointe les faits importants de 2021 :

- Les dossiers de 1 122 substances ont été réévalués en 2021, soit une augmentation constante par rapport à 2020 et 2019.

- Environ la moitié d'entre elles comprenaient la génération de nouvelles données ou d'informations actualisées sur les propriétés, les utilisations ou l'exposition à une substance, ce qui améliorera les connaissances de l'ECHA (Agence européenne des produits chimiques) sur les dangers et les risques de ces produits chimiques.

Selon les estimations, les dossiers de plus de 6 000 substances devraient être examinés d'ici 2026.

« L'industrie chimique européenne reste déterminée à faire fonctionner REACH, et le Cefic poursuivra sa coopération avec l'ECHA pour aider notre industrie à combler les lacunes restantes en matière de données. Les tests de sécurité et la génération des données nécessaires requises par l'ECHA prennent souvent plusieurs années. L'un des obstacles est la faible acceptation des méthodes d'expérimentation sans animaux en raison des limites du texte juridique » (Sylvie Lemoine, directrice exécutive du Cefic).

• Source : Cefic, 31/03/2022.

Sanofi investit dans l'ARNm en France

Sanofi accélère ses investissements dans la technologie ARNm et prévoit d'engager 935 millions d'euros d'ici à 2026 en France, et jusqu'à un total de 1,6 milliard au cours des dix prochaines années. Cette annonce est intervenue à l'occasion de la pose de la première pierre de sa future unité de production « Evolution Vaccines Facility » (EVF), regroupant plusieurs modules de production entièrement numérisés capables de produire

plusieurs vaccins simultanément à Neuville-sur-Saône (près de Lyon).

Le plan couvre toute la chaîne de valeur de la plateforme technologique ARNm avec une accélération de la R&D sur le Centre d'excellence de Marcy l'Etoile, la production de lots cliniques, la mise au point de la formulation des nanoparticules lipidiques, ainsi que le développement des capacités de production de composants high tech et la production des futures vaccins.

L'acquisition de Translate Bio en 2021 a permis d'accélérer le déploiement de la technologie de l'ARNm dans le développement de vaccins et d'agents thérapeutiques, avec un transfert du savoir-faire sur la France, dans l'objectif de développer six candidats vaccins à ARNm d'ici à 2025. Ces investissements doivent favoriser l'émergence d'un écosystème innovant en France, et notamment dans la région lyonnaise, avec les acteurs publics, académiques, privés, des startups, biotechs et PME. « Face aux enjeux pandémiques et aux besoins de santé non couverts dans de nombreux domaines comme l'oncologie et les maladies rares, cet investissement majeur pour un pôle d'excellence mondial en France sera un atout scientifique et industriel de premier plan » (Paul Hudson, directeur général de Sanofi).

• Source : Sanofi, 07/03/2022.

Une première unité de recyclage de films agricoles



© A.D.I.VALOR.

A.D.I.VALOR* (Agriculteurs, Distributeurs, Industriels pour la VALORisation des déchets agricoles) et la société PLASTICLEAN ont officialisé leur partenariat pour la création d'une unité de recyclage des films agricoles utilisés en cultures maraîchères : une première en France.

Les films de paillage sont largement utilisés en cultures maraîchères du fait de leur utilité technique (accélération de la maturité des plantes, lutte contre les mauvaises herbes) et environnementale (économie d'eau, diminution du recours aux produits phytopharmaceutiques). Lors de leur enlèvement au champ, ces films plastiques présentent un taux de souillure de 66 % en moyenne, du fait d'un taux d'humidité élevé et de la présence de terre, de sable et de végétaux. Compte tenu de l'absence d'unités de recyclage disponibles en France et en Europe, leur élimination en installation de stockage pour déchets non dangereux (ISDND) était jusqu'alors la seule solution de traitement possible. En vue de leur recyclage, PLASTICLEAN a mis au point un procédé industriel innovant qui assure un nettoyage intensif et efficace des films les plus souillés. La ligne comprend une étape de broyage, de lavage et de séchage. Les plastiques recyclés à base de PEBD (polyéthylène basse densité) se présentent sous forme de flocons, conditionnés en balles houchées. Les matières recyclées peuvent être directement compressées ou extrudées par des plasturgistes. Compte tenu de leur extrême pureté, elles

peuvent être incorporées lors de la production de films plastiques neufs destinés aux secteurs industriels et agricoles.

La nouvelle unité verra le jour à Vendargues dans l'Hérault et aura une capacité de traitement de plus de 10 000 tonnes par an. En 2023, elle sera en mesure de recycler l'intégralité des films utilisés en France. Ce projet pilote devrait être dupliqué dans d'autres pays européens.

• Source : A.D.I. VALOR/APE/PLASTICLEAN, 20/04/2022.

*En 2021, 300 000 agriculteurs ont trié, préparé et apporté 89 000 tonnes d'emballages et plastiques usagés.

Solvay : un solvant nouvelle génération sur le site de Melle



© Solvay.

Rhodiasolv IRIS®, un des produits clés de la gamme de solvants verts Rhodiasolv®, est un solvant biodégradable qui offre des solutions efficaces et sûres dans de nombreuses applications pour l'agriculture et l'industrie. Performant, non inflammable, faiblement volatil et non CMR (cancérogène, mutagène et reprotoxique), Rhodiasolv® IRIS est utilisé dans de nombreuses applications : formulation de produits phytosanitaires, décapage de peintures, nettoyage de graffitis ou de résines, dégraissage industriel. Il permet en outre de valoriser un procédé de fabrication original qui utilise un sous-produit de sa chaîne polyamide, jusqu'alors brûlé.

Auparavant fabriqué en Chine, ce solvant sera produit en France sur le site de Melle (Deux-Sèvres). Le lancement de la production nécessitera un investissement de plusieurs millions d'euros avec une mise en service prévue pour le début de l'année 2023. Cet investissement assurera la pérennité du site mellois (qui fête ses 150 ans cette année) et permettra la création d'emplois directs et indirects dans la région.

Développé dans le centre de Recherche & Innovation de Lyon, Rhodiasolv IRIS® s'est vu attribuer le prix Pierre Potier 2009, le prix de l'innovation JEC en 2010 et a reçu le soutien du programme LIFE+ de la Commission européenne et de l'Ademe.

• Source : Solvay, 25/04/2022.

Lancement d'EXCALIBURE, la filière « métallurgie des poudres »



© Jean-Luc Petit.

Industriels, universitaires et institutionnels se sont réunis en mars dernier au Creusot Montceau pour la première assemblée d'EXCALIBURE lors de laquelle ils ont exprimé leurs besoins et attentes pour la constitution de ce réseau dédié aux matériaux avancés et notamment à la métallurgie des poudres : innovation et projets collaboratifs, recrutement, formation, mutualisation d'équipements et de moyens, événements pour promouvoir la filière*.

Alors que la métallurgie classique s'appuie sur une technique de fusion des matériaux, la métallurgie des poudres permet la fabrication de pièces par densification, avec de nombreux avantages : propriétés améliorées (dureté, corrosion, résistance...), alliages spécifiques, réduction de la consommation de matières premières et d'énergie (temps de fabrication plus courts). Parmi cette technologie, la compression isostatique à chaud (CIC), qui permet d'éliminer toutes les porosités, est en plein essor compte tenu d'une demande de composants complexes en constante augmentation : réacteurs compacts, échangeurs de chaleur, production d'énergie... De nombreux secteurs d'activité sont concernés : aéronautique, défense, automobile, outillage, énergie (pétrole, gaz, nucléaire), médical. Le marché européen représente un chiffre d'affaires annuel de plus de six milliards d'euros.

