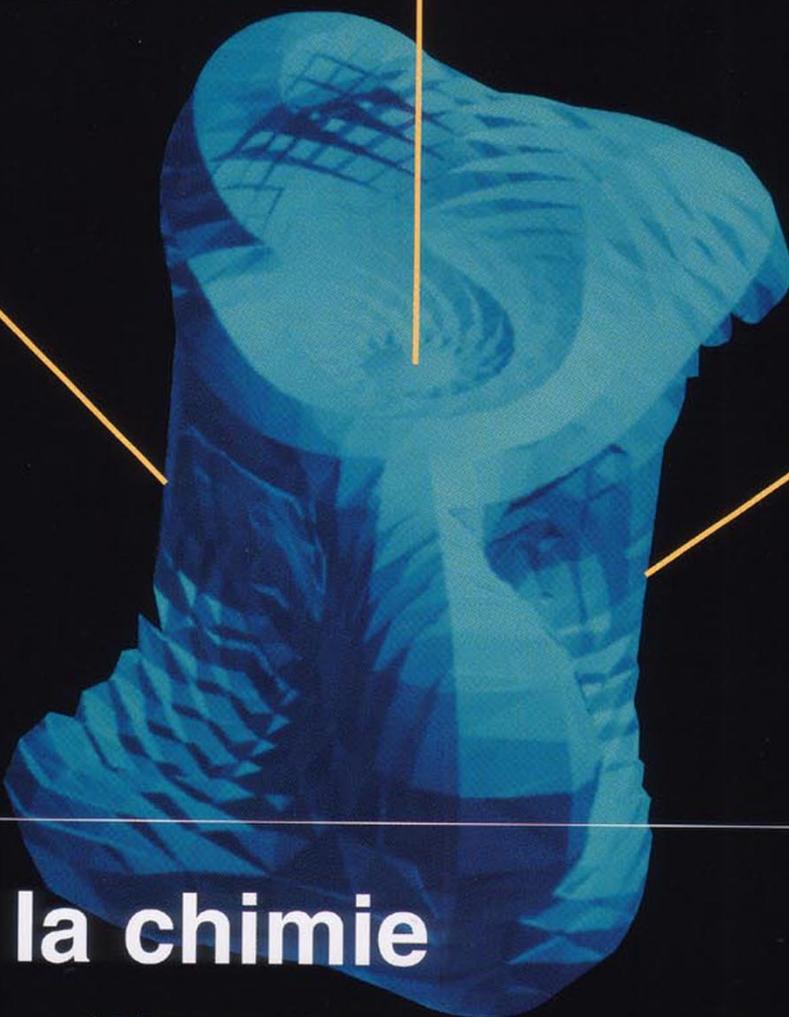


l'actualité chimique

Mensuel - Janvier 2005 - N° 282



l'actualité
chimique

la chimie

célèbre l'année mondiale de
la physique



Inserm

Institut national
de la santé et de la recherche médicale

sfc
société
française
de chimie



RÉDACTION

Rédacteur en chef : Yann-Antoine Gauduel

Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction, maquettiste, webmestre : Évelyne Girard

Secrétaire de rédaction, activités de la SFC, manifestations : Roselyne Messal

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Yann-A. Gauduel, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Michel Boyer, TP : Nicolas Cheymol, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Informations générales : Séverine Bléneau-Serdel, Manifestations : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc, Activités de la SFC : Roselyne Messal

Comité scientifique et de lecture : P. Arpino, A. Audibert-Hayet, B. Badet, X. Bataille, H. Belhadj-Tahar, M. Blanchard-Desce, E. Bordes-Richard, J. Buendia, M. Carrega, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, S. Furois, J.-F. Lambert, A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, P. Rigny, D.N. Rutledge, F. Secherresse, E. Soulier, H. This, M. Verdaguer, P. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien

Journaliste : Laure Joumel

Journaliste stagiaire : Émérence Marcoux

Partenariat : Fondation Internationale de la Maison de la Chimie, Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Inserm)

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

ÉDITION

Société Française de Chimie
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61
Courriel : ac@sfc.fr - http://www.sfc.fr

Directeur de la publication : Armand

Lattes, président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquettage articles : e-Press, Casablanca Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca (Maroc)
ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr
www.edif.fr
Index des annonceurs : p. 64

© SFC 2005 - Tous droits réservés
Dépôt légal : janvier 2005

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 un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2005 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

sfc
société
française
de chimie

Éditorial

Une dynamique pour 2005, par **Y.-A. Gauduel**

2

Année mondiale de la physique

L'Actualité Chimique célèbre l'Année mondiale de la physique, par **Y.-A. Gauduel**

3

Chimistes et physiciens : synergies et lacunes, par **P.-G. de Genes**

3

5

Comment ça marche ?

Les papiers de sécurité : comment lutter contre les faussaires ?, par **S. Rancien**

6

6

Recherche et développement

Prix 2003 de la division Chimie physique

Fibres de nanotubes de carbone : intelligentes, musclées et sensibles, par **P. Poulin**

13

Physico-chimie des tamis moléculaires hydratés : étude combinée expérience/théorie. Compréhension et prévisions des mécanismes d'hydratation des aluminophosphates, par **G. Poulet, P. Sautet et A. Tuel**

18

Chimie organique et radiochimie. Étude des interactions chimiques iode-peinture dans un réacteur nucléaire (de type R.E.P.) en situation d'accident grave, par **Y. Aujollet**

27

Industrie

Connaissances scientifiques et besoins pratiques : la fertilisation croisée dans les colloïdes et les interfaces. Conférence annuelle de l'ECIS. Almeria, 19-24 septembre 2004, par **G. Schorsch**

33

33

Enseignement et formation

Rapidité des systèmes redox et mesure de leurs courants d'échange, par **J.-P. Diard, B. Le Gorrec et C. Montella**

39

39

Histoire de la chimie

Journée Victor Grignard et le Traité de Chimie organique

Sucres et chimie, par **G. Descotes**

42

42

En direct de l'UIC

Fiche catalyse n° 48

La catalyse hétérogène à base d'or, par **C. Louis**

48

49

49

Informations générales

51

Livres et médias

53

Manifestations

Nanoparticules polymères dans les sciences de la vie. Compte rendu de l'atelier de prospective EPF-GFP-UPMC. Paris, 24-25 mai 2004, par **C. Pichot, D. Labarre et J.-C. Daniel**

55

55

Calendrier

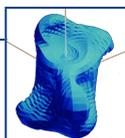
59

Activités de la SFC

60

Courrier des lecteurs

63



Couverture :
Isosurface de potentiel à -1 eV entre un électron et six molécules d'eau (Cliché LOA, X-ENSTA, Palaiseau).



Yann-Antoine Gauduel
Rédacteur en chef

Une dynamique pour 2005

Une dynamique s'est créée le mois dernier, lors des premiers États généraux de la chimie organisés à l'initiative de l'Union des Industries Chimiques. Pour l'occasion, plusieurs centaines de décideurs et cadres se sont retrouvés dans l'enceinte de la Cité des Sciences et de l'Industrie, des présidents de grands groupes et capitaines d'industrie aux directeurs et clients de PME. Pour un secteur d'activité engendrant pas moins de 240 000 emplois directs et 500 000 emplois indirects, l'année 2004 s'est donc achevée dans un climat de confiance, à défaut d'une réelle euphorie. Les messages délivrés par tous les intervenants ont constitué un hymne à la mobilisation et à l'action de la filière chimie. Tout cela est de bon augure pour relever, par le biais de la modernisation de l'outil industriel et l'innovation, les futurs défis induits par une compétitivité internationale sans cesse en mouvement.

Comme pour tout début d'année, le moment est donc opportun de formuler des souhaits de pleine réussite pour le monde de l'entreprise, une meilleure santé pour l'emploi et une croissance économique réellement consolidée au niveau mondial. La recherche étant le moteur essentiel de tout progrès et innovation, dès lors qu'un marché est potentiellement présent, ces vœux s'adressent également à tous ceux qui œuvrent ou agissent dans les secteurs de la R & D.

La mondialisation n'est pas l'apanage de la vie économique. Elle touche également les disciplines et activités scientifiques. Ainsi, 2005 est déclarée Année

mondiale de la physique par l'Union Internationale de la Physique Pure et Appliquée et par la Société Européenne de Physique. Pour célébrer l'évènement, *L'Actualité Chimique* a créé sa propre dynamique afin de vous proposer, au fil des mois, des articles au fait de l'actualité scientifique et de la découverte, cosignés par des physiciens et chimistes. Pierre-Gilles de Gennes et Jean-Marie Lehn ont également accepté d'apposer leur plume en rédigeant successivement l'introduction et la conclusion du projet rédactionnel.

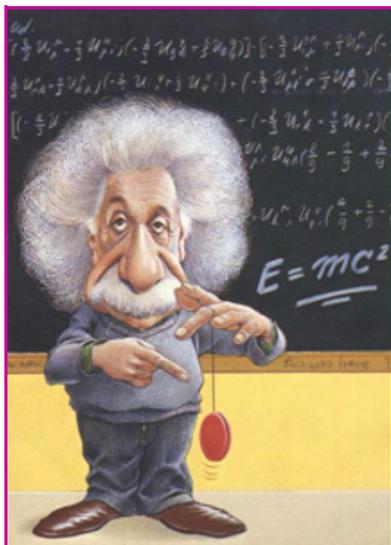
Dans ce premier numéro de l'année, la revue est également heureuse de publier un travail de recherche sur la préparation de fibres de nanotubes de carbone. Il s'agit d'une étude menée par une équipe interdisciplinaire et dont les débouchés semblent prometteurs pour de nombreux pans de l'industrie. D'abord primée par la division Chimie-physique de la SFC, cette recherche a été honorée, fin 2004, par le prix La Recherche, mention « Prix du Ministère », remis par le Ministère délégué à la Recherche.

Une dynamique enfin est créée par la finalisation d'un partenariat entre *L'Actualité Chimique* et l'INSERM. C'est la raison pour laquelle le logo de cet institut apparaîtra dorénavant en couverture, aux côtés de ceux de la SFC et de La Fondation Internationale de la Maison de la Chimie.

L'Actualité Chimique souhaite à ses lecteurs une excellente année 2005.

L'Actualité Chimique célèbre l'Année mondiale de la physique

L'année 2005 a été choisie par l'Union Internationale de la Physique Pure et Appliquée (IUPAP), le pendant de l'IUPAC pour la chimie, et l'European Physical Society pour donner un éclairage mondial aux sciences physiques. Cette année n'a pas été choisie au hasard puisqu'elle marque le centenaire de la publication de travaux majeurs d'Albert Einstein dans la revue *Annalen der Physik*. Les résultats publiés en 1905 portaient sur une nouvelle détermination des dimensions moléculaires, le mouvement brownien, l'approche quantique du photon à partir de travaux réalisés sur l'effet photoélectrique, une contribution à la théorie de la relativité restreinte dont l'un des corollaires, l'équivalence entre masse et énergie, est exprimé par la formule $E = mc^2$.



L'Actualité Chimique, à travers son projet éditorial, s'associe pleinement aux différentes manifestations prévues pour célébrer la physique, une discipline sœur des sciences chimiques. Au cours de l'année 2005, la revue publiera des contributions cosignées par des auteurs exerçant leurs talents dans les deux champs disciplinaires. Cette initiative relayée par un appel à publication a été bien perçue dans la communauté scientifique, ainsi qu'à la Société Française de Chimie et à la Société Française de Physique. Après sélection de projets rédactionnels transdisciplinaires, une force mobilisatrice et fédératrice s'est engagée, entraînant dans son sillage pas moins de 70 auteurs issus de toutes les grandes institutions ou organismes de recherche français et même d'horizons internationaux. Cette dynamique collective est particulièrement encourageante pour l'avenir car elle témoigne de la grande capacité qu'ont les physiciens et les chimistes à unir leurs efforts pour faire sauter des verrous conceptuels ou technologiques, dominer l'usage de nouveaux instruments ou de grands équipements, concevoir les matériaux du futur à propriétés d'usage bien définies et contrôlées, explorer la matière inerte ou vivante.

Deux éminents scientifiques, dont le rayonnement et l'impact international de leurs travaux ont été récompensés par un prix Nobel, acceptent d'apporter leur contribution à cette dynamique. La revue est particulièrement honorée de publier, dès janvier, le texte introductif de Pierre-Gilles de Gennes et, en décembre, une conclusion signée par Jean-Marie Lehn. A partir de février, les douze contributions publiées en alternance avec des numéros thématiques mettront en avant des démarches scientifiques pour lesquelles la synergie entre physiciens, chimistes et biochimistes s'avère particulièrement innovante. Le temps, l'espace et l'énergie pourraient être les mots-clés des différents thèmes abordés. De l'approche expérimentale à la simulation numérique, l'infiniment grand et le monde microscopique côtoieront la photophysique moléculaire dans un liquide ou un solide, les propriétés de nano-objets magnétiques ou de polymères semi-cristallins, les retombées multiples de la RMN d'un gaz rare, les potentialités de nouvelles sources de particules accélérées et du rayonnement synchrotron, la dynamique des interactions pour la fusion contrôlée. Cette énumération n'est pas exhaustive et donne un large aperçu de l'étendue et de la richesse des domaines développés aux interfaces des deux disciplines.

Physiciens du XXI^e siècle, le coup de projecteur donné à votre discipline en 2005 est de portée mondiale ! Cette « mondialisation » est renforcée par les soutiens de l'ONU et de l'UNESCO. En s'associant à l'événement, *L'Actualité Chimique* se fait l'écho d'une réalité humaine ; les chimistes apprennent de mieux en mieux à communiquer avec les physiciens, de manière constructive et efficace. La réciproque est également très vraie. Progressivement, les chercheurs et enseignant-chercheurs issus des deux communautés acceptent de mettre en commun leurs esprits imaginatifs, d'avoir des échanges de vue fructueux, de développer des collaborations dont l'intensité est à la hauteur des défis scientifiques à relever. Le vocabulaire de chaque discipline n'est, semble-t-il, plus un obstacle majeur pour avancer. Les futures contributions publiées durant l'Année mondiale de la physique vous en apporteront une preuve éclatante.

Yann-Antoine Gauduel

Directeur de recherche Inserm*

* Laboratoire d'optique appliquée – CNRS UMR 7639, École polytechnique – ENS Techniques Avancées, 91761 Palaiseau Cedex.



Chimistes et physiciens : synergies et lacunes

Pierre-Gilles de Gennes

La chimie et la physique sont sœurs. Je déteste voir un physicien parler d'un matériau sans connaître sa voie de synthèse, les impuretés ou les additifs qu'il contient, sa résistance aux agents extérieurs, sa tenue mécanique, et son prix ! Et de même, je suis convaincu qu'un chimiste, construisant une molécule, doit savoir beaucoup de choses sur les conditions dans lesquelles on la fera travailler – qu'il s'agisse par exemple d'un polymère biodégradable ou d'un marqueur pour des souris transgéniques.

Dans certaines écoles « mixtes », on se donne du mal pour arriver à cette double culture, mais on y arrive seulement *en partie*. Les rapports entre physiciens et chimistes souffrent encore de graves lacunes, notamment au plan de l'enseignement.

• J'ai déjà écrit, dans ce même journal [1], que certains enseignements de chimie me paraissent parfois très indigents :

- a) les premiers cours sur la liaison chimique (où le calcul l'emporte souvent trop sur les idées simples, comme les expose Hoffmann) ;
- b) le cours de thermodynamique chimique, où l'on insiste surtout sur des détails de protocole (les états standard) et peu sur les concepts (ex. : la signification de l'entropie).



Photo : D. Morisseau

• Beaucoup de chimistes feront carrière dans des groupes tels que Saint-Gobain, Rhodia, TotalFina, Dupont, Procter et Gamble – groupes que je connais assez bien. Souvent, pour bien entrer dans l'activité de ces groupes, il faut avoir une culture détaillée en « matière molle » : physico-chimie des polymères, des cristaux liquides, des colloïdes, des surfactants.

Or les cours correspondants sont extrêmement réduits dans les cursus de chimie et de physique de nos universités. Il y a là une lacune grave. Ce qui est souvent présent au niveau universitaire est une chimie physique consacrée aux phénomènes quantiques, aux spectroscopies, etc., mais totalement ignorante de la « matière molle ». Nous souffrons aussi en France d'une certaine spécialisation du génie chimique. On n'y trouve pas toujours la variété de culture exhibée par les départements américains de Chemical Engineering.

Le secteur physique montre également des lacunes, que je regrette. La physique des liquides, par exemple, est souvent centrée sur les corrélations (statiques et dynamiques) mesurées aux neutrons sur des liquides simples. Elle ignore la science des solvants, et la science des réactions chimiques en phase liquide, qui sont pourtant de beaux sujets.

Nous sommes donc dans une situation pédagogique imparfaite – malgré les efforts de certains enseignants pour combler des lacunes comme celles que j'ai mentionnées. Heureusement, des chercheurs actifs sautent au-dessus de ces barrières et les articles qui suivront tout au long de cette année en témoignent. Mais il faut poursuivre l'effort.

[1] La chimie décourageante, *L'Act. Chim.*, janvier-février 1995, p. 34.

Pierre-Gilles de Gennes

Prix Nobel de Physique 1991, Pierre-Gilles de Gennes est membre de l'Institut (Académie des Sciences) et professeur honoraire au Collège de France, Chaire de Physique de la matière condensée*.

* Institut Curie, 26 rue d'Ulm, 75005 Paris.
Courriel : pgg@curie.fr

Les papiers de sécurité

Comment lutter contre les faussaires ?

Sandrine Rancien

Résumé Les documents de sécurité peuvent avoir une valeur commerciale (billets de banque, chèques...) ou juridique (passeports, cartes d'identité...), il est donc important pour l'utilisateur d'être capable d'en vérifier l'authenticité. Un document de sécurité est en général réalisé en utilisant un papier dit de sécurité qui présente des caractéristiques spécifiques pour prévenir les tentatives de falsification ou de contrefaçon et pour permettre à l'utilisateur d'authentifier le document. Les techniques pour prévenir les falsifications sont basées sur des composés chimiques particuliers qui donneront une trace visible en cas de tentative d'effacement des impressions. Pour prévenir la contrefaçon ou permettre l'authentification, on insère dans ou sur le papier des éléments de sécurité plus ou moins complexes, visibles à l'œil nu ou invisibles mais détectables à l'aide d'un système adéquat. Ils présentent souvent des propriétés particulières de réfraction ou réflexion de la lumière, de luminescence sous divers rayonnements UV ou IR, ou encore de réponse spécifique à une excitation électrique, magnétique, électromagnétique. Si ces éléments de sécurité sont directement introduits dans le papier lors de sa fabrication, la contrefaçon est rendue encore plus difficile, ce qui fait du papier le support optimal pour la sécurisation d'un document.

Mots-clés **Papiers de sécurité, falsification, authentification, contrefaçon, fibres, planchettes, fils.**

Abstract **Security papers**

Security documents having either a commercial value (banknotes, checks...) or an official one (passports, identity cards...), it is important for the user to check their authenticity. A security document is usually made by using a « security paper » which has specific properties to prevent forgery or counterfeiting and to allow the user to authenticate the document. The means to prevent forgeries are based upon special chemical compounds which will show a visible mark if the printed elements are submitted to erasing attempt. To prevent counterfeiting or allow authentication, different security elements, visible or covered, but detectable by dedicated systems, are inserted in or on the paper. They often present special properties of light reflection or refraction, luminescence under various UV or IR radiations, or also specific response to an electrical, magnetic or electromagnetic excitation. If the security elements are directly introduced in the paper during its making, counterfeiting becomes more difficult. As a consequence, the paper is the most suitable carrier of security features to secure documents.

Keywords **Security papers, forgery, authentication, counterfeiting, fibers, planchettes, threads.**

Qu'est-ce qu'un document de sécurité ?

Ce terme désigne un document imprimé dont il est possible de vérifier l'authenticité et la validité. Les documents de sécurité peuvent avoir une valeur commerciale (billets de banque, chèques, titres de transport, tickets de jeu, billets d'entrée de spectacles ou autres manifestations) ou une valeur juridique (passeports, cartes d'identité, visas). La confiance qu'on leur accorde repose sur la possibilité qu'a l'utilisateur d'en vérifier l'authenticité, c'est-à-dire de vérifier qu'ils n'ont pas fait l'objet d'une falsification (altération frauduleuse) ou d'une contrefaçon (imitation frauduleuse), les deux risques majeurs en la matière.

Ce type de document se fabrique en imprimant sur un support (souvent du papier), une image qui aidera le public à

reconnaître le document. Les imprimeurs utilisent donc des encres de sécurité et des motifs spéciaux permettant de différencier ces documents des autres.

Cependant, en raison des progrès réalisés dans le domaine des équipements techniques – comme les photocopieurs, les imprimantes couleur et les scanners, désormais largement commercialisés et d'une utilisation facile –, il est devenu possible de reproduire des images d'une qualité suffisante pour tromper les non-spécialistes. C'est pourquoi certains papetiers ont été amenés à développer en complément des encres et motifs de sécurité, des **papiers dits de sécurité** qui présentent des caractéristiques spécifiques pour prévenir les tentatives de falsification ainsi que des éléments très difficiles à reproduire pour prévenir les contrefaçons et permettre aussi l'authentification du document de sécurité.



Techniques utilisées dans les papiers de sécurité pour empêcher les falsifications

Tout d'abord, « falsifier » un document de sécurité signifie modifier frauduleusement les informations imprimées ou écrites sur ce document, comme par exemple modifier le



Figure 1 - Falsification d'un document de sécurité par grattage (à gauche) et par attaque chimique (à droite).

montant d'un chèque ou effacer le nom du titulaire d'un passeport.

La modification ou l'effacement de certaines informations présentes sur un document de sécurité peut se faire de différentes manières : par grattage ou par attaque chimique (figure 1). Le fabricant de papier doit donc fournir des papiers qui mettent en évidence ou mieux empêchent les falsifications. Afin d'y parvenir, il doit savoir comment les informations sont portées sur les documents, et comment les documents peuvent être falsifiés. Il est donc nécessaire que le papetier sache de quelle manière va être imprimé et personnalisé le papier de sécurité. Par exemple, le fabricant de papier, sachant que la signature du porteur d'un passeport se fait à l'aide d'un stylo feutre, va incorporer dans le papier un réactif chimique susceptible de donner une tache colorée très visible lorsque le fraudeur effacera la signature avec un oxydant comme l'hypochlorite de sodium (communément appelé « la javel »).

Dans tous les cas de figure, la difficulté réside dans le choix des réactifs à introduire dans le papier qui doivent être à la fois : non colorés, stables dans le temps tant sur le plan de leur absence de couleur que sur le plan de leur réactivité avec les produits chimiques utilisés pour falsifier les écritures, compatibles aussi avec les autres réactifs chimiques présents dans le papier, et enfin, non toxiques.

Techniques utilisées pour permettre l'authentification d'un document de sécurité et rendre la tâche difficile au contrefacteur

Les quatre niveaux de vérification d'un document de sécurité

Pour conclure à l'authenticité d'un document, il convient de procéder à des vérifications. Lorsqu'ils examinent un document, les spécialistes comparent ses éléments de sécurité avec ceux d'un document de référence qu'ils ont mémorisés ou enregistrés sur un support électronique.

On distingue quatre niveaux de vérification ou d'authentification :

- Niveau 1 : sécurités permettant un contrôle visuel sans équipement spécifique ; c'est en général une sécurité facilement authentifiable par le grand public.
- Niveau 2 : sécurités permettant un contrôle visuel avec un équipement portable de moindre coût tel qu'une petite lampe UV, une lampe IR, une loupe, un apport de chaleur...
- Niveau 3 : sécurités détectables de façon automatique avec un matériel portable. En général, elles ne sont pas portées à la connaissance du grand public et sont destinées

à des vérifications par des personnes habilitées ou par des machines de tri dans le cas des billets de banque.

- Niveau 4 : sécurités détectables uniquement par des experts avec un matériel généralement très sophistiqué, dans la majorité des cas par des laboratoires spécialisés.

Qu'est-ce qu'un bon élément de sécurité ?

Un bon élément de sécurité permet d'authentifier un document facilement et de façon fiable. Son interprétation doit être évidente et ne laisser aucune place à l'ambiguïté, et ce pendant toute la durée de vie des documents.

Par ailleurs, il doit être à la fois simple à vérifier et pourtant très difficile à reproduire pour rendre plus difficiles les contrefaçons. Cette double caractéristique n'est pas facile à mettre en œuvre ; c'est pourquoi la sécurité est apportée la plupart du temps par la multiplication d'éléments de sécurité appartenant aux différents niveaux décrits plus haut.