Ce n'est pas par hasard que la filière naît en Bourgogne-Franche-Comté, où on retrouve de très nombreux acteurs de la métallurgie, publics comme privés. La métallurgie et la mécanique constituent un secteur industriel prépondérant dans cette région avec 52 000 salariés et 1 850 entreprises. Ce territoire abrite des industriels et des laboratoires de recherche qui couvrent toutes les étapes de la production d'un matériau avancé, de la conception des poudres aux opérations de finition. Le programme de recherche CALHIPSO, labellisé par l'ANR et porté par l'Université de Bourgogne-Franche-Comté bénéficie de l'implantation d'un nouveau centre de R&D dédié à la métallurgie de poudres. Opérationnel fin 2023 au Creusot, il sera géré par le laboratoire ICB de l'Université de Bourgogne.

• Source : EXCALIBURE, 25/03/2022.

*Le congrès mondial de la métallurgie des poudres se tiendra à Lyon du 9 au 13 octobre 2022.

Sortir de la dépendance aux énergies fossiles russes

Rapport de l'Académie des technologies

L'Académie des technologies, établissement public placé sous la tutelle du ministre chargé de la Recherche, a pour mission de conduire des réflexions, de formuler des propositions et d'émettre des avis sur les questions relatives aux technologies et à leur interaction avec la société.

En matière d'énergies fossiles, l'Europe et la Russie ont choisi d'être mutuellement très dépendantes. Près des trois quarts du gaz exporté par la Russie va en Europe. La brutale guerre d'Ukraine vient fondamentalement remettre en cause la stratégie européenne et la sécurité d'approvisionnement, au moins pour les prochaines décennies. L'Europe prévoyait, à long terme, de sortir de tous les hydrocarbures en 2050, dont évidemment des hydrocarbures russes. Mais que faire à court terme ; comment préparer l'hiver prochain ? La brutalité de la crise actuelle pose-t-elle des questions sur la politique de moyen terme ? Comment réduire la dépendance européenne aux hydrocarbures russes ? Le rapport de l'Académie dresse un état des lieux et formule quelques propositions.

• Source : Académie des technologies, 25/03/2022.

Rapport à télécharger sur www.academie-technologies.fr/publications/sortir-de-la-dependance-aux-energies-fossiles-russes



Le changement climatique

M. Maslin

204 p., 12 €

EDP Sciences

Collection Chronosciences, 2022

Mark Maslin, professeur de science du système terrestre à l'University College de Londres, est un scientifique de premier plan qui possède une expertise particulière dans la compréhension de l'Anthropocène et de son lien avec les principaux défis auxquels l'humanité est confrontée au XXI^e siècle. Il a publié plus de 165 articles dans des revues telles que *Science*, *Nature* et *The Lancet*, a écrit onze livres, plus de cinquante articles de vulgarisation, et apparaît régulièrement à la radio et à la télévision.

Ce livre est subdivisé en neuf chapitres qui permettent de couvrir l'essentiel des notions associées au changement climatique. Bien qu'il ne présuppose pas de connaissances particulières, il permet au lecteur averti, via une bibliographie riche et complète, d'approfondir sa lecture. Les quarante-trois illustrations (en noir et blanc) permettent d'assoir le discours de l'auteur.

Les trois premiers chapitres nous permettent de comprendre les sciences du climat dans une perspective historique. Comme tous les autres domaines scientifiques, les sciences du climat ont profité des progrès scientifiques et techniques, avec une amélioration constante des précisions et de la gestion des données scientifiques. De nos jours, le lien entre dérèglement climatique et activités anthropiques est certain.

Les trois chapitres suivants montrent les apports de la modélisation et des sciences du numérique à la quantification des impacts du changement climatique.

Le tableau 4 (p. 113-115) donne les impacts potentiels du changement climatique en fonction des niveaux de réchauffement atteints. La figure 30 (p.119) nous rappelle que les changements climatiques ne seront pas nécessairement linéaires et réversibles.

Les trois derniers chapitres font le lien entre climat, économie et politique. Ils rappellent que les systèmes démocratiques ont des cycles entre quatre et cinq ans, alors que les constantes de temps dans le domaine du climat sont décennales voire centennales. Il devient alors tentant d'opposer la fin du mois à la fin du siècle ! La figure 35 illustre parfaitement la révolution énergétique que le monde doit faire si l'on veut maîtriser l'évolution climatique. Cette révolution énergétique* induira un découplage de la croissance mondiale et des émissions de CO₂.

Ce livre montre bien les enjeux politiques et économiques du changement climatique, et la difficulté qu'il y a à tracer une voie. Comme le montre la figure 41, les actions à mener vont du cercle familial à celui des nations. Ce livre présente un large éventail d'actions à notre portée et à celle de ceux qui nous représentent... Il s'agit maintenant de décider de le faire. Si nous souhaitons que les générations futures aient un écosystème supportable, il est indispensable que les connaissances scientifiques sur ce sujet diffusent au sein de nos sociétés afin que, collectivement, nous puissions maîtriser les impacts que le changement climatique imposera à notre génération et aux générations à venir. Alors suivons l'invitation de Mark Maslin et cultivons notre jardin climatique !

Stanislas Pommeret

**N'oublions pas le paradoxe de Jevons, qui énonce qu'à mesure que les améliorations technologiques augmentent l'efficacité avec laquelle une ressource est employée, la consommation totale de cette ressource peut augmenter au lieu de diminuer ; il ne faut donc pas optimiser l'utilisation des ressources fossiles mais les éradiquer.*



Femmes savantes et bâtisseurs d'avenir

P. Pichat

54 p., 14 €

Éditions Imaginaire, 2021

Ce petit ouvrage, qu'on peut emporter dans sa poche et qui propose une balade à Paris dans le quartier du Marais, est le bienvenu en ce printemps 2022. Un plan du circuit proposé et des photographies des monuments visités seront pour le promeneur des guides sûrs et précis. Enfin, de nombreuses illustrations originales (détails de tableaux et d'architecture, hommages discrets sur une applique de façade, plaques de rues) témoignent, de la part de l'auteur, d'une longue fréquentation de ce quartier de Paris riche d'histoire. Notre ami chimiste s'intéresse spécialement à l'histoire d'environ cent-trente personnalités du Marais, notamment à celle de femmes, qui ont laissé des traces dans les sciences et la culture. Le promeneur situera leurs maisons, les lieux où elles ont travaillé et écrit, et sera accompagné de citations bien choisies dans leurs œuvres dues à la vaste culture de l'auteur. Parmi ces personnages «qui avaient foi en eux», il croisera évidemment Lavoisier rue de l'Arsenal, Emilie du Chatelet et Philippe Lebon, inventeur du gaz de ville, rue Saint-Louis en l'Île. Il apprendra que 6 000 dessins d'enfants ont été collectés pour le souvenir de Notre Dame de Paris. Il sera instruit des richesses de l'Église de Saint-Gervais, son orgue sous la tribune duquel a été inhumé Nicolas Couperin, ses vitraux modernes et anciens, à la restauration desquels avait contribué Chevreul. Le promeneur verra, rue Miron, les plus vieilles maisons de Paris.

Josette Fournier



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° 1043 (avril 2022)

- Ampère, 200 ans. Partie 1 : le contexte historique, par H. Fischer.
- Régression linéaire simple : à la défense du R², par C. Roussel et A. Roussel.

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

Agenda

7-8 juin 2022

SP2P'22

Journées annuelles de la subdivision SP2P

Gif-sur-Yvette

Voir p. 117.

<https://sp2p2022.sciencesconf.org>

9-10 juin 2022

Club Emulsion 2022

Paris

Voir *L'Act. Chim.*, 472, p. 61.

<https://club-emulsion.web.app/home>

9-10 juin 2022

JNOEJC 2022

Journées nord-ouest européennes des jeunes chercheurs

Caen

Voir p. 117.

<https://jnoejc2022.sciencesconf.org>

13-16 juin 2022

Summer school MRM

4th Thematic school magnetism and magnetic resonance

Toulouse

Voir *L'Act. Chim.*, 471, p. 58.