Exemples de moyens de reconnaissance de niveau 1

Le filigrane

Le filigrane (figure 2) est devenu synonyme de sécurité en raison de l'efficacité dont fait preuve depuis longtemps déjà. Son origine remonte au XIII^e siècle où le filigrane était une signature, une marque de fabrique particulière à chaque moulin à papier. Par le passé, la feuille de papier était formée sur un tamis de fils métalliques à claire voie dite « forme », muni d'un cadre volant qui délimitait les bords de la feuille à former. La forme était plongée dans une cuve comprenant la pâte à papier délayée dans l'eau. Lorsque la forme était retirée de la cuve, l'eau s'écoulait à travers les ouvertures du tamis, mais les matières solides se rassemblaient sur le treillis de fils qui laissait alors sa trace dans la matière de la feuille en formation. En utilisant le même principe, les papetiers ont ajouté sur le treillis un fil en laiton, cousu en relief selon un dessin emblématique ou une formule écrite : le filigrane.

Les premiers « vrais » billets de banque émis par la Banque de France étaient imprimés en noir sur papier filigrané blanc.



Figure 2 - Exemple de filigrane.

Le filigrane est peu visible sous lumière réfléchie, mais visible sans difficulté en lumière transmise. Il est probablement le premier élément de sécurité à variation optique du fait des variations d'opacité qu'il offre. Le filigrane est aujourd'hui une solution de reconnaissance fortement recommandée par Interpol ; il est extrêmement difficile à reproduire par photocopie ou impression.

Les fibres et les planchettes colorées

Les fibres et les planchettes colorées sont introduites lors de la fabrication du papier. Elles peuvent être réparties uniformément sur le papier ou mises en bande. Celles-ci sont un moyen de reconnaissance très aisé car elles sont nettement visibles lorsqu'elles sont en mélange avec les fibres cellulosiques blanches qui constituent l'élément principal du papier.

Si les fibres sont fabriquées à partir de fil teinté qui a été coupé en petits morceaux, les planchettes ressemblent à des petits confettis de papier. Elles peuvent être aussi sur une base plastique et présenter dans ce cas des effets de variation optique : c'est le cas des planchettes dites à effet iridescent ou à effet holographique (figure 3).



Figure 3 - Une planchette colorée.

Le fil de sécurité

Il existe différentes sortes de fils de sécurité qui peuvent combiner divers effets visuels, comme par exemple un effet métallique avec des zones de texte. Ces « fils » sont en fait des bandes plates de largeur variable qui sont incorporées dans l'épaisseur du papier ou peuvent être implantées de façon à apparaître à intervalle régulier sur la surface (« window thread »).

Ces fils peuvent être sophistiqués et lorsqu'ils sont introduits dans le papier, quasiment impossibles à reproduire. Les fils métallisés et holographiques renvoient de surcroît la lumière et ne sont donc pas photocopiables (figure 4).

Il existe aussi des éléments de sécurité de niveau 1 qui sont appliqués sur le papier.

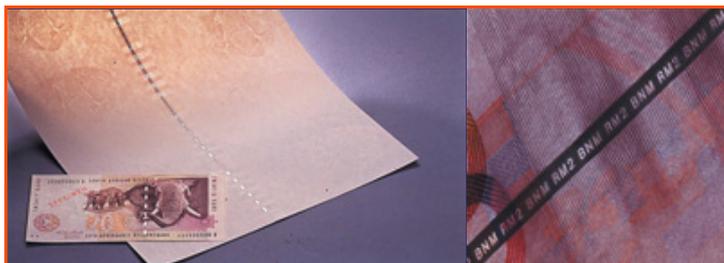


Figure 4 -Exemples de fils de sécurité.

Le couchage iridescent

C'est un couchage appliqué en motifs ou en bandes sur le papier et qui a des propriétés d'iridescence, c'est-à-dire de changement de couleur en fonction de l'angle d'observation (figure 5).



Figure 5 -Le couchage iridescent.

Les foils

Il s'agit de pistes métalliques ou holographiques appliquées hors machine, par transfert sur la surface du papier. La piste holographique est une bande métallisée embossée qui, en diffractant la lumière, présente divers effets et animations sécuritaires (figure 6).



Figure 6 - Exemple de foil.

Principes et moyens de reconnaissance de niveau 2

Le non-azurage du papier

Les papiers de sécurité, contrairement aux papiers de bureau, ne sont pas fluorescents ; ils présentent donc une teinte violette sombre sous lampe UV.

Les fibres et les planchettes luminescentes

Les fibres et les planchettes peuvent apporter une sécurité de niveau 2 lorsqu'elles sont invisibles à la lumière de jour, mais visibles uniquement sous une petite lampe appropriée telle qu'une lampe UV. Il s'agit de fibres ou planchettes dites luminescentes.

Le principal type de luminescence utilisé pour les éléments de sécurité est la photoluminescence, qui peut être de deux sortes : fluorescence et phosphorescence. La fluorescence désigne uniquement les rayonnements qui durent moins d'une milliseconde après excitation, alors que la

Pourquoi les lanthanides sont-ils utilisés pour assurer la sécurité des billets de banque ?

Dans la classification périodique des éléments, le groupe des terres rares comporte 17 éléments : le scandium, l'yttrium, le lanthane et les 14 lanthanides, du cérium au lutétium. Ces éléments ont été historiquement difficiles à séparer car ils ont les mêmes propriétés chimiques (à quelques exceptions près). Les méthodes employées s'appuient sur les légères différences de rayons d'ion entre les ions trivalents. Le laborieux problème des séparations a été résolu par l'emploi de résines échangeuses d'ions au cours du Manhattan Project (en raison des ressemblances des lanthanides avec les actinides).

Si ces éléments ont les mêmes propriétés chimiques, ils ont par contre des propriétés physiques très différentes, notamment en ce qui concerne les propriétés optiques et les propriétés magnétiques. Cela est dû à leur structure électronique particulière. En effet, après le lanthane dans la classification périodique apparaissent dans la configuration électronique des atomes neutres les électrons f , c'est-à-dire des électrons dont le nombre orbital $l = 3$. Cela entraîne l'existence de $2(2l + 1)$ nouveaux éléments, donc 14. Or il se trouve que ces électrons vont se placer, non pas à la périphérie, mais profondément au cœur de l'atome sous les couches complètes remplies au niveau du xénon ($5s^2$ et $5p^6$) en raison de la forme mathématique de leur fonction d'onde radiale. Les ions seront trivalents par analogie avec le scandium, l'yttrium et le lanthane (perte facile d'un électron d ($l = 2$) et de deux électrons s ($l = 0$)). La série suivante d'électrons f apparaît avec les actinides, d'où la ressemblance de ceux-ci avec les lanthanides.

L'enfouissement des électrons f entraîne la propriété fondamentale des lanthanides : dans les solides (ou les liquides), ils conservent les propriétés d'atomes libres dans un plasma car ces électrons ne sont pas influencés (ou peu) par la liaison chimique. Les niveaux d'énergie des configurations f sont donc caractérisés par des valeurs bien définies. Comme pour les spectres d'arc ou d'étincelle, les spectres d'absorption ou d'émission des lanthanides dans les solides seront composés d'une succession de raies fines. Cette propriété est unique dans la classification périodique.

Chaque configuration f , de 1 à 14 électrons, présente une succession de niveaux d'énergie qui forme une échelle spécifique et qui varie peu d'un solide à un autre (variation qui peut être toutefois observée avec un spectrographe à haute résolution et qui permet d'utiliser les spectres comme des moyens analytiques très

fins). Chaque lanthanide est donc associé à une sorte de « code barre » spécifique qui correspond à la position énergétique des états excités des ions trivalents. L'échelle couvre toute la gamme des longueurs d'onde de l'infrarouge à l'ultraviolet pour la plupart de ces éléments. Un lanthanide placé par un moyen d'excitation optique (UV, rayons X, lasers, faisceaux d'électrons...) dans un niveau d'énergie donné se dé-excite soit en cédant au réseau minéral son énergie sous forme mécanique, soit par une émission lumineuse (fluorescence) spécifique. Cette dernière propriété est largement utilisée par l'industrie. Par exemple, le rouge de la télévision en couleurs correspond à une transition de l'euporium trivalent, les lasers de puissance qui émettent dans l'infrarouge exploitent une transition du néodyme trivalent, les transitions vertes de l'erbium sont utilisées pour les communications longues distances par fibres optiques.

Comme les radiations émises par les lanthanides après excitation sont monochromatiques et caractéristiques du composé chimique dans lequel ils sont placés, elles constituent un puissant moyen d'identification en cas de fraude. L'euporium est utilisé pour marquer les euros par exemple. Mais outre la couleur, d'autres phénomènes peuvent être exploités ; on peut avoir des réponses spécifiques à une longueur d'onde d'excitation (laser par exemple) ou on peut mesurer avec des moyens électroniques la durée de vie des niveaux excités. Mieux encore, on peut exploiter les transferts d'énergie entre lanthanides. Un composé minéral mixte contenant de l'ytterbium, de l'erbium et du thulium (généralement un fluorure) pourra par exemple émettre des fluorescences dans le visible, rouge vert ou bleu, par excitation *infrarouge* dans les niveaux de l'ytterbium. Pour lutter contre la fraude, les possibilités de combinaisons sont infinies.

Il faut fabriquer des encres contenant des produits fluorescents pour marquer les billets de banque. Ceci a été proposé dès 1989 (brevet français) par l'emploi de chélates mixtes de terres rares. Aujourd'hui, un grand nombre de brevets proposent des méthodes pour fabriquer des nanoparticules (d'une taille d'environ 300 nanomètres) de composés fluorescents des terres rares (oxydes, grenats, fluorures, oxysulfures...) dispersées dans des liquides qui permettent l'impression par jet d'encre. On peut ainsi exploiter les propriétés optimisées des luminophores à haut rendement.

Paul Caro, 28 octobre 2004

Directeur de recherche honoraire au CNRS

phosphorescence désigne ceux qui durent d'une milliseconde à plusieurs heures après la cessation de l'excitation. Les éléments de sécurité fluorescents les plus largement utilisés émettent des radiations à l'intérieur du spectre visible lorsqu'ils sont excités par un rayonnement ultraviolet de grande longueur d'onde ($\lambda = 365 \text{ nm}$), mais on utilise également des éléments de sécurité qui émettent des radiations visibles après excitation par rayonnement infrarouge.

Les publications spécialisées décrivent de nombreuses substances luminescentes organiques et inorganiques. Des effets de luminescence à base de rayonnement UV mettent par exemple à profit l'émission caractéristique de l'euporium, du terbium, du dysprosium ou du samarium dans les chélates de terres rares. Il est bien sûr recommandé d'utiliser des composés luminescents difficiles à trouver et à imiter avec des produits courants.

Les fibres et les planchettes peuvent aussi apporter à la fois des sécurités de niveaux 1 et 2 lorsqu'elles sont visibles à la lumière du jour et par exemple fluorescentes sous lampe UV (figure 7).

Le fil de sécurité luminescent

Les fils de sécurité peuvent combiner à la fois des sécurités de niveaux 1 et 2 en mélangeant les effets cités plus haut avec un effet de luminescence sous lampe UV (figure 8).

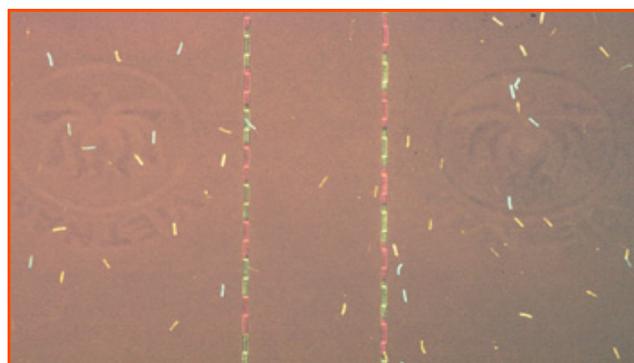


Figure 7 - La luminescence.

Authentification chimique

On peut enfin appliquer aux papiers de sécurité des traitements permettant de vérifier leur authenticité par des réactions chimiques. Ainsi, des papiers dotés d'agents sensibles réagissent à une solution : la solution est appliquée sur le papier authentique à l'aide d'un stylo, d'un pinceau ou d'un tampon, et provoque un changement de couleur caractéristique (figure 9).

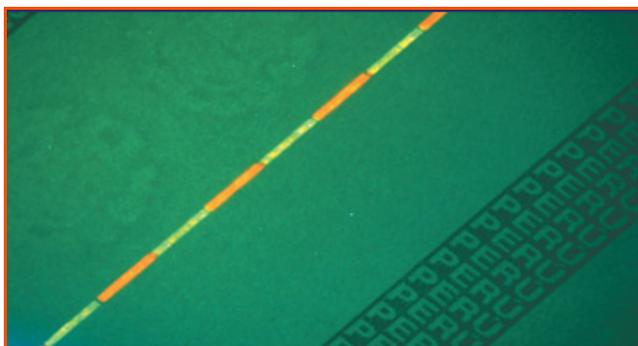


Figure 8 - Fil de sécurité luminescent.



Figure 9 - Changement de couleur caractéristique suite à une authentification chimique.

Les principes de réactions colorées mises en œuvres s'appuient sur des réactions d'oxydoréduction, des réactions acido-basiques ou des réactions de précipitation, qui donnent lieu à des composés colorés.

Principes et moyens de reconnaissance de niveau 3

Traceurs spécifiques

On peut introduire directement dans le papier ou *via* des sécurités tels que les fibres, les planchettes ou les fils, des traceurs détectables par des systèmes portables.

En général, ils ont un signal spécifique sous une excitation électromagnétique, chimique, électrique ou magnétique donnée. Ce signal est souvent dépendant de la quantité de traceur introduit au m² de papier, ce qui apporte une signature unique au papier.

Ces traceurs sont la plupart du temps brevetés et propriétés des sociétés qui les ont développés ; c'est pourquoi nous ne pouvons en dire plus. Sous licence, le fabricant de papier peut les utiliser.

Le fil de sécurité magnétique

Le fil de sécurité peut combiner des éléments de sécurités de niveaux 1, 2 et 3, le niveau 3 étant par exemple apporté par une couche magnétisable présente dans l'épaisseur du fil et la magnétisation du fil étant détectable par des systèmes de détection adéquats.

Principe et moyens de reconnaissance de niveau 4

Traceurs spécifiques

On peut introduire directement dans le papier ou *via* des sécurités telles que les fibres, les planchettes ou les fils, des traceurs détectables par du matériel sophistiqué dans des laboratoires dédiés.

Deux techniques de traçage peuvent être utilisées :

- *Le codage moléculaire*

Le marquage moléculaire peut être utilisé pour le marquage des produits de sécurité. L'idée est de remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans la molécule d'une des matières premières rentrant dans la composition du papier par un atome de deutérium lourd. Le deutérium est chimiquement semblable à l'hydrogène, aussi stable, mais un peu plus lourd. L'isotope ainsi formé peut être identifié par spectroscopie de masse ou par chromatographie.

- *Le marquage ADN* (voir également l'encadré page suivante)

Un brin d'ADN de synthèse peut être aussi utilisé pour le marquage des produits de sécurité. Il peut alors être introduit dans la pâte à papier, dans les fibres ou planchettes de sécurité ; en effet, une très faible quantité d'ADN suffit pour procéder à une analyse.

L'ADN fonctionne en fait comme une clé de cryptage. Combinant quatre protéines de base (adénosine, cytosine, guanine, thymine), les segments d'ADN peuvent offrir un très grand nombre de combinaisons que l'on représente schématiquement par une suite de A, de G, de C ou de T, un peu comme le codage binaire composé d'une suite de 0 et de 1. Les brins d'ADN étant formés de deux segments toujours complémentaires, la méthode du traçage consiste à incorporer l'un des deux segments dans l'objet que l'on veut certifier. C'est le morceau conservé qui servira par la suite à reconnaître son « double » lors d'un éventuel contrôle en laboratoire. Pour identifier le produit, il suffit donc de prélever un échantillon de papier, d'en extraire les brins d'ADN et de les décoder grâce à la molécule d'ADN complémentaire, baptisée « amorce ». Sans elle, impossible de décoder ni même de repérer l'ADN. L'analyse prend de l'ordre de 24 heures.

Le codage ADN apporte les avantages suivants :

- un grand nombre de codes, unique et sécurisé ;
- pas d'interaction avec l'apparence et la performance des produits marqués ;
- un système de codage infalsifiable et durable dans le temps ;
- le codage n'est pas lisible par un laboratoire d'analyse « mal intentionné », car il faut une « clé » pour démarrer le processus d'analyse.

Conclusion

Le papier est le matériau le mieux adapté aux documents de sécurité parce qu'il est possible d'y incorporer une grande variété d'éléments de sécurité. Cela signifie qu'il offre la possibilité de se prémunir contre la plupart des méthodes connues de contrefaçon et de falsification.

Au cours des siècles, le papier s'est toujours adapté aux évolutions. Aujourd'hui, et pour répondre aux défis de demain, certains fabricants de papier de sécurité comme Arjo-Wiggins investissent dans des nouvelles technologies d'authentification telles que la puce comme support de données biométriques (données concernant les caractéristiques physiques d'une personne : empreinte digitale, palmaire, rétinienne, auriculaire, du profil, de l'ADN).

Remerciements

Les membres de la rubrique « Comment ça marche ? » remercient vivement Paul Caro d'avoir répondu à la demande de Gilbert Schorsch en rédigeant deux encadrés sur respectivement les molécules fluorescentes et le marquage ADN pour compléter l'article de Sandrine Rancien. La recherche bibliographique qu'il a menée à cet effet a montré que les lanthanides sont en pointe comme marqueurs biologiques.



Sandrine Rancien

est chef de Groupe de recherche chez Arjo-Wiggins*.

* Arjo-Wiggins, Centre de Recherche d'Apprieu, 40 rue du Grand Champ, BP 14, 38140 Apprieu. Tél. : 04 76 93 72 83. Fax : 04 76 65 19 30. Courriel : sandrine.rancien@arjowiggins.com <http://www.arjowiggins.com>

Les lanthanides comme marqueurs biologiques

Les propriétés de luminescence des lanthanides permettent d'utiliser certains de ces éléments, essentiellement l'euporium et le terbium trivalents, comme marqueurs biologiques. Ces deux ions fluorescent faiblement en solution aqueuse. L'intensité de la luminescence est atténuée par rapport à un solide parce que les vibrations des molécules d'eau facilitent le retour à l'état fondamental des états excités. Mais si un complexant de l'ion est présent qui chasse les molécules d'eau de la sphère de coordination ionique, la luminescence peut augmenter fortement. C'est le cas si des protéines ou des enzymes se lient au lanthanide et cela est le principe de base de systèmes de détection sensibles en chimie biologique.

Les lanthanides se fixent facilement sur des brins isolés d'ADN. Ils peuvent donc être employés comme marqueurs fluorescents sur les sondes utilisées dans les techniques d'hybridation de l'ADN qui permettent de détecter des fragments à reconnaître. La luminescence peut être aisément repérée en solution par excitation laser, ce qui permet d'accélérer la recherche. On peut effectuer avec une grande sensibilité des détections de zones déformées comportant éventuellement des mutations ou des défauts associés à des maladies génétiques, mais ces mesures sont également susceptibles, appliquées aux « empreintes génomiques », de fournir de précises identifications de personnes, ce qui peut être utilisé en criminologie ou pour d'autres contrôles.

Les lanthanides sont introduits dans le milieu biologique à étudier sous forme de chélates ou d'autres molécules plus compliquées dont certaines parties absorbent la lumière d'excitation. Il y a de nombreux ligands dont l'état excité triplet est situé en énergie au-dessus du niveau supérieur d'émission de la luminescence de la configuration *f*. Ils renforcent la luminescence du lanthanide par *transfert d'énergie* permettant ainsi d'accroître la sensibilité de la méthode. L'intensité dépend de la force de la liaison du lanthanide au substrat et de sa distance à la source du transfert d'énergie (ce qui permet des analyses structurales). Par la méthode des marqueurs luminescents, on peut tester les interactions de l'ADN et de l'ARN avec des enzymes, des protéines ou des médicaments. Des fragments de peptides marqués au terbium (LBT : « lanthanide binding tags ») peuvent être utilisés comme des marqueurs biophysiques qui s'intègrent dans l'architecture covalente des protéines, permettant d'étudier leur corrélation avec les séquences génétiques et facilitant leur visualisation par fluorescence ainsi que leur analyse structurale par rayons X ou RMN.

On peut évaluer les déformations spatiales de l'ADN ou de l'ARN en observant l'évolution de l'intensité du signal selon les positions respectives de l'accepteur, la molécule, ou la partie de la molécule, qui absorbe la lumière excitatrice, et celle de l'émetteur lanthanide (FRET : « Fluorescence Resonance Energy Transfer » ou LRET : « Lanthanide... »). Des études de conformation moléculaire peuvent être ainsi conduites et on peut explorer l'environnement du lanthanide en solution jusqu'à environ 90 Å. Les transferts d'énergie sont aussi exploités dans les analyses de séquences d'ADN par hybridation puisque dans certains cas, l'accepteur peut être sur un fragment sonde et l'émetteur sur un autre. L'émission ne prend une valeur notable que lorsque au cours de l'hybridation les deux sondes se fixent cote à cote sur un même fragment.

Les lanthanides remplacent facilement le calcium et d'autres métaux dans les molécules biologiques. L'étude de leurs propriétés optiques apporte alors de précieuses informations structurales, « sondes ponctuelles », sur leur environnement, que ni calcium ou magnésium etc. ne peuvent fournir puisqu'en quelque sorte, ils sont « muets ».

La mesure de la longue durée de vie (dans le domaine de la milliseconde) des émissions lumineuses des lanthanides est un moyen puissant d'investigation expérimental car les biomolécules marquées avec des lanthanides ont une fluorescence beaucoup plus longue que celles des molécules biologiques elles-mêmes. Cela vient du fait que les transitions *internes* aux configurations *f* sont interdites au premier ordre. La fluorescence résolue dans le temps est employée pour des tests immunologiques et des diagnostics cliniques lorsque les lanthanides « marquent » des antigènes et des anticorps, ou d'autres composés, pour des analyses d'hormones, d'antibiotiques, de stéroïdes, etc. Il existe des tests immunologiques commerciaux basés sur la fluorescence des lanthanides (DELFI, FIAGEN). Un balayage par une excitation laser sur un échantillon bidimensionnel (cellules par exemple) induit la possibilité d'une imagerie montrant les zones fluorescentes de l'échantillon correspondant à une réaction déterminée. La microscopie confocale peut aussi être employée.

Paul Caro, 13 décembre 2004

Directeur de recherche honoraire au CNRS

Comment ça marche ?
La rubrique de L'Actualité Chimique
qui répondra à vos questions sur la chimie du quotidien




Elle est présentée sur le site www.sfc.fr,
rubrique L'Actualité Chimique.
Exemples de sujets traités :

—

Les lessives en poudre :
un siècle d'innovations pour éliminer les taches
(mars 2003)

—

Les airbags puisent leur énergie
des boosters d'Ariane (juin-juillet 2003)

—

Les verres ophtalmiques :
de la protection à la correction (octobre 2004)



Fibres de nanotubes de carbone

Intelligentes, musclées et sensibles

Philippe Poulin

Résumé

Il est bien établi aujourd'hui que les nanotubes de carbone présentent des propriétés physiques et chimiques remarquables. Des progrès considérables ont été effectués au niveau de leur synthèse, au point qu'aujourd'hui certains grands groupes industriels de chimie envisagent leur production en masse. Cependant, l'exploitation de leurs propriétés à une échelle macroscopique reste un verrou technologique pour certaines applications pourtant très attrayantes. Parmi celles-ci, nous pouvons citer les matériaux à hautes performances mécaniques, les microcapteurs pour des applications biologiques ou encore les actionneurs électromécaniques pour des applications robotiques ou médicales. Après synthèse, les nanotubes se présentent le plus souvent sous forme d'une suie légère et désorganisée, inutilisable directement. Selon les applications visées, les nanotubes doivent être dispersés dans une matrice, assemblés ou encore orientés pour exploiter une propriété donnée. Nous décrivons ici les travaux que nous menons au Centre de Recherche Paul Pascal sur ce thème en utilisant des concepts classiques de physico-chimie des fluides complexes pour optimiser des dispersions et des assemblages de nanotubes de carbone. Nous décrivons notamment un procédé simple de filage des nanotubes de carbone permettant de fabriquer de façon continue des structures macroscopiques de nanotubes orientés. Nous discutons les propriétés mécaniques, électromécaniques et électrochimiques des fibres de nanotubes en concluant qu'elles constituent une mise en forme prometteuse pour une exploitation efficace des propriétés des nanotubes de carbone.

Mots-clés

Nanotubes, carbone, fibres, composites, actionneurs.

Abstract

Carbon nanotube fibers: smart, strong and sensitive

It is today well established that carbon nanotubes exhibit remarkable chemical and physical properties. Significant progresses have been achieved at the level of their synthesis, and major industrial chemistry companies are planning their mass production in a near future. Nevertheless, the exploitation of nanotube properties remains a challenge for appealing technologies and applications. Among them, one can cite high-performances materials, micro-sensors for biological applications or electromechanical actuators for robotic and medical technologies. As synthesized nanotubes are under the form of a light and disordered soot. Depending on the targeted applications, carbon nanotubes have to be dispersed in a matrix, assembled or macroscopically oriented in order to efficiently exploit a given property. We describe here studies we conduct in this field at the Centre de Recherche Paul Pascal. We mainly use classical concepts of physical-chemistry of complex fluids to optimize dispersions and assemblies of carbon nanotubes. A particular emphasis is given to a simple wet-spinning process we have developed to produce continuous fibers of oriented nanotubes. We discuss the mechanical, electrochemical and electromechanical properties of the obtained fibers. We draw the conclusion that carbon nanotube fibers are particularly promising materials to efficiently exploit the properties of carbon nanotubes.