<http://divchimiephysique.wixsite.com/sitedcp/-magnetisme-resonance-magnetique>

15-17 juin 2022

JCAT-52

Calorimetry and thermal analysis days

Colmar

<https://jcat-52.sciencesconf.org>

16 juin 2022

Journée de la section régionale Rhône-Alpes

Le Bourget du Lac

Voir *L'Act. Chim.*, 471, p. 58.

<https://scfrhonealp2022.sciencesconf.org>

19-24 juin 2022

Nanoscale science and engineering for agriculture and food systems

Gordon research conference

Manchester (Royaume-Uni)

www.grc.org/nanoscale-science-and-engineering-for-agriculture-and-food-systems-conference/2022



20-24 juin 2022

Summer school Catalysis

From understanding to applications

Albi

<https://schoolcat2022.sciencesconf.org>

23 juin 2022



Journée INFRANALYTICS

Villeneuve d'Ascq

<https://infranalytics2.sciencesconf.org>

27-29 juin 2022



Journées SCF-BPL 2022

Noirmoutier

Voir p. 117.

<https://js-scf-bpl-2022.sciencesconf.org>

27-30 juin 2022

WasteEng 2022

9th International conference on engineering for waste and biomass valorisation

Copenhague (Danemark)

www.wasteeng2022.org

27 juin-1^{er} juillet 2022

SpectroCat 2022

Summer school

on vibrational spectroscopy

Caen

www.lcs.ensicaen.fr/articles/evenements/workshop-spectrocat

27 juin-1^{er} juillet 2022



RCTF 2022

Rencontre des chimistes théoriciens francophones

Talence

Voir *L'Act. Chim.*, 472, p. 61.

<https://rctf2022.sciencesconf.org>

30 juin-1^{er} juillet 2022



Conférence Curiosity

A French-German young chemists conference

Mulhouse

Voir p. 118.

<https://ycur2022.sciencesconf.org>

30 juin-1^{er} juillet 2022

Plastiques, changement de cap !

Rencontre nationales

Brest

www.rencontres-plastiques.com

3-6 juillet 2022

BOS 2022

Balticum organicum syntheticum conference

Vilnius

<https://boschem.eu/bos2022>

3-8 juillet 2022

CPLT 2022

Conference on chemistry and physics at low temperatures

Visegrad (Hongrie)

<http://cplt2020.elte.hu>

3-8 juillet 2022

ICPAC 2021

International conference on pure and applied chemistry

Flic-en-Flac (Ile Maurice)

<http://sites.uom.ac.mu/icpac2020>

3-8 juillet 2022

WATOC

12th Triennial congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists

Vancouver (Canada)

www.cheminst.ca/conference/watoc-2020

4 juillet 2022

Biotechnologies industrielles et réduction de l'empreinte carbone

Défis et solutions

Romainville

<https://asso.adebiotech.org/biotechnologies-industrielles-et-empreinte-carbone-enjeux-presents-et-futurs>

4-6 juillet 2022

29th Young research fellows meeting

Nantes

www.sct-asso.fr/yrfm.html

4-7 juillet 2022



ECMM 2022

8th European conference on molecular magnetism

Rennes

Voir p. 118.

<https://ecmm2022.sciencesconf.org>

4-7 juillet 2022



XLVIII National congress of physical chemistry

Gênes (Italie)

<https://sites.google.com/view/cong-chimica-fisica-ge-2022/home>

4-7 juillet 2022

JE 2022

Journées d'électrochimie

Mons (Belgique)

Voir *L'Act. Chim.*, 472, p. 62.

<https://je2022.ulb.be>

4-8 juillet 2022

2^e École d'été

en chimie-physique

Saclay

[www.cpps.universite-paris-saclay.fr/](http://www.cpps.universite-paris-saclay.fr/?page_id=2956)

?page_id=2956

4-12 juillet 2022

Summer school Food and health 2022

Glycation, Maillard reaction

& carbamylation

Online

www.international-academy.fr/food-health

5-7 juillet 2022

Journées SCF-GFP Grand-Est

Besançon

Voir *L'Act. Chim.*, 472, p. 62.

www.gfp-grand-est.cnrs.fr/SCFGFP2022

5-8 juillet 2022

MBP 2022

International conference on metal-binding peptides

Nancy

<http://mbp2020-nancy.com>

6-7 juillet 2022

NeMMo 2022

New materials for future mobility

Nantes

www.sfp-plastic.org/evenements/2288

10-15 juillet 2022

ICS 2022 Brazil

30th International carbohydrate symposium

Online

<https://ics2022.ciente.live>

11-12 juillet 2022

GSO 2022

Journées de chimie du Grand Sud-Ouest

Toulouse

Voir p. 118.

<https://scf-gso2022.sciencesconf.org>



11-13 juillet 2022

ECRICE 2022

15th European conference on research in chemical education

Rehovot (Israël)

www.weizmann.ac.il/conferences/ECRICE2022

17-21 juillet 2022

EuroBIC-16

16th European biological inorganic chemistry conference

Grenoble

<https://eurobic16.sciencesconf.org>

17-21 juillet 2022

MACRO 2022

49th World polymer congress

Winnipeg (Canada)

www.macro2022.org

17-22 juillet 2022

ISOCS-29

29th International symposium on the organic chemistry of sulfur

Guelph (Canada) & online

www.isocs-29.com

17-22 juillet 2022

28th PhotoIUPAC

Symposium on photochemistry

Amsterdam (Pays-Bas)

<https://photoiupac2022.amsterdam>

18-22 juillet 2022

ICNI 2021-2022

2nd International conference on non-covalent interactions

Strasbourg

Voir p. 118.

<http://icni2021.unistra.fr>

20-22 juillet 2022

Green-Chem 2022

5th International conference on green chemistry and sustainable engineering

Rome (Italie)

<https://greenchem-europe.eu>

20-22 juillet 2022

WWEM-22

6th International congress on water, waste and energy management

Rome (Italie)

<https://wastewater-europe.eu>

24-28 juillet 2022

84th Prague meeting on macromolecules

Frontiers of polymer colloids

Prague (Rép. Tchèque)

www.imc.cas.cz/sympo/84pmm



24-29 juillet 2022

ISHC

XXII International symposium on homogeneous catalysis

Lisbonne (Portugal)

<http://xxii-ishc.events.chemistry.pt>

24-29 juillet 2022

Sol-Gel 2022

Lyon

<http://solgel2022.fr/fr>

25-27 juillet 2022

M&Ns

2nd International conference Materials & nanomaterials

Rome (Italie)

<https://mns-20.com>

23 août 2022

ECM33 satellite meeting

Workshop Cambridge Structural Database for structural chemists and biologists

Versailles

<https://reciprocs.cnrs.fr/index.php/ccdc2022>

28 août-1^{er} septembre 2022

ECC8

8th EuChemS chemistry congress

Lisbonne (Portugal)

<https://euchems2022.eu>

28 août-2 septembre 2022

GECO 62

62^e édition du Groupe d'études en chimie organique

Carry-le-Rouet

Voir p. 118.

<https://geco62.sciencesconf.org>

28 août-2 septembre 2022

44th ICC

International conference on coordination chemistry

Rimini (Italie)

www.iccc2022.com

4-8 septembre 2022

EFMC-ISMIC 2022

27th International symposium on medicinal chemistry

Nice

www.efmc-ismc.org

4-8 septembre 2022

9th World congress on oxidation catalysis

Cardiff (Royaume-Uni)

www.9wcoc.uk

En direct du Bureau

Chargé(e)s de mission

Pour mener à bien ses tâches et objectifs, le Bureau s'est entouré de chargé(e)s de mission :

- Ally Aukauloo : séminaire SCF
- Aline Auroux : secrétariat général et trésorerie
- Gilberte Chambaud : Chemistry Europe
- Ali Abou Hassan, Déborah Chéry, Nébéwia Griffete : parité, égalité et inclusion
- Valérie Keller : prix de la SCF
- Geneviève Pourroy : Socacad et entités
- Marie-Danielle Vazquez-Duchêne : industrie
- Boris Vauzeilles : chimie et vivant

Représentants de la SCF (en cours de mandat) :

- Rinaldo Poli : EuChemS Executive Board
- Neso Sojic : Springer/ABC Executive Board

Prix des divisions 2022

Chimie organique

Prix de la division



• Véronique Michelet

Après des études supérieures à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (Chimie-ParisTech), Véronique Michelet a obtenu en 1996 son doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Sorbonne Université) dans le groupe de J.-P. Genêt sur un projet de méthodologie au palladium et de synthèse totale. Après deux postdoctorats dans les groupes de J.D. Winkler (Université de Pennsylvanie, E.-U.) sur la synthèse de macrocycles photosensibles et de A.G.M. Barrett (Imperial College, R.-U.) sur la synthèse de polypeptides sur support solide, elle a été nommée chargée de recherche CNRS à ChimieParisTech en 1998. Elle est promue directrice de recherche en 2007 et obtient un poste de professeure de l'Université Côte d'Azur à l'Institut de chimie de Nice en 2017. Elle a reçu plusieurs prix dont le prix Acros de la SCF (2010) et la Médaille de bronze du CNRS (2006). Impliquée dans l'administration de la recherche (membre de la section 12 du CNRS, 2008-2012), elle est actuellement coordinatrice de l'équipe « Arômes, parfums, synthèses et modélisation » de l'Institut de chimie de Nice. Ses thèmes de recherche combinent les aspects fondamentaux et appliqués de la catalyse pour le développement de nouvelles méthodologies de synthèse pour la formation de liaisons carbone-carbone et carbone-hétéroatome. La synthèse de nouvelles molécules odorantes ou bioactives selon un concept de chimie durable fait partie de ses activités en collaboration avec des partenaires socio-économiques. Ses projets impliquent également la catalyse asymétrique et le développement de nouveaux systèmes

catalytiques pour des réactions à économie d'atomes et d'étapes, telles que les réactions de cycloisomérisation et les processus domino. La catalyse à l'or est l'un de ses thèmes de recherche favoris*.

*Voir son article paru dans *L'Act. Chim.*, 2021, 467, p. 59-60.

Prix Jean-Marie Lehn

Ce prix est destiné à un chercheur/enseignant-chercheur « avancé ».



• Thomas Poisson

Après l'obtention de son doctorat à l'Université de Rouen en 2008 sous la direction de Vincent Levacher, où il a travaillé sur de nouvelles réactions de protonation énantiosélectives catalytiques, Thomas Poisson a rejoint le groupe de Shū Kobayashi (Université de Tokyo) en tant que boursier JSPS, pour travailler sur la catalyse asymétrique utilisant des complexes de métaux alcalino-terreux, puis le groupe de Magnus Rueping (RWTH Aachen) où il a travaillé sur de nouvelles réactions photocatalysées. Nommé en 2011 maître de conférences à l'INSA Rouen Normandie au sein du groupe de Xavier Pannecoucke, il a obtenu son habilitation en 2015. Élu membre distingué junior de la SCF (2015), lauréat du prix jeune enseignant-chercheur de la division Chimie organique de la SCF (2016), il reçoit en 2017 le prix Thieme Chemistry Journal, est récipiendaire de la bourse JSP de la 52^e conférence Bürgenstock, et est nommé membre junior de l'Institut universitaire de France. Depuis 2018, il est professeur de chimie à l'INSA Rouen Normandie.

Thomas Poisson s'intéresse au développement de nouvelles méthodologies en synthèse organique, notamment par le biais de métaux de transition avec une emphase pour la chimie du cuivre. Par ailleurs, il porte un intérêt particulier aux réactions photocatalytiques, photochimiques et électrochimiques, ainsi qu'à la catalyse énantiosélective. Il entretient également de nombreuses collaborations industrielles, notamment avec la société Oril Industrie au sein du laboratoire commun IDE-CHEM, qu'il co-dirige avec Jean-François Brière. Depuis 2020, il co-anime avec Philippe Jubault et Julien Legros la plateforme Normandy FlowChem dédiée au développement de processus en flux continu et à leur transfert industriel, grâce au support de la région Normandie et de l'État.

Prix Jean-Pierre Sauvage

Les prix Jean-Pierre Sauvage et Jean Normant sont destinés à de jeunes chercheurs et enseignants-chercheurs (moins de 8 ans de carrière).



• Rafael Gramage-Doria

Après l'obtention de son doctorat à l'Université de Strasbourg, sous la direction de Dominique Matt et Dominique Armspach, Rafael Gramage-Doria a effectué des postdoctorats avec Joost N. H. Reek à l'Université d'Amsterdam (Pays-Bas), puis avec Takashi Ooi à l'Université de Nagoya (Japon). Il a commencé sa carrière de chercheur au CNRS à l'Institut des sciences chimiques de Rennes, où il a obtenu son habilitation

à diriger des recherches en 2019.

Ses travaux incluent la catalyse par les métaux de transition, pour la chimie fine et des applications en chimie verte, la fonctionnalisation de liaisons C-H, et les applications de la chimie supramoléculaire à la chimie de coordination et la catalyse bio-inspirée.

Prix Jean Normant



• Etienne Brachet

Etienne Brachet a effectué son doctorat à la Faculté de pharmacie de Châtenay-Malabry sous la direction de Samir Messaoudi et Mouâd Alami sur la synthèse de liaisons C-S et C-N pallado- ou nickello-catalysée (2013). Il effectue en 2014 un postdoctorat chez le professeur Burkhard König (Université de Regensburg, All.) en vue de découvrir et d'appliquer la photocatalyse à la création de la liaison C-N. La même année, il est nommé maître de conférences en chimie thérapeutique à l'Université Paris Cité (Faculté de pharmacie). En collaboration avec Philippe Belmont, il développe la photocatalyse sous irradiation visible en vue de créer principalement la liaison C-N. Après l'obtention de financements (ANR JCJC notamment) et de son habilitation à diriger des recherches en 2020, il se concentre maintenant sur les complexes EDA sous lumière visible en vue de créer de nouvelles liaisons.

Prix Marc Julia

Le prix Émergence Marc Julia est destiné à des jeunes chercheurs (moins de 6 ans de recherche après la thèse).



• Julien Vantourout

Après des études supérieures effectuées à CPE Lyon, Julien Vantourout a effectué une thèse à l'Université de Strathclyde (Glasgow) sous la direction d'Allan J.B. Watson et Albert Isidro-Llobet en collaboration avec GlaxoSmithKline dans le domaine des couplages croisés catalysés par le cuivre. Il effectue ensuite un postdoctorat dans le groupe de Phil Baran au Scripps Research Institute (CA, États-Unis) où il s'intéresse au développement de dérivés du phosphore et au couplage de la catalyse par les métaux de transition et de l'électrochimie, étant alors amené à gérer divers projets en collaboration avec l'industrie. Il rejoint le CNRS fin 2020 au sein de l'ICBMS à Lyon (équipe SCORE) où il s'intéresse à des transformations électrochimiques catalysées par les métaux de transition. Il a reçu divers prix dont en 2017 le « SCI Young Chemist of Industry Prize ».

Prix Henri Kagan

Les prix Henri Kagan et Dina Surdin récompensent des travaux de thèse.



• Jennifer Morvan

Après ses études à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes où elle a suivi le cursus de cycle préparatoire intégré puis le cycle ingénieur, Jennifer Morvan a effectué en double diplôme un master recherche en chimie moléculaire à l'Université de Rennes 1. En 2018, elle débute une thèse au sein de l'équipe « Organométalliques : matériaux et catalyse » à l'ENSCR avec Marc Mauduit et Christophe Crévisy, et soutient

Chemistry Europe Fellows 2020/2021



Décerné tous les deux ans depuis 2015, le programme « Fellows » honore des membres exceptionnels des sociétés de Chemistry Europe qui ont apporté une contribution significative à Chemistry Europe par leur soutien, leur recherche, leur créativité et leur innovation.