Keywords

Nanotubes, carbon, fibers, composites, actuators.

Les nanotubes de carbone, des cylindres graphitiques nanométriques découverts il y a une douzaine d'année, sont considérés comme des matériaux très prometteurs pour de nombreuses applications [1-2].

Leur caractère unidimensionnel, illustré sur la *figure 1*, et la force des liaisons carbone-carbone leur confèrent en effet des propriétés électroniques et mécaniques exceptionnelles.



Figure 1 - Structure d'un nanotube de carbone.

Selon leur structure, les nanotubes peuvent être semi-conducteurs ou conducteurs. Ces propriétés offrent de nouvelles opportunités dans le domaine de l'électronique. D'un point de vue mécanique, les nanotubes de carbone figurent parmi les objets les plus résistants connus. Leur module d'Young est d'environ 1 TPa et leur résistance à la rupture est de l'ordre de 50 GPa. A titre de comparaison, la résistance de matériaux comme le Kevlar, l'acier ou les fibres de carbone est inférieure à 5 GPa. Les nanotubes pourraient donc servir à la réalisation de câbles et de tissus résistants ainsi que dans le renfort des composites. Leur conductivité thermique, supérieure à celle du diamant, pourrait être mise à profit dans des composites destinés à évacuer la chaleur. Enfin, la capacité qu'ont les nanotubes à se déformer par

injection de charge permet d'envisager la réalisation de futurs actionneurs électromécaniques et muscles artificiels. Théoriquement, les performances de ces actionneurs devraient largement dépasser celles de technologies actuelles comme celles des céramiques piézoélectriques ou des polymères fonctionnels [3]. Plus simplement, les nanotubes fortement anisotropes peuvent servir de charges conductrices dans des composites et former des réseaux conducteurs percolés à des concentrations particulièrement basses. Ceci ouvre potentiellement l'immense marché des matériaux antistatiques et du blindage électromagnétique aux nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone, bien qu'ayant des propriétés remarquables, restent encore des curiosités de laboratoire. Cependant, des progrès considérables ont été effectués ces dernières années, à tel point que la production en masse paraît aujourd'hui réaliste. Certains grands groupes industriels envisagent très sérieusement la production de nanotubes de carbone à des prix inférieurs à 10 €/kg avant 2010. Aux prix visés, il ne fait pas de doute que les nanotubes pourront devenir commercialement viables et conduire à de véritables révolutions technologiques dans certains domaines.

Malheureusement, après leur synthèse, les nanotubes de carbone se présentent sous forme d'une suie peu dense, fragile et isotrope. Pour espérer les utiliser efficacement, il est critique dans de nombreux cas de pouvoir transformer cette suie en des formes macroscopiques plus adaptées aux applications envisagées. Il serait souvent souhaitable de disposer de matériaux plus denses et dans lesquels l'orientation des nanotubes serait contrôlée. En effet, les propriétés citées plus haut sont fortement anisotropes compte tenu de l'anisotropie intrinsèque des nanotubes. Pour mettre en forme de telles particules, un moyen simple consiste à passer par un état facilement déformable, en l'occurrence une dispersion liquide. Disperser, assembler ou encore orienter des particules en suspension sont en fait des problèmes que l'on rencontre classiquement dans la physico-chimie des suspensions colloïdales.

C'est sur ces aspects que nous focalisons nos travaux au Centre de Recherche Paul Pascal, laboratoire où la physico-chimie des milieux dispersés est développée depuis de nombreuses années dans des domaines divers. Depuis 1998, nous nous intéressons aux diagrammes de phases de dispersions de nanotubes, à la recherche de dispersants adaptés, à la caractérisation des nanotubes en dispersions, ainsi qu'à leurs modifications chimiques. En 2000, nous avons proposé un procédé de filage particulièrement simple qui permet de réaliser du fil de nanotubes orientés [4]. Ce procédé consiste à filer continûment des nanotubes en les coagulant dans une solution de polymère en écoulement. Nous décrivons dans cet article les étapes clés du procédé qui font appel à des concepts classiques de physico-chimie des fluides complexes et des milieux dispersés. Nous discutons aussi les propriétés des fibres qui, bien qu'encore loin d'être optimales, sont déjà prometteuses pour leur ténacité mécanique ainsi que les applications électromécaniques et électrochimiques. Nous avons même la satisfaction de voir notre procédé repris par certains autres groupes qui ont obtenu des résultats spectaculaires, comme l'équipe de R. Baughman à l'Université de Dallas qui a pu réaliser en 2003 des fibres dont la ténacité est quatre fois supérieure au fil d'araignée (matériau réputé pour sa ténacité exceptionnelle) [5]. Ceci représente une ténacité 15 fois supérieure à celles de matériaux synthétiques comme le Kevlar, fibres

justement exploitées industriellement aujourd'hui pour leur ténacité déjà remarquable.

Filage et dispersions de nanotubes de carbone

La première étape du procédé de filage que nous avons proposé consiste à disperser les nanotubes dans un solvant. L'eau est choisie comme solvant privilégié. Les nanotubes, de nature hydrophobe, y sont dispersés à l'aide de tensioactifs qui s'adsorbent sur les nanotubes, comme schématisé sur la *figure 2*. Les têtes polaires des tensioactifs permettent d'engendrer des interactions répulsives qui s'opposent aux interactions attractives de van der Waals entre les nanotubes qui peuvent ainsi être stabilisés en suspension. Des tensioactifs ioniques, dont la tête polaire chargée induit des répulsions de nature électrostatique entre les nanotubes, ont été préférentiellement utilisés. Par analogie avec les suspensions de latex ou les émulsions de gouttelettes d'huile dans l'eau rencontrées dans les peintures, la cosmétique et l'agroalimentaire par exemple, la nature et la concentration des tensioactifs utilisés jouent un rôle critique sur le comportement de la suspension. Cette dernière doit être très homogène et relativement concentrée pour que les nanotubes puissent être filés. A trop basse concentration en tensioactif, les nanotubes ne se dispersent pas correctement car il n'y a pas suffisamment de tensioactifs pour compenser efficacement les attractions de van der Waals. A haute concentration en tensioactif, les nanotubes ne sont pas correctement stabilisés non plus. Ils s'agrègent du fait de faibles interactions attractives connues sous le nom d'interactions de déplétion [4].

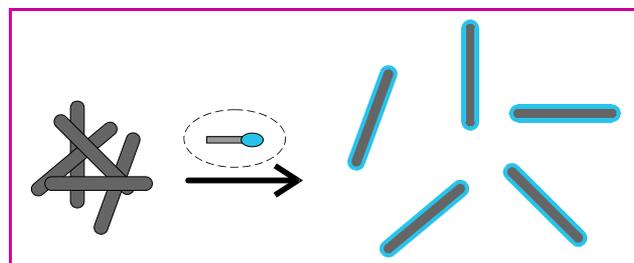


Figure 2 - Stabilisation des nanotubes de carbone dans l'eau par des molécules tensioactives qui s'adsorbent à l'interface des nanotubes.

Il existe donc un domaine relativement étroit de conditions dans lequel on peut obtenir des suspensions concentrées et homogènes. Un autre facteur est à prendre en compte dans la réalisation de dispersions de nanotubes : il est nécessaire d'apporter de l'énergie mécanique sous forme d'ultrasons ou de haut cisaillement *via* des homogénéisateurs adaptés. L'énergie mécanique apportée est critique car elle peut affecter la longueur et le diamètre des nanotubes. Nous avons récemment étudié cet effet par des expériences de diffusion de lumière [6]. Nous avons pu notamment montrer que des ultrasons de fortes puissances appliqués sur de longues périodes favorisent la dispersion des nanotubes mais ont tendance à les couper. Au final, les propriétés des matériaux réalisés peuvent être très différentes.

Si certains tensioactifs permettent de générer des répulsions, d'autres espèces amphiphiles comme les polymères adsorbants permettent au contraire de produire de très

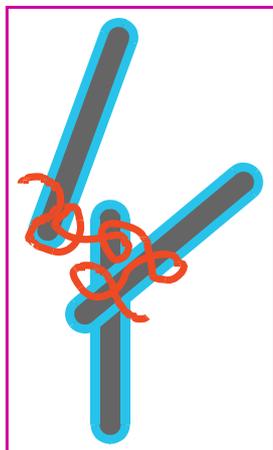


Figure 3 - Phénomène de pontage : adsorption d'une chaîne de polymère adsorbant sur des nanotubes de carbone couverts de tensioactifs. La forte adsorption du polymère permet la coagulation des nanotubes entre eux.

fortes attractions entre nanotubes. Lorsqu'une chaîne de polymère est adsorbée sur deux ou plusieurs nanotubes, elle les relie en produisant un phénomène connu sous le nom de « pontage » [4], comme schématisé sur la *figure 3*. Ce type de coagulation est bien connu dans les technologies des milieux dispersés et largement employé pour la floculation de particules en suspension dans le traitement des eaux usées. Lorsque des nanotubes, initialement dispersés par des tensioactifs, rentrent en contact avec une solution de polymères adsorbants, ils s'agrègent très rapidement car les polymères s'associent avec ou déplacent partiellement les tensioactifs aux interfaces des nanotubes.

L'utilisation de tensioactifs ou de polymères permet donc de contrôler les interactions entre nanotubes en suspension. A partir de là, il devient possible d'imaginer différentes mises en forme des nanotubes. Les fibres constituent des formes d'usage très pratique pour de nombreuses applications et la réalisation de dispositifs, de textiles ou de composites. De plus, comme dans le cas de certains polymères, elles permettent d'orienter les nanotubes et donc d'optimiser l'exploitation des propriétés des nanotubes qui sont fortement anisotropes.

La méthode de filage que nous avons proposée consiste à injecter une dispersion homogène de nanotubes dans l'écoulement d'une solution de polymères adsorbants. Il est ainsi possible de réaliser un fil et d'orienter préférentiellement les nanotubes le long de ce fil, selon le principe schématisé sur la *figure 4*.

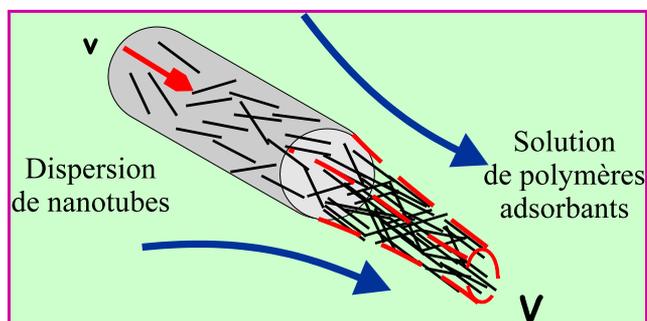


Figure 4 - Principe de filage des nanotubes de carbone.

Une dispersion homogène de nanotubes est injectée dans l'écoulement d'une solution de polymères adsorbants. Ces derniers entraînent la coagulation des nanotubes en sortie de filière. La vitesse V de la solution coagulante étant plus grande que la vitesse v de la dispersion, les nanotubes tendent à s'orienter dans le sens de la vitesse d'écoulement.

La *figure 5* représente une photographie d'une bobine et celle d'une fibre nouée obtenue par ce type de filage. Le diamètre des fils peut varier de quelques microns à plus de cent microns selon les conditions utilisées. Un fil de nanotubes observé en microscopie électronique à balayage est montré sur la *figure 6*.



Figure 5 - Bobine et nœud réalisés avec un fil de nanotubes de carbone. Le diamètre du fil est d'environ 30 microns.

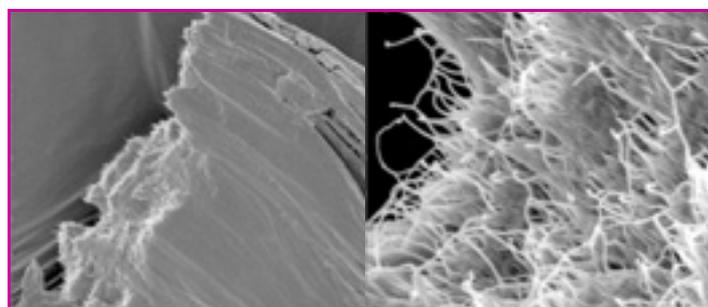


Figure 6 - Photographies de microscopie électronique à balayage d'une section de fil de nanotubes.

Dimension horizontale des images : à gauche, 10 microns et à droite, 1 micron.