Parmi les vingt-sept personnalités mises en avant, on peut noter et féliciter les deux lauréates françaises : **Tatiana Basset** (membre du CA de la SCF) et **Jeanne Crassous**.

Les lauréats seront célébrés à Lisbonne le 29 août prochain, lors du 8th EuChemS chemistry congress (ECC8).

• www.chemistryviews.org/view/fellows.html

fin 2021 sa thèse intitulée « Développement de catalyseurs de ruthénium hautement robustes et stéréosélectifs pour la métathèse des oléfines ». Ses travaux ont permis l'obtention sous formes de mélanges racémiques de complexes ruthéniés portant des ligands alkyles aminos carbènes cycliques ou N-hétérocycliques carbènes atropoisomériques. Le dédoublement racémique par HPLC sur phase stationnaire chirale à l'échelle préparative a conduit aux complexes optiquement purs. Ces derniers ont efficacement catalysé les réactions de métathèse croisée asymétrique et de métathèse croisée par ouverture de cycle asymétrique sur un large panel de substrats, offrant jusqu'à 99 % d'excès énantiomériques pour des ratios E/Z de 99/1. L'échange des ligands anioniques sur ces complexes optiquement purs a conduit à des complexes Z-énantiosélectifs. Une dernière partie de ses travaux a permis de développer les premières métathèses Z-sélectives en flux continu grâce à la bonne combinaison réacteur/catalyseur.

Elle poursuit actuellement un stage postdoctoral au sein des équipes de Marc Mauduit et Yann Trolez pour la synthèse de polyynes par métathèse d'alcyne.

Prix Dina Surdin



• Yohan Gisbert

Après ses études supérieures à l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, Yohan Gisbert a rejoint l'équipe de Jonathan Nitschke (Université de Cambridge, R.-U.) pour un stage dans le domaine des cages moléculaires, puis le groupe d'Adam Veige (Université de Floride, E.-U.) pour contribuer à la synthèse de nouveaux polymères supramoléculaires. À l'issue de son master de chimie, il a rejoint le groupe Nanosciences du CEMES-CNRS à Toulouse où il a effectué sa thèse sous la direction de Claire Kammerer et Gwénaél Rapenne. Ses travaux de thèse s'inscrivent dans le domaine des nanosciences et sont axés sur la conception et la synthèse de nouvelles

machines moléculaires dérivées d'un moteur moléculaire électrique, permettant d'en augmenter la fonctionnalité ou d'en mesurer la force motrice à l'échelle de la molécule unique. En parallèle, des études synthétiques plus fondamentales ont été entreprises, en particulier avec le développement d'une réaction d'hexaarylation directe du cyclopentadiène. En 2022, il a rejoint le groupe de Ben Feringa à la Rijksuniversiteit Groningen aux Pays-Bas afin d'y étudier de nouveaux interrupteurs et moteurs moléculaires conçus pour produire un mouvement couplé, permettant notamment la préparation de nouveaux interrupteurs chiroptiques. Ce projet sera poursuivi jusqu'en 2024 dans le cadre d'un financement « Marie Skłodowska-Curie Actions Postdoctoral Fellowship ».

Prix industriel Yves Chauvin



• Jean-Guy Boiteau

Après ses études à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, Jean-Guy Boiteau a obtenu son doctorat en 2001 (dir. Jacques Eustache) sur la réaction de métathèse appliquée à la synthèse totale du (-)-fumagillol. Il a effectué

ensuite un postdoctorat à l'Université de Groningue (Pays-Bas) dans le laboratoire de Ben Feringa sur la catalyse asymétrique et particulièrement sur les additions conjuguées d'acides boroniques sur des énonés catalysés au rhodium. Il a débuté sa carrière en 2003 en tant que chimiste médicinal chez Galderma R&D à Sophia-Antipolis et a travaillé sur plusieurs cibles thérapeutiques liées aux pathologies cutanées : agonistes PPAR, inhibiteurs de tyrosinase, inhibiteurs de CYP26A1. En 2010, il prend la responsabilité du laboratoire de R&D de procédés et s'implique dans l'identification de nouvelles voies de synthèse de principes actifs. En parallèle, il continue des activités de recherche, notamment sur de nouveaux hydrogels à base d'acide hyaluronique modifié et développe une collaboration avec Rachel Auzely du Centre de recherches sur les macromolécules (Cermav) de Grenoble.

En 2018, il rejoint le groupe Nuvisan (Sophia-Antipolis) en tant que responsable du développement chimique. Son laboratoire et ses équipes sont impliqués dans toutes les activités liées au développement : recherche de nouvelles voies de synthèse, fabrication de lots cliniques en environnement BPF, isolation d'impuretés et caractérisation de la phase solide. En 2021, il obtient une subvention France Relance pour développer un laboratoire permettant de travailler sur des composés hautement actifs.

Auteur ou co-auteur de 25 articles, inventeur de 43 brevets, il continue de partager sa passion du métier de chimiste en intervenant à PolyTech Nice, auprès des lycéens avec France Chimie ou dans le cadre des Olympiades de la chimie.

Manifestations

7-8 juin 2022

SP2P'22

Journées de la subdivision SP2P

Gif-sur-Yvette

Les Journées annuelles de la subdivision Photochimie, photophysique et photosciences (SP2P) se tiendront à l'ENS Paris-Saclay (amphi Dorothy Hodgkin). Elles offrent l'occasion aux étudiants et jeunes chercheurs de venir présenter leurs travaux, et pour toute la communauté de débattre de sujets d'actualité.

Conférenciers au programme : Michael Oelgemöller (Frese-
nius University of Applied Science, Allemagne), Aurélie Perrier
(Université PSL, Paris), Marie-Claire Schanne-Klein (École poly-
technique), Guillaume Schull (Université de Strasbourg).

Inscription gratuite mais obligatoire.

• <https://sp2p2022.sciencesconf.org>

9-10 juin 2022

JNOEJC 2022

**Journées nord-ouest européennes des jeunes chercheurs
Caen**

Ce colloque annuel, qui promeut la chimie des régions Nor-
mandie et Hauts-de-France, est un moment d'échanges
privilegiés entre jeunes chercheurs, industriels et chercheurs
permanents.

Les jeunes chimistes (master 2, doctorants, postdoctorants)
présenteront leurs travaux de recherche (communication
orale et/ou poster) dans de nombreux domaines (chimie or-
ganique et inorganique, macromolécules, chimie médicinale/
thérapeutique, spectrochimie, polymères, chimie analytique,
matériaux, cosmétique, agroalimentaire, énergie...).

Conférenciers invités :

- Thomas Poisson (COBRA, INSA Rouen) : « Photocatalytic and
electromediated borylation, silylation and isomerization reac-
tions » ;

- Marcel Hibert (LIT, Université de Strasbourg) : « Pharmaco-
chimie de l'ocytocine : de l'amour à l'autisme » ;

- Jean-Pierre Gilson (LCS, ENSICAEN) : « Les zéolithes : un passé
glorieux et un avenir prometteur » ;

- Théodore Vanbesien (Société Roquette Frères, Lille) : « Mono-
mères biosourcés et leurs applications ».

• <https://jnoejc2022.sciencesconf.org>

14 juin 2022

Mardi de la chimie durable

Webinaire

Cette 6^e édition aura lieu en visioconférence (10-12 h) sur
le thème des analyses du cycle de vie et autres méthodes
d'évaluation environnementale.

Intervenants : Christophe Calais (Arkema), Mélanie Douziech
(Mines ParisTech), Jade Garcia (SCORELCA), Thibault Salou
(Agro Montpellier).

Inscription gratuite.

• <https://new.societechimiquedefrance.fr/divisions/chimie-durable/6eme-edition-des-mardis-de-la-chimie-durable>

27-29 juin 2022

Journées SCF-BPL 2022

Noirmoutier

Ces journées, qui rassemblent tous les deux ans les scienti-
fiques des régions Bretagne et Pays-de-la-Loire, constituent
un espace d'échange privilégié entre doctorants, jeunes cher-
cheurs et chercheurs confirmés pour développer ou renforcer
les liens entre unités de recherche de ces régions, toutes disci-
plines confondues, dans une atmosphère conviviale.

Sont prévus au programme une trentaine de communi-
cations orales et la présence de cinq conférenciers de renom-
mée internationale : Guido Clever (TU Dortmund, Allemagne),
Renaud Demadrille (CEA Grenoble), Hansjörg Grützmacher
(ETH Zürich, Suisse), Géraldine Masson (ICSN, Gif-sur-Yvette),
Cornelia Meinert (ICN, Nice).

• <https://js-scf-bpl-2022.sciencesconf.org>

30 juin-1^{er} juillet 2022

Conférence Curiosity

A French-German young chemists conference

Mulhouse

Cinq réseaux régionaux de jeunes chimistes – Le Réseau des jeunes chimistes de la SCF (RJ-SCF) en Alsace et le Forum des jeunes chimistes (JCF) de la Société allemande de chimie (GDCh) à Fribourg, Karlsruhe, Sarrebruck et Kaiserslautern – ont formé un partenariat, « Jeunes chimistes du Rhin supérieur » (YCUR, « Young Chemists of Upper Rhine ») pour organiser cette conférence avec trois objectifs principaux :

- mettre en valeur les recherches des étudiants en chimie et des jeunes scientifiques du Rhin supérieur ;
 - promouvoir les échanges scientifiques entre les disciplines ;
 - intégrer les jeunes chercheurs et jeunes chercheuses dans un réseau international afin d'ouvrir des opportunités de collaborations transfrontalières et de programmes d'échanges.
- Les jeunes chimistes auront l'opportunité de présenter leurs travaux sous la forme d'une communication (15 min), d'un poster ou d'une présentation flash (5 min).

• <https://ycur2022.sciencesconf.org>

4-7 juillet 2022

ECMM 2022

8th European conference on molecular magnetism

Rennes

Cette conférence internationale, qui a lieu tous les deux ans, attire des chercheurs du monde entier pour partager les dernières avancées dans le domaine du magnétisme moléculaire, sur des thématiques allant de la synthèse moléculaire à la physique de la matière condensée, en passant par la caractérisation spectroscopique et magnétique et les études théoriques.

Organisée par l'Institut des sciences chimiques de Rennes (ISCR) et l'Institut de physique de Rennes (IPR), cette 8^e édition se tiendra au Couvent des Jacobins, en plein cœur de Rennes. Au programme : les conférences plénières de Mario Ruben (France/Allemagne), Vivien Zapf (États-Unis) et Rainer Herges (Allemagne), et de nombreuses interventions de chercheurs confirmés (huit conférences invitées), ainsi que la remise de l'« Olivier Kahn International Award » à un jeune chercheur prometteur de la communauté.

• <https://ecmm2022.sciencesconf.org>

11-12 juillet 2022

GSO 2022

Journées de chimie du Grand Sud-Ouest

Toulouse

Ces journées scientifiques transverses et multidisciplinaires couvriront toutes les branches de la chimie développées en

laboratoires universitaires ou industriels (chimie organique, chimie de coordination, chimie physique et analytique, chimie du solide, matériaux, électrochimie...). Sont prévues au programme de cette 8^e édition quatre conférences plénières, quatre keynotes, quatre-vingt communications orales, deux sessions de posters.

• <https://scf-gso2022.sciencesconf.org>

18-22 juillet 2022

ICNI 2021-2022

2nd International conference on non-covalent interactions

Strasbourg

Soutenu par la SCF, le CNRS, EuChemS et l'IUPAC, ce forum international interdisciplinaire met en évidence le rôle des interactions non covalentes dans la synthèse, la catalyse, l'ingénierie cristalline, la reconnaissance moléculaire, la chimie médicinale, la biologie, la science des matériaux, l'immobilisation électrochimique, etc., y compris les aspects théoriques. Toutes les approches sont envisagées, des fondamentales aux appliquées comme les études pluridisciplinaires.

Conférenciers au programme : Angela Casini (Technische Universität München, All.) ; Jean-Marie Lehn, prix Nobel de chimie 1987 (Université de Strasbourg) ; Giuseppe Resnati (Politecnico Milano), « van der Waals Prize for Senior Scientist 2021 » ; Alexander Tkatchenko (University of Luxembourg), « van der Waals Prize for Senior Scientist 2020 » ; Vivian Wing-Wah Yam (University of Hong Kong) et de nombreux autres.

• <http://icni2021.unistra.fr>

28 août-2 septembre 2022

GECO 62

62^e édition du Groupe d'études en chimie organique

Carry-le-Rouet

Le Groupe d'études en chimie organique (GECO), créé en 1959 sous l'impulsion du professeur Guy Ourisson, ancien président de l'Académie des sciences, est l'équivalent des prestigieuses « Gordon Research Conferences » américaines. Ce congrès annuel est devenu une institution pour la communauté des chercheurs en chimie organique. Le GECO rassemble chaque année environ 80 chimistes (académiques et industriels, français et étrangers) autour d'une douzaine de conférenciers issus des plus prestigieuses universités mondiales.

Les thèmes abordés allient la recherche fondamentale et ses applications en réponse aux défis sociétaux (santé, nutrition, énergie, environnement). Ils incluent la synthèse de molécules naturelles, la catalyse, l'étude de nouvelles réactions chimiques et le développement de nouvelles approches technologiques, l'étude de nouveaux modes d'interactions à l'échelle moléculaire et supramoléculaire, ainsi que l'application de la chimie organique à la biologie, au développement de nouveaux matériaux et à l'énergie. Le concept de développement durable est également une constante des travaux qui sont présentés.

Conférenciers au programme : Sylvain Antoniotti (Université Côte d'azur), Erica Benedetti (Université Paris Descartes), Julien Coulomb (Firmenich, Suisse), Sami Lakhdar (Université de Toulouse), Florence Mahuteau-Betzer (Institut Curie), Renata Marcia de Figueiredo (Université de Montpellier), Géraldine Masson (ICSN), Karinne Miqueu (Université de Pau et des Pays de l'Adour), Joseph Moran (ISIS), Bill Morandi (ETH Zurich, Suisse), Jean-François Morin (Université Laval, Québec, Canada), Jonathan Nitschke (Université de Cambridge, R.-U.).

• <https://geco62.sciencesconf.org>

**Suivez les actus
de la SCF, du RJ-SCF
et de la chimie**

in Société Chimique de France et RJ-SCF
Twitter@reseauSCF
Instagram@scf_chimie
Twitter@RJ_SCF
Youtube Société Chimique de France
Facebook RJ-SCF

Éliminer le polluant CO par oxydation douce

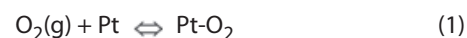
La crise du Covid-19 a remis à l'ordre du jour la qualité de l'air intérieur. En plus des risques biologiques, de nombreux composés inorganiques et organiques nocifs peuvent être présents dans des milieux confinés, dont les effets globaux sur la société sont majeurs. Un rapport de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) de 2014 [1] estimait les coûts en France de la pollution de l'air intérieur associés à la dégradation de la qualité de vie à environ 8,9 milliards d'euros par an, à la perte de productivité au travail à environ 1,5 milliard par an, et aux traitements médicaux à environ 360 millions par an.

Le monoxyde de carbone (CO) est un polluant commun de l'air intérieur ou d'habitable automobile et est associé à des intoxications accidentelles pouvant être fatales, touchant près de 3 000 personnes annuellement en France. Des expositions régulières à de faibles concentrations, sans être directement mortelles, peuvent également entraîner des pathologies graves.

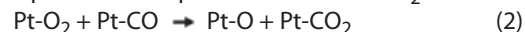
L'oxydation catalytique du CO en CO₂ par le dioxygène de l'air à température ambiante serait une méthode idéale pour éliminer ce polluant dans les milieux confinés ne nécessitant aucun apport énergétique. Des catalyseurs commerciaux « hopcalites » (à base d'oxydes de manganèse et de cuivre) sont utilisés dans des filtres de masques à gaz et pour la purification de l'air dans les sous-marins, mais ils sont désactivés par la vapeur d'eau [2].