Pascale Launois et ses collaborateurs au Laboratoire de physique des solides d'Orsay ont montré l'orientation préférentielle des nanotubes dans ces fils par des expériences de diffraction de rayons X [7-8]. Éric Anglaret et ses collaborateurs ont aussi confirmé l'alignement des nanotubes dans les fibres par spectroscopie Raman polarisée [9].

Traitements et propriétés de fibres de nanotubes

Les fibres brutes en sortie de filage présentent des propriétés structurales, mécaniques et électriques trop modestes pour rendre ces matériaux intéressants sur un plan

technologique. L'alignement des nanotubes est certes intéressant pour certaines études fondamentales, mais il n'est pas suffisant pour atteindre les hautes performances en principe attendues avec les nanotubes de carbone. La désorientation moyenne des nanotubes par rapport à l'axe de la fibre est d'environ $\pm 30^\circ$ pour une fibre brute. Or le module élastique ne commence à devenir fortement amélioré que sous la barre des $\pm 10^\circ$ [10]. Il est même nécessaire de viser des désorientations inférieures à $\pm 5^\circ$ pour espérer réaliser des fibres dont les modules élastiques égaleront celui des fibres haut module aujourd'hui développées industriellement avec les fibres de carbone traditionnelles. Cet objectif n'est donc pas forcément très attrayant dans la mesure où les meilleurs modules ne dépasseront pas, ou très faiblement et au prix de gros efforts, des modules de fibres déjà produites industriellement.

Cependant, nous verrons plus loin que le module élastique n'est pas la seule caractéristique mécanique à considérer dans l'utilisation des fibres hautes performances. La ténacité, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour rompre une fibre, est une propriété très importante pour les fibres destinées à absorber de l'énergie et à résister à des impacts (gilets pare-balles, ceintures de sécurité, vêtements de protection...). La ténacité des fibres de nanotubes de carbone est déjà très prometteuse mais demeure aussi une propriété qui doit être encore largement améliorable avec l'orientation des nanotubes de carbone.

De même, les propriétés de conduction électrique ou thermique doivent aussi être améliorées avec l'alignement des nanotubes. Des traitements des fibres post-filage sont donc recherchés pour contrôler et optimiser ce facteur d'importance primordiale. La présence d'espèces organiques limite la porosité et la conductivité électrique des fibres, d'autres propriétés critiques pour réaliser des électrodes ou des actionneurs électromécaniques performants. Il est donc nécessaire ici aussi de rechercher des traitements permettant d'améliorer l'orientation des nanotubes et de contrôler le taux d'espèces organiques, voire de les éliminer tout en préservant une bonne tenue mécanique. Nous décrivons brièvement ci-après les principaux traitements sur lesquels nous travaillons.

Traitements chimiques

Le premier traitement et le plus simple qui puisse être réalisé consiste à laver les fibres dans l'eau pure pour réduire la proportion de polymère. Typiquement, par de simples lavages à l'eau pure, nous pouvons passer de fibres contenant 80 % de polymère en masse à des fibres n'en contenant que 40 %. Des lavages dans des bains chimiques dégradant le polymère permettent de diminuer encore ce taux jusqu'à environ 20 %. Les propriétés résultantes sont fortement affectées. Plus la quantité de polymère diminue et plus le module des fibres augmente, mais leur souplesse et leur seuil d'élongation à la rupture diminuent. La conductivité électrique varie fortement et est améliorée de presque deux ordres de grandeurs en passant de 80 % à 20 % de polymère.

Traitements thermiques et propriétés électrochimiques

Des recuits thermiques à haute température en atmosphère inerte permettent d'éliminer le polymère de façon quasi totale sans affecter les nanotubes de carbone. Les

fibres résultantes sont composées exclusivement de nanotubes de carbone tenus entre eux par des liaisons de van der Waals et des enchevêtrements. Ces fibres présentent une haute conductivité électrique, pouvant monter à 10^4 S/cm, associée à une grande porosité ($200 \text{ m}^2/\text{g}$). Ces deux propriétés font des fibres recuites des systèmes idéaux pour l'électrochimie et les applications électromécaniques. Nous avons montré que de telles fibres pouvaient servir de micro-électrodes bien plus efficaces que celles réalisées avec des fibres de carbone classiques [11].

Leur sensibilité pourrait donc permettre aux biologistes et aux électrochimistes de développer des recherches plus fines dans leurs domaines.

Sensibles, les fibres poreuses et conductrices de nanotubes sont néanmoins musclées. En effet, elles peuvent être utilisées comme actionneurs électromécaniques. Stimulées par une tension de seulement un volt dans une solution saline, elles se déforment en générant une force de 15 MPa, soit une force correspondant à 50 fois celle que générerait un muscle humain de même masse [3]. Malheureusement, les actionneurs en fibres de nanotubes de carbone, malgré leurs performances très attrayantes, ont encore une faiblesse qui les rend inaptes pour les applications robotiques ou médicales. Après une centaine de cycles, la force générée s'effondre. Ceci provient du manque de cohésion entre les nanotubes qui n'interagissent que par des interactions faibles. Nous travaillons activement pour corriger ce défaut, notamment en essayant de créer des liens covalents entre les nanotubes tout en préservant la haute conduction électrique et la porosité nécessaires aux bonnes performances électromécaniques.

Étirements et propriétés mécaniques

Il est bien établi dans l'industrie du filage que les propriétés des fibres sont fortement améliorées par des opérations d'étirement qui augmentent l'orientation des polymères dans les fibres. La même problématique se pose pour les fibres de nanotubes. Nous essayons donc d'accroître les alignements en étirant les fibres. Pour l'instant, nous avons travaillé essentiellement sur des étirements en voie humide, mais des étirements à chaud sont aussi envisageables. Ces efforts nous ont permis d'arriver aujourd'hui à des désorientations d'environ $\pm 13^\circ$. C'est un progrès important par rapport aux $\pm 30^\circ$ initiaux des fibres non traitées, mais encore insuffisant pour atteindre des modules élevés. Actuellement, les meilleurs modules que nous avons pu obtenir sont d'environ 50 GPa et les seuils de rupture de 1,7 GPa. En utilisant les mêmes procédures que nous, le groupe de R. Baughman de l'université du Texas à Dallas est parvenu à de meilleurs résultats avec un module de 80 GPa et un seuil de rupture de 1,8 GPa [5]. Ces modules et seuils de rupture restent encore inférieurs à ceux de fibres industrielles aujourd'hui disponibles. Par contre, la fibre de nanotubes orientés présente une propriété unique qui la distingue des fibres hautes performances traditionnelles : elle peut résister à des élongations de plusieurs dizaines de pour cents avant de rompre. En conséquence, l'énergie qu'il faut fournir pour la rompre, c'est-à-dire la ténacité, est très élevée. La ténacité des fibres de nanotubes orientés est supérieure à la ténacité de tous les matériaux connus actuellement sur Terre. Jusqu'à ces travaux, le matériau qui avait la plus haute ténacité était d'origine naturelle. Il s'agit du fil d'araignée dont la ténacité (environ 120 J/g) est 2 à 3 fois supérieure aux meilleures fibres synthétiques, telles que le Kevlar, produites

industriellement par l'Homme. Le fil d'araignée constitue un matériau d'une performance extraordinaire pour amortir des impacts très violents lors de la capture d'insectes. Pour donner un exemple ramené à notre échelle, une toile d'araignée de 1 kg pourrait stopper un véhicule de 300 kg, soit une grosse moto lancée à 100 km/h. La ténacité des fibres de nanotubes approche 600 J/g. Ceci signifie qu'une toile de 1 kg en fibre de nanotubes pourrait stopper un véhicule de 1 500 kg, soit une automobile lancée à 100 km/h.

Conclusion

Depuis leur découverte en 1991, les nanotubes de carbone suscitent un grand engouement dans la communauté scientifique et il est bien possible que des applications voient le jour avant 2010. L'augmentation de leur production associée à la baisse de leur prix va permettre de pousser les recherches et de valider des applications sur des matériaux de dimensions satisfaisantes pour évaluer leur réel potentiel. Parmi les nombreuses applications envisagées, il est probable que la mise sous forme de fibres soit une voie idéale car elle permet d'orienter de façon simple les nanotubes sur des échelles macroscopiques. Cela permet d'envisager la réalisation de textiles, de composites et de câbles présentant des performances ou des propriétés qui ne sont pas rencontrées actuellement dans les matériaux habituels. Cependant, il est aussi clair que des travaux de recherche importants doivent être poursuivis pour améliorer les traitements des fibres et éventuellement modifier les propriétés de surface des nanotubes par des fonctionnalisations covalentes ou non. Il s'agira de progresser en menant des travaux pluridisciplinaires associant chimistes, physiciens, mécaniciens et

ingénieurs des procédés pour véritablement explorer plus avant le potentiel des fibres de nanotubes de carbone.

Références

- [1] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, **1998**.
- [2] Baughman R.H., Zakhidov A.Z., de Heer W.A., *Science*, **2002**, 297, p. 787.
- [3] Baughman R.H., Cui C., Zakhidov A.A., Iqbal Z., Barisci J.N., Spinks G.M., Wallace G.G., Mazzoldi A., De Rossi D., Rinzler A.G., Jaschinski O., Roth S., Kertesz M., *Science*, **1999**, 284, p. 1340.
- [4] Vigolo B., Pénicaud A., Coulon C., Sauder C., Pailler R., Journet C., Bernier P., Poulin P., *Science*, **2000**, 290, p. 1331.
- [5] Dalton A.B., Collins S., Muñoz E., Razal J.M., Ebron V.H., Ferraris J.P., Coleman J.N., Kim B.G., Baughman R.H., *Nature*, **2003**, 423, p. 703.
- [6] Badaire S., Poulin P., Maugey M., Zakri C., *Langmuir*, **2004**, 20, p. 10367.
- [7] Launois P., Marucci A., Vigolo B., Bernier P., Derré A., Poulin P., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2001**, 1, p. 125.
- [8] Vigolo B., Poulin P., Lucas M., Launois P., Bernier P., *App. Phys. Lett.*, **2002**, 81, p. 1210.
- [9] Anglaret E., Righi A., Saujavol J.L., Bernier P., Vigolo B., Poulin P., *Phys. Rev. B*, **2002**, 65, p. 165426.
- [10] Liu T., Kumar S., *Nanoletters*, **2003**, 3, p. 647.
- [11] Wang J., Deo R., Poulin P., Maugey M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 14706.



Philippe Poulin

est chargé de recherche CNRS au Centre de Recherche Paul Pascal*.

Il a reçu le **prix 2003 de la division Chimie physique**, division commune à la SFC et à la SFP (voir *L'Act. Chim.*, **2004**, 273, p. 67).

* Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS-UPR 8641, Avenue Schweitzer, 33600 Pessac.
Courriel : poulin@crpp-bordeaux.cnrs.fr

Quatre premiers lauréats pour le Prix La Recherche

Lancé en janvier 2004, le prix du magazine *La Recherche* est d'ores et déjà un succès car il a attiré pour sa première édition 487 candidats, 56 équipes, 28 nationalités sur les 5 continents... Il récompense des travaux de recherche fondamentale ou appliquée, pluridisciplinaires et francophones.

Sont ainsi invités à concourir les chercheurs francophones ou collaborant avec une institution francophone, quelle que soit la nature de cette structure (publique ou privée, académique, etc.) et la nationalité de chaque membre de l'équipe. Par cette initiative, *La Recherche*, qui depuis plus de 30 ans travaille à rendre accessible au plus grand nombre les travaux de recherche publiés à travers la planète, a voulu jouer pleinement son rôle de journal de référence.

Le *Prix La Recherche* est constitué de « mentions » dotées de 10 000 euros chacune par les partenaires officiels.

La proclamation du palmarès et la remise des prix 2004 ont eu lieu le 4 décembre dernier à la Bibliothèque nationale de France.

Pour la 1^{ère} édition du concours, quatre mentions ont été définies :

- Alain Olivier (Département de phytologie de l'université de Laval, Québec) a reçu la mention « Environnement », récompensée par Veolia Environnement, pour « L'agroforesterie des zones tropicales : la recherche d'alternatives à la culture itinérante sur brûlis et l'étude des contraintes à l'adoption de l'agroforesterie ». Le but de cette dernière est de « marier l'agriculture aux arbres. »

- L'équipe emmenée par Jérôme Wenger, composée de jeunes chercheurs issus du Laboratoire de photonique quantique et moléculaire de Cachan, du Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'optique d'Orsay et du service théorie de l'information de l'École polytechnique de Bruxelles, a reçu la mention « Mobilité », récompensée par Bouygues Télécom, pour « Nouveaux systèmes

expérimentaux pour la cryptographie quantique : l'incertitude au service de la confidentialité. »

- L'équipe de Francis Eustache de l'unité mixte de Caen Inserm/CNRS a reçu la mention « Santé humaine », récompensée par Sanofi-Aventis, pour « Neuropsychologie et neuroanatomie fonctionnelle de la mémoire humaine ». Comment appréhender la mémoire et ses troubles dans la maladie d'Alzheimer et dans d'autres démences ? En utilisant une méthode contraignante, mais fructueuse : corrélés les troubles avec l'imagerie cérébrale (TEP et IRM fonctionnelle). Grâce à cette technique, l'équipe de Francis Eustache a relié précisément les troubles de la mémoire épisodique à une petite région située à l'entrée de l'hippocampe.