De nombreuses études de catalyseurs hétérogènes à bases de métaux nobles (platine, palladium, rhodium) pour l'oxydation du CO ont été menées depuis les années 1970 pour mieux comprendre leur mode de fonctionnement, mais dans des conditions plus pertinentes à la dépollution automobile (catalyse trois-voies : conditions stœchiométriques, températures supérieures à 200 °C, par laquelle simultanément le CO et les hydrocarbures imbrûlés sont oxydés et les NO_x réduits). Une utilisation à température ambiante ajoute de nouveaux défis. Au niveau des mécanismes réactionnels, une partie des conclusions de ces travaux peut se ramener au principe de Sabatier [3] : l'adsorption des réactifs doit être suffisante pour favoriser l'interaction réactif-catalyseur, mais pas trop forte pour éviter un empoisonnement de la surface.

L'enthalpie d'adsorption ($\Delta_{\text{ads}}H^0$) du CO sur les nanoparticules de platine supporté sur alumine est très exothermique, de l'ordre de - 150 kJ mol⁻¹. Le taux de couverture des sites de Pt métalliques de surface par le CO est quasiment de 100 % à température ambiante, rendant donc difficile l'adsorption du co-réactif O₂. Ces phénomènes se traduisent cinétiquement sur des catalyseurs Pt/Al₂O₃ par un ordre de réaction apparent en CO négatif proche de - 1 (plus la pression partielle de CO est faible, plus la vitesse est grande) et un ordre de réaction en O₂ positif proche de + 1 (plus la pression partielle de O₂ est grande, plus la vitesse de réaction est grande). Une étude microcinétique détaillée et combinée avec des modélisations DFT [4] indique que l'étape cinétiquement limitante associerait une espèce O₂(ads) adsorbée associativement en quasi-équilibre avec O₂(g) sur un site Pt libre (eq. 1) qui réagirait directement avec un CO(ads) pour former le CO₂(ads) (eq. 2) :



quasi-équilibre : adsorption associative de O₂



étape cinétiquement limitante

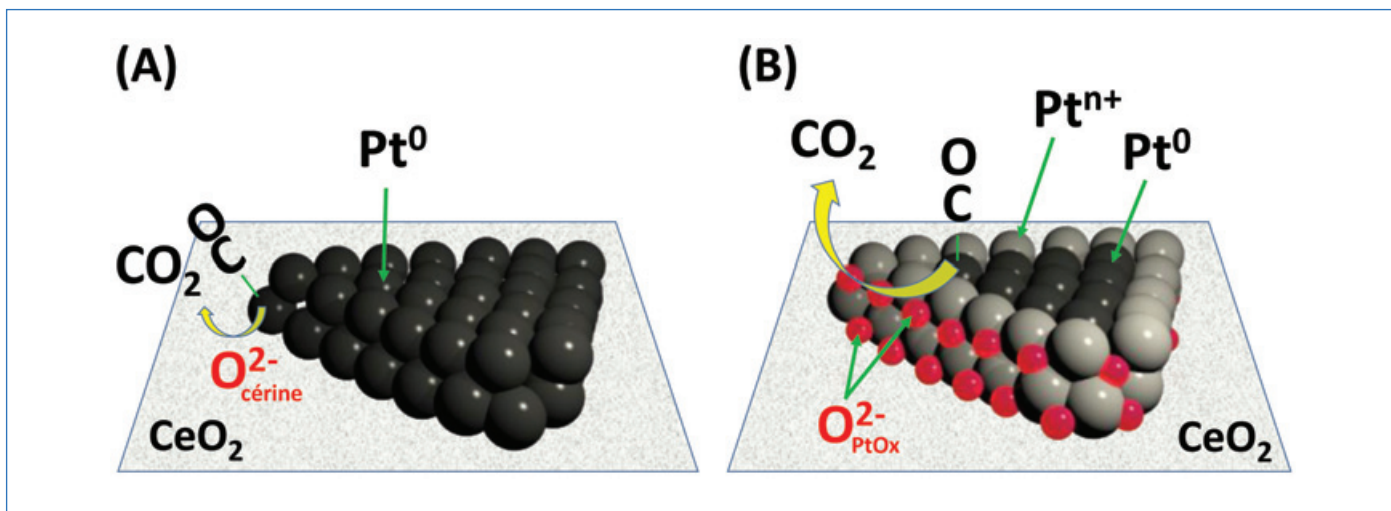
Dans ce modèle, on peut considérer que le CO(ads) assiste l'activation-dissociation du O₂. Ce modèle a été préféré à un autre modèle microcinétique [4] menant aux mêmes ordres de réaction, mais dans lequel l'adsorption associative du O₂(ads) sur un site de Pt libre serait suivie par sa dissociation en 2 O(ads) par réaction avec un deuxième site Pt libre voisin. Ce deuxième modèle est énergétiquement défavorable selon les calculs DFT et peu probable du fait de la faible concentration de sites Pt libres. En augmentant la température du catalyseur, le taux de couverture en CO(ads) diminue suffisamment pour faciliter grandement l'activation du O₂, et l'allumage (« light-off ») de la réaction d'oxydation se produit, typiquement vers 200 °C pour le Pt supporté sur alumine.

Les chercheurs en catalyse ont plus récemment développé des catalyseurs à base de métaux nobles tels que l'or et le platine supportés sur des oxydes partiellement réductibles, dits « supports redox », qui fonctionnent à température ambiante (voire même en dessous pour l'or) pour l'oxydation du CO et dont l'activité est de plus favorisée par la présence d'humidité. L'utilisation de catalyseurs soit à base d'or, soit à base d'un support redox pour le platine, permet de contourner le fort empoisonnement observé dans le cas du platine sur support traditionnel. Ces deux solutions se basent sur deux mécanismes différents.

L'adsorption du CO sur les terrasses (111) de larges particules d'or est négligeable à température ambiante. Seules les nanoparticules d'or dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre permettent une adsorption significative, grâce à une plus forte proportion de sites d'or de basse coordinance tels que les arêtes ou les coins. L'adsorption du CO sur ces sites d'or reste bien plus faible ($\Delta_{\text{ads}}H^0 > - 80 \text{ kJ mol}^{-1}$) que celle sur ceux du platine, évitant ainsi l'empoisonnement de la surface du métal, même aux basses températures.

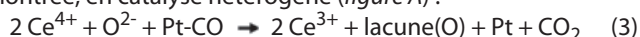
Le rôle de l'eau qui favorise la réaction d'oxydation du CO est complexe mais un des modèles les plus convaincants est celui proposé par Chandler pour l'or supporté sur TiO₂ [5] : l'eau agirait comme un cocatalyseur, qui s'adsorbe fortement sur le support à l'interface avec les nanoparticules d'or et facilite l'activation du O₂ pour former des espèces Au-OOH. Celles-ci réagiraient ensuite avec Au-CO pour former notamment l'intermédiaire de réaction Au-COOH « carboxy-hydroxyl ». Le rôle des traces d'eau résiduelle (de l'ordre du ppm) dans la réaction d'oxydation du CO a probablement été sous-estimé dans de nombreux autres travaux réalisés sur l'or ou d'autres métaux nobles. La stabilité des catalyseurs à base d'or en conditions ambiantes reste cependant encore problématique et limite leur application.