- Enfin, l'équipe emmenée par

Philippe Poulin, formée de chercheurs du Centre Paul Pascal de Bordeaux et du Laboratoire de physique du solide d'Orsay (Stéphane Badaire, Alain Derré, Pascale Launois, Maryse Maugey, Vincent Pichot, Brigitte Vigolo et Cécile Zakri), a reçu la



mention « Prix du ministère », récompensée par le Ministre délégué à la recherche, pour

« Fibres de nanotubes de carbone : musclées, intelligentes et sensibles ». Pour en savoir plus, lire l'article publié ci-dessus.

• Pour plus de précisions sur les travaux des lauréats, voir *La Recherche*, décembre **2004**, 381, p. 42.

Physico-chimie des tamis moléculaires hydratés : étude combinée expérience/théorie

Compréhension et prévisions des mécanismes d'hydratation des aluminophosphates

Guillaume Poulet, Philippe Sautet et Alain Tuel

Résumé Les aluminophosphates microporeux $\text{AlPO}_4\text{-}n$ possèdent un large potentiel d'applications en tant que catalyseurs et adsorbants et présentent une affinité très particulière avec l'eau. L'hydratation de ces composés à structure zéolithique provoque généralement une modification réversible de leur structure qui peut entraîner une modification de leurs propriétés. Ici, l'utilisation conjointe de résultats expérimentaux (RMN de l'aluminium et du phosphore, diffraction des rayons X, analyse thermique, spectroscopie infrarouge) et de calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) amène une meilleure compréhension des interactions entre molécules d'eau et aluminophosphates. L'étude d'un solide modèle ($\text{AlPO}_4\text{-}34$) de structure CHA apporte des informations sur le comportement de l'eau dans les pores. Elle permet également de présenter les mécanismes d'hydratation et de déshydratation et de proposer une phase partiellement hydratée, en accord avec des résultats expérimentaux. Ensuite, une étude expérimentale détaillée est complétée par une approche théorique statique et dynamique pour apporter des précisions sur la phase hydratée de l' $\text{AlPO}_4\text{-}18$.

Mots-clés Aluminophosphates, catalyseurs, hydratation, diffraction RX, RMN du solide, chimie théorique, dynamique moléculaire, DFT.

Abstract Physical chemistry of hydrated molecular sieves: combined study of theoretical and experimental approaches. Understanding and outlooks of hydration mechanism of aluminophosphates

Microporous aluminophosphates $\text{AlPO}_4\text{-}n$ have drawn considerable attention due to their potential to act as heterogeneous catalysts and molecular sieves. Hydration of these compounds usually modifies the coordination of framework aluminium species and causes a reversible structure deformation. Here, a combined use of experimental tools and of a theoretical approach based on the density functional theory (DFT) contributes to a better knowledge of the interactions between water molecule and $\text{AlPO}_4\text{-}n$ frameworks. Information on the behaviour of water in the pores has been obtained from the study of a model compound, $\text{AlPO}_4\text{-}34$. A dehydration/rehydration mechanism has been proposed as well as a partially hydrated phase, in agreement with solid-state NMR and X-ray diffraction results. Then, a complete experimental study (infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis, NMR) has been supplemented by static or dynamic theoretical approaches to get information on the calcined rehydrated $\text{AlPO}_4\text{-}18$ phase.

Keywords Aluminophosphates, catalysts, hydration, X-ray diffraction, solid-state NMR, theoretical chemistry, molecular dynamic, DFT.

La catalyse a pour objectif d'accélérer un processus chimique thermodynamiquement possible en scindant l'étape lente en plusieurs étapes de constante de vitesse beaucoup plus grande. La *figure 1* illustre la modification du profil réactionnel, donc du mécanisme, lors de l'ajout d'un catalyseur. Malgré une étape d'adsorption sur le catalyseur, l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement déterminante baisse significativement, augmentant ainsi la valeur de la constante de vitesse (loi d'Arrhenius). Cependant, l'augmentation du nombre d'étapes rend les phénomènes mis en jeu à l'échelle moléculaire plus complexes, et le choix d'un catalyseur, sa synthèse et ses conditions d'utilisation sont soumis à des contraintes fortes pour permettre un réel gain cinétique ou une amélioration significative des conditions expérimentales [1].

Dans le domaine de la catalyse hétérogène où le catalyseur est dans une phase différente (souvent solide) de celle des réactifs (liquide ou gazeux), un obstacle à la compréhension de l'action catalytique est la connaissance très incomplète de la structure même du catalyseur dans les conditions de la réaction.

Ainsi, la grande famille des zéolithes (voir *encadré 1* pour les aspects de structure), aujourd'hui premiers catalyseurs en termes de consommation annuelle (1,6 millions de tonnes pour l'année 1998), ont fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques sur la nature du site catalytique et la compréhension des différentes étapes lors du mécanisme de la réaction catalysée [2]. Il a été mis en évidence dès 1920 que ces matériaux étaient capables d'absorber des vapeurs organiques et qu'ils pouvaient

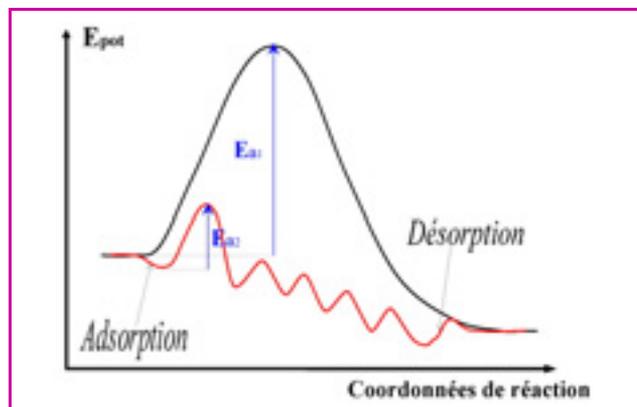


Figure 1 - Exemple d'évolution en 2D des profils d'énergie d'une réaction non catalysée (en noir) et catalysée (en rouge).

fonctionner comme de véritable tamis pour les molécules, d'où leur nom générique de tamis moléculaire. Vers 1930, R.M. Barrer et son équipe ont réalisé une étude systématique des zéolithes naturelles et ont préparé pour la première

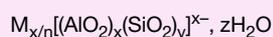
fois des zéolithes synthétiques. Depuis lors, toutes les grandes compagnies chimiques et pétrolières développent des activités liées à l'utilisation des zéolithes et déposent encore de nombreux brevets sur la préparation et les applications des différents matériaux appartenant à cette famille. En effet, leur porosité, leur capacité d'échange cationique, leurs propriétés d'absorbants sélectifs et leurs propriétés chimiques font que les matériaux zéolithiques microporeux sont couramment utilisés pour la détergence, le stockage d'éléments radioactifs (encapsulation) et de produits chimiques réactifs, le séchage de fluides, l'adoucissement des eaux, la séparation d'hydrocarbures et bien sûr la catalyse hétérogène, tant pour des réactions acido-basiques qu'oxydoréductrices (notamment le craquage catalytique ou la conversion du méthanol en essence légère) [3].

En 1982, les chercheurs de Union Carbide Corporation (UCC) ont annoncé la découverte d'une nouvelle classe de matériaux cristallins microporeux sans silicium, nommés aluminophosphates ou $\text{AlPO}_4\text{-n}$ [4]. Ces nouveaux tamis moléculaires, construits par l'enchaînement de tétraèdres AlO_4 et PO_4 (pour une stœchiométrie AlPO_4 assurant l'électronéutralité du réseau) ont des structures et des propriétés très proches de celles des zéolithes. En effet,

Encadré 1

Les zéolithes : structure

Le terme zéolithe est dérivé des deux mots grecs zéo (je bous) et lithos (pierre). En effet pendant un chauffage rapide, certains minéraux comme la stilbite semblent fondre et bouillir en même temps, en dégageant une énorme quantité de vapeur d'eau. Les zéolithes constituent une famille d'aluminosilicates dont la charpente tridimensionnelle résulte de l'enchaînement de tétraèdres TO_4 , chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. La lettre « T », au centre du tétraèdre, représente généralement les éléments silicium et aluminium. L'introduction d'aluminium (au degré d'oxydation formel + III) à la place d'un atome de silicium (+ IV) dans la charpente induit un défaut de charge qui est compensé par des cations. Les zéolithes sont ainsi des aluminosilicates hydratés de composition :



où M^{n+} est un cation métallique échangeable. La charpente d'aluminosilicate délimite un espace vacant qui est organisé en un réseau complexe de pores, cages et cavités. Les molécules d'eau et les cations compensateurs de charge occupent normalement ce réseau poreux et peuvent être remplacés par d'autres cations ou molécules de taille inférieure à la dimension des pores. La

charpente de quelques zéolithes utilisées industriellement est reproduite sur la figure A. Pour chaque topologie, les micropores ont une structure et une géométrie particulières. Ils peuvent être mono-, bi- ou tridimensionnels, composés de canaux droits, en zigzag ou même formés par des cages avec des fenêtres communes. Chaque topologie est décrite par un code de trois lettres, défini par la commission « Structure » de l'IZA (International Zeolite Association). Ce code reprend généralement les trois premières lettres du minéral lorsque la zéolithe existe à l'état naturel. Par exemple, **FAU** caractérise les solides dont la structure est celle de la faujasite, **FER** celle de la ferrierite, **GME** celle de la gmelinite...

Les années 1950 ont vu se développer la synthèse des zéolithes dans des conditions douces ($T = 100\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$, pression autogène). L'utilisation de mélanges réactionnels du type $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ a permis l'obtention d'une grande variété de zéolithes synthétiques. L'introduction de molécules organiques (amines, ammoniums quaternaires, ou plus récemment éthercouronnes ou complexes organométalliques) permet de structurer la forme des pores (agent structurant ou effet template), d'augmenter le rapport Si/Al et la stabilité thermique de ces composés.

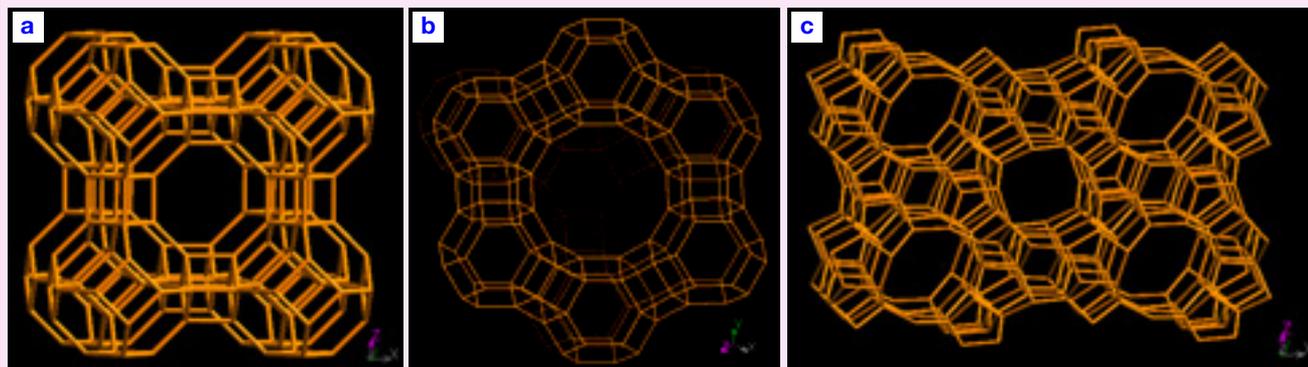


Figure A - Charpentes zéolithiques caractéristiques.
a : zéolithe A (LTA) ; b : zéolithe Y (FAU) ; c : ZSM-5 (MFI).