La force de l'adsorption du CO sur le platine peut être diminuée par la formation d'alliages tels que Pt-Sn, mais ceux-ci ne sont pas stables lors de la réaction, car l'étain se réoxyde facilement en SnO₂ en présence de dioxygène. La sélection d'un support redox



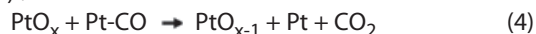
Représentation schématique des phases actives impliquées dans l'oxydation du CO à température ambiante sur Pt/CeO₂ : (A) Pt métallique portant le CO qui réagit avec un ion oxyde provenant du support et (B) provenant d'une phase oxydée de platine. Codes de couleur : Pt⁰ : noir ; Pt oxydé : gris ; O : rouge. Tous les sites de Pt⁰ sont recouverts par le CO à température ambiante, un seul CO étant représenté pour simplifier. L'étape de ré-oxydation par O₂ n'est pas représentée. La géométrie réelle des nanostructures des particules de Pt et Pt/Ptⁿ⁺ n'est pas connue.

pouvant participer directement au cycle catalytique tel que la cérine (CeO₂) permet de surmonter le fort empoisonnement du Pt à température ambiante. Le CO fortement adsorbé sur le platine réagit avec les ions oxydes de la cérine qui se réduit partiellement (éq. 3), illustrant de manière élégante une coopération entre métal et « support » [6-7], souvent suggérée, sinon démontrée, en catalyse hétérogène (figure A) :



Cinétiquement, ce mécanisme se traduit par un ordre de réaction apparent en CO positif proche de +0,3 et un ordre de réaction en O₂ positif proche de +0,5. Ces ordres sont bien différents de ceux observés pour le Pt supporté sur alumine, qui est un support non réductible, indiquant que la réaction n'est plus inhibée par le CO. Le Ce³⁺ produit est ensuite réoxydé par le dioxygène, selon un mécanisme catalytique classique dit de Mars-van Krevelen [8]. Ce modèle souligne que certains supports ont plus qu'un rôle de simple dispersant de phases métalliques et participent directement au cycle catalytique.

Nos récents travaux sur Pt/CeO₂ ont également démontré que pour une méthode de préparation et activation donnée, une fraction d'atomes de platine oxydés pouvait être présente et vicinale d'une phase métallique Pt⁰. De manière similaire à la réaction impliquant la cérine, nous avons proposé que la fraction de platine oxydée favorise l'activation/réaction de l'oxygène qui peut ensuite réagir avec le CO fortement adsorbé sur le Pt⁰ [9] (figure B) (éq. 4) :



Les ordres de réaction apparents du CO (+0,35) et O₂ (+0,19) sont fractionnaires et positifs, montrant que le mécanisme est proche de celui impliquant Pt et CeO₂. Les détails exacts des structures métal/oxyde impliquées et du mécanisme de réaction sont encore inconnus. Les proportions de platine réduit et oxydé étaient modifiées selon la composition du flux de réaction. Cet exemple montre la complexité des phénomènes catalytiques de surface, où structure et composition des phases actives sont

changeantes et nécessitent donc l'utilisation de méthodes de caractérisation *in situ* ou *operando* pour déterminer la vraie phase active [10].

En conclusion, la nature des phases actives Au et Pt (métal réduit ou/et oxydé, support réactif, cocatalyseur comme l'eau) et du mécanisme d'une réaction apparemment aussi simple que l'oxydation du CO en CO₂ reste toujours un défi pour les chercheurs travaillant avec des catalyseurs soi-disant « solides » dont les structures évoluent sous conditions réactionnelles, même à température ambiante. Ces recherches sont cependant d'intérêt car le Pt/CeO₂ semble plus actif et résistant à l'eau que le catalyseur commercial hopcalite [2] et pourraient donc fournir des catalyseurs viables pour des applications de types filtrations de masques à gaz ou épuration de milieux humides confinés sur lesquelles notre laboratoire travaille.

[1] ANSES, Étude exploratoire du coût socio-économique des polluants de l'air intérieur, avril 2014, www.anses.fr/fr/system/files/AUT-Ra-CoutAirInterieurSHS2014.pdf

[2] P. Christopher *et al.*, Evaluation of platinum catalysts for naval submarine pollution control, *Appl. Catal. B: Env.*, **2017**, *203*, p. 533-540.

[3] https://en.wikipedia.org/wiki/Sabatier_principle

[4] M. Neurock, E. Iglesia *et al.*, Chemisorption of CO and mechanism of CO oxidation on supported platinum nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 4498-517.

[5] B.D. Chandler *et al.*, The critical role of water at the gold-titania interface in catalytic CO oxidation, *Science*, **2014**, *345*, p. 1599-602.

[6] R. Kopelent, Catalytically active and spectator Ce³⁺ in ceria-supported metal catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 8728-31.

[7] M. Cargnello *et al.*, Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts, *Science*, **2013**, *341*, p. 771-773.

[8] D. Widmann, R.J. Behm, Dynamic surface composition in a Mars-van Krevelen type reaction: CO oxidation on Au/TiO₂, *J. Catal.*, **2018**, *357*, p. 263-273.

[9] F.C. Meunier *et al.*, Synergy between metallic and oxidized Pt sites unravelled during room temperature CO oxidation on Pt/ceria, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, p. 3799-805.

[10] F.C. Meunier, Relevance of IR spectroscopy of adsorbed CO for the characterization of heterogeneous catalysts containing isolated atoms, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*, p. 21810-823.

Cette fiche a été préparée par **Frédéric MEUNIER**, directeur de recherche, Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, CNRS – Université de Lyon (fcm@ircelyon.univ-lyon1.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.

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**	France / Étranger	
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 :

- Le fer en catalyse : un élément d'avenir (mai-juin 2022) : 32 €
- Répondre aux menaces : explosifs, déminage et management de crises (avril 2022) : 20 €
- La chimobiologie explore le vivant (décembre 2021) : 20 €
- Hydrogène décarboné (octobre 2021) : 20 €
- De la chimie du solide aux batteries de demain (juillet-août 2021) : 20 €
- Substances naturelles et chimie durable (mai 2021) : 20 €
- Radiochimie et chimie sous rayonnement (mars-avril 2021) : 32 €
- Le jubilé du Groupe Français d'Études & d'Applications des Polymères (nov.-déc.-janv. 2020-2021) : 32 €
- Pigments et colorants (oct.-nov. 2019) : 32 €
- La montée en puissance de la RPE (sept. 2019) : 20 €
- Les applications actuelles de la calorimétrie (juin 2019) : 20 €
- Quelles réponses aux menaces chimiques, biologiques et radiobiologiques ? (mai 2019) : 20 €
- Les startups de la chimie (mars-avril 2019) : 32 €
- La chimie supramoléculaire (juin-juil.-août 2018) : 32 €
- Chimie et développement durable (mars-avril 2018) : 32 €
- Polymères de demain, boosters d'innovations (oct.-nov. 2017) : 32 €
- Chimie et miniaturisation (mai-juin 2017) : 32 €
- La sonochimie, ou comment les ultrasons font vibrer la chimie ! (sept. 2016) : 20 €



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

Dernières parutions :

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



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



Bon de commande

Nom Prénom

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

Code postal Ville Pays

Tél Courriel

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

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

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal
France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp
- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité
Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

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

abonnement@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org

35e

ÉDITION

35e

31 mai - 1 juin 2022

Messe Frankfurt, Allemagne

Le rendez-vous incontournable de la chimie fine et spécialisée

Découvrez des solutions sur mesure & substances innovantes pour votre entreprise tout en développant votre réseau de contacts :

- Synthèse à façon
- Produits pharmaceutiques
- Produits chimiques fins
- Produits intermédiaires
- Produits agrochimiques
- Peintures et revêtements
- Produits issus de la chimie verte
- Nettoyage domestique et industriel
- Biocatalyseurs
- Produits chimiques d'origine biologique
- Produits cosmétiques
- Produits chimiques pour l'électronique
- Et bien plus encore

Conférences et tables rondes offrant des informations précieuses sur l'industrie !

- Agrochemical Lecture Theatre
- Chemspec Careers Clinic
- Pharma Lecture Theatre
- Regulatory Services Lecture Theatre
- RSC Lecture Theatre
- Innovative Start-ups



Plus d'informations :

www.chemspeceurope.com

Organisateur :

MACKBROOKS Part of
exhibitions **RX**