AlPO_4 et SiO_2 sont isoélectroniques, la moyenne des rayons ions de Al^{3+} et P^{5+} est voisine de la valeur du rayon ionique de Si^{4+} et les phases AlPO_4 naturelles sont proches des structures zéolithiques. Initialement, les aluminophosphates synthétiques devaient permettre de développer de nouveaux catalyseurs multifonctionnels. Ainsi, la substitution partielle du phosphore par du silicium dans le réseau AlPO_4 pour créer des sites acides a été proposée dès 1984, donnant naissance aux SAPO. Ces nouveaux matériaux ont précédé de peu les MeAPO dans lesquels toute une gamme d'éléments métalliques di- ou trivalent substitue une partie de l'aluminium du réseau. Ceci a enfin ouvert la voie à des composés contenant les deux types d'éléments : les MeAPSO. Ainsi, tant les réactions acido-basiques que celles oxydoréductrices pouvaient être catalysées par ces aluminophosphates substitués. La présence de tétraèdres PO_4 et AlO_4 dans la structure crée une flexibilité de la charpente plus importante que pour les zéolithes, ce qui conduit à une gamme de porosité plus étendue et facilite la substitution d'hétéroéléments dans le réseau. En revanche, cette flexibilité rend les aluminophosphates beaucoup plus

sensibles au milieu extérieur, notamment à la présence de vapeur d'eau.

Problématique

Dès le début des années 1980, la résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide a permis de montrer que l'environnement local de certains atomes d'aluminium de la structure se modifie, souvent de manière réversible, lorsque l'aluminophosphate est en contact avec de la vapeur d'eau. Cette technique spectroscopique permet en effet de visualiser très nettement le changement de coordination d'un atome d'aluminium depuis un environnement tétraédrique (déshydraté) vers un environnement octaédrique (complètement hydraté avec deux molécules d'eau) (voir encadré 2). Les molécules d'eau du réseau peuvent alors être scindées en deux groupes : les molécules d'eau libres dans les canaux, reliées à la structure par de simples liaisons hydrogène et les molécules d'eau liées par une liaison faible à certains atomes d'aluminium du réseau. Les conséquences de l'hydratation sont variables suivant la nature du réseau et

Encadré 2

Apports expérimentaux sur les aluminophosphates hydratés

La résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide

Cette technique renseigne sur l'environnement local des atomes ayant un spin nucléaire non nul tel que ^{27}Al , ^{31}P ou ^1H . A l'état solide, l'anisotropie de déplacement chimique et l'existence d'interactions dipolaires ou quadripolaires conduisent à l'élargissement des signaux. Différentes méthodes spécifiques ont été développées afin d'annuler ou de diminuer ces interactions [6] :

- *Rotation à l'angle magique (MAS)*

Un moyen de supprimer l'anisotropie et une partie des couplages dipolaires est de faire tourner l'échantillon sur lui-même à une fréquence élevée (de 5 à 35 kHz) suivant un axe faisant un angle de $54,44^\circ$ (appelé pour cette raison angle « magique ») avec la direction du champ magnétique statique B_0 . Cette technique permet de distinguer les trois types d'environnement des atomes d'aluminium selon leur déplacement chimique δ : octaédrique ($-45 < \delta < -12$ ppm), pentaédrique ($\delta \approx 15$ ppm) ou tétraédrique ($\delta \approx 40$ ppm). Elle nous renseigne aussi sur le nombre d'atomes de phosphore non équivalents, ainsi que sur la nature et le nombre d'atomes d'aluminium entourés par 0, 1 ou 2 molécules d'eau.

- *RMN bidimensionnelle multiquanta avec rotation à l'angle magique (2D-5Q MAS)*

Cette technique bidimensionnelle corrèle un spectre à 5 quanta avec un spectre à 1 quantum. Dans une des dimensions (dimension isotrope), l'élargissement des raies dû aux effets quadripolaires est minimisé et la résolution est bien supérieure à celle d'un spectre obtenu par une technique classique. On peut alors avoir accès à des paramètres comme le nombre de sites, leur coordination... qui étaient masqués par l'élargissement des signaux.

- *Polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (CP/MAS)*

Cette séquence consiste à transférer la polarisation d'un noyau abondant sur un autre noyau et mettre ainsi en évidence les interactions entre ces deux noyaux, interactions corrélées avec la distance qui les sépare. Nous pouvons alors extraire des spectres obtenus par cette technique, avec en premier lieu une information sur la proximité spatiale des atomes de phosphore et d'aluminium. Dans notre cas, cette proximité nous permet de proposer une connectivité entre les atomes de phosphore et les différents types d'atomes d'aluminium.

La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique qui analyse l'organisation de la matière à grande distance. Elle consiste à mesurer

les angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et à celles du rayonnement incident par la loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$, où λ est la longueur d'onde de la source de rayons X (par exemple : $\lambda = 1,54184 \cdot 10^{-10}$ m pour la raie K_{α} du cuivre), n l'ordre de la diffraction, θ l'angle de diffraction et d_{hkl} la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl) . La méthode des poudres [13] a été employée pour cette analyse. Les diffractogrammes ainsi enregistrés permettent d'obtenir des informations comme le taux de cristallinité (finesse et intensité des raies), la nature qualitative et quantitative d'un mélange éventuel de structures, la détermination des paramètres de maille à partir de l'indexation des raies et dans certains cas de spectres particulièrement bien définis, la résolution complète de la structure par méthode de Rietveld [14]. Cette dernière méthode affine le profil total du spectre et compare un profil théorique à un profil expérimental en simulant un spectre de diffraction des rayons X à partir d'une maille donnée. La symétrie, les paramètres de maille et une proposition initiale raisonnable de l'agencement des différents atomes sont néanmoins nécessaires pour débiter la résolution. D'autre part, des contraintes sont imposées sur les distances, les angles ou les paramètres de maille au cours du calcul. La méthode ajuste toutes les positions atomiques ainsi que les paramètres de maille. L'ensemble des écarts par rapport à la maille idéale et des erreurs de calculs inhérents à la méthode sont pris en compte par l'introduction d'un facteur de température ou facteur de Debye-Waller.

L'analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie différentielle permet d'étudier les transformations des matériaux et les transferts de masse associés à une libération ou une absorption d'énergie. Elle mesure le gain ou la perte en poids d'un solide en fonction de la température. Cette analyse est couplée à une analyse thermique différentielle (ATD). L'ATD est destinée à l'étude des procédés physico-chimiques qui impliquent un échange de chaleur relativement peu important à une température donnée (les transformations allotropiques, les changements d'état, les réactions de décomposition et de déshydratation). L'ATG/ATD est ici utilisée pour étudier la stabilité thermique de la charpente et la désorption des molécules d'eau contenues dans un aluminophosphate hydraté. Elle permet donc de calculer, par variation de masse au cours de la montée en température, le nombre de molécules d'eau par maille d'aluminophosphate.

Encadré 3**Une approche théorique : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

Cette méthode propose une résolution numérique de l'équation de Schrödinger, décrivant le comportement quantique des électrons dans un système moléculaire ou solide [15]. Comme son nom l'indique, le calcul de la structure électronique repose sur le théorème dû à Hohenberg et Kohn [16] qui ont démontré que toutes les propriétés d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminées par sa densité électronique $\rho(r)$. Formellement, l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, fonctionnelle qui demeure inconnue du fait de l'impossibilité de résoudre exactement un problème à plusieurs électrons. Afin de construire une fonctionnelle approchée, il est à nouveau nécessaire de réaliser des approximations plus ou moins élaborées (pour évaluer le terme d'échange-corrélation à partir de la densité). L'utilisation de cette méthode a bénéficié d'une double avancée méthodologique récente :

- d'une part, la théorie de la fonctionnelle de la densité permet maintenant un traitement moyen efficace des effets de corrélation électronique ;
- d'autre part, des algorithmes performants, basés sur un développement de la fonction d'onde en ondes planes et sur l'emploi de potentiels effectifs (ou pseudopotentiels) pour décrire les électrons de cœur des atomes.

Le code de calcul employé pour cette étude suit un algorithme de convergence décrit dans la figure C [17]. Il permet ainsi de proposer une structure optimisée et une énergie associée dans une approche de relaxation vers un minimum « statique », c'est-à-dire à 0 K. Mais l'étude du comportement de l'eau dans les aluminophosphates nécessite de réaliser des simulations à température donnée pour refléter les conditions expérimentales de synthèse et d'analyse. Nous mettons ainsi en œuvre des dynamiques moléculaires où la résolution des équations du

mouvement ($m\vec{a}_i = \sum_j \vec{F}_i^{ext}$) permet de décrire la trajectoire des ions dans le système sur une durée de quelques picosecondes avec un pas de temps de $0,5 \cdot 10^{-15}$ s. Les grandeurs telles que l'énergie, les distances entre atomes apparaîtront comme des valeurs moyennes sur le temps de simulation.

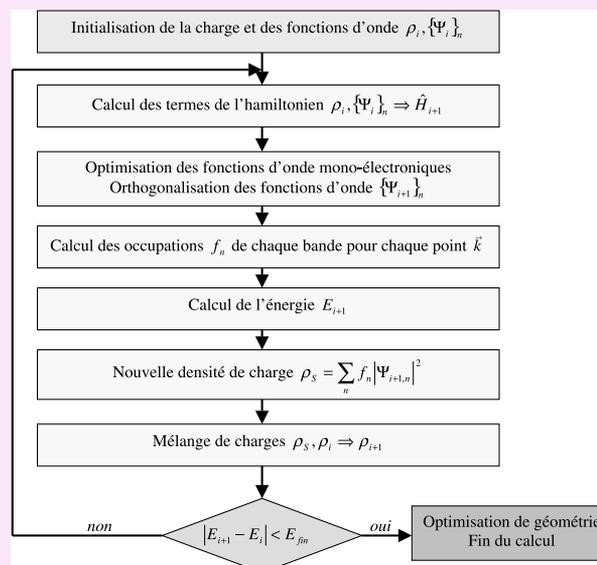


Figure C - Calcul de l'énergie électronique fondamentale dans le code VASP (« Vienna ab initio simulation package »).

s'étendent de la simple physisorption sans modification significative à la destruction du réseau par dissolution, entraînant presque toujours une baisse sensible de l'activité catalytique du matériau. De plus, comme la RMN n'apporte qu'une information locale, elle est souvent couplée à la diffraction des rayons X qui donne une information complémentaire à longue distance sur le cristal (voir encadré 2). En dehors de quelques cas particuliers, le désordre et la diffusion des molécules d'eau dans le réseau AlPO_4 rendent impossible la détermination complète de la structure hydratée par diffraction des rayons X. L'ampleur des modifications lors de l'hydratation est donc inconnue et imprévisible.

Pour pouvoir accéder à un plus grand nombre d'applications des aluminophosphates (dans les domaines de la pharmacologie ou de l'agroalimentaire où la température est souvent inférieure à 100°C), il faut être capable de prévoir la déformation de la structure quand cette dernière est en forte interaction avec l'eau. La compréhension des phénomènes d'hydratation est donc essentielle. C'est dans cette logique que s'insère cette recherche, réalisée dans le cadre d'une thèse de doctorat. Une connaissance plus globale de ces phénomènes et un accès aux structures hydratées ne peuvent se concevoir qu'en combinant des techniques expérimentales et des techniques théoriques. La RMN et la diffraction des rayons X ainsi que l'infrarouge et l'analyse thermogravimétrique doivent être couplées ici à une approche théorique. Les récents développements méthodologiques et techniques permettent en effet de réaliser des calculs *ab initio* périodiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (voir encadré 3) pour décrire des systèmes présentant un nombre important d'atomes par maille

élémentaire du cristal. La compréhension des interactions présentes lors de l'hydratation des aluminophosphates ainsi que l'accès à de nouvelles structures sont les deux aspects que nous allons illustrer dans cet article [5].

Mécanisme d'hydratation : quelques réponses

Parmi les mailles et structures cristallines complexes associées le plus souvent aux aluminophosphates, l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$, isostructural de la zéolithe chabasite, se distingue par sa simplicité toute relative (36 atomes par maille élémentaire) et aussi par la richesse des informations expérimentales sur sa structure [6]. Les différentes phases de ce composé (hydratée et déshydratée) étant connues, cela nous a permis de valider l'approche théorique choisie, avant d'aborder des systèmes plus complexes. Voyons tout d'abord quelles sont les données expérimentales dont on dispose sur les différentes structures de ce composé et qui vont nous servir pour développer les outils théoriques.

Éléments expérimentaux

La structure de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ déshydraté a pu être résolue à partir du diffractogramme des rayons X sur poudre. La topologie du réseau, qui est identique à celle de la zéolithe chabasite (**CHA**), est représentée sur la figure 2a. La taille des canaux et la porosité tridimensionnelle justifient les applications de ces matériaux en tant qu'absorbant et catalyseur pour des molécules comme le phénol, le méthanol, l'éthène, le propène ou le butène, autant de molécules qui interviennent dans le processus de conversion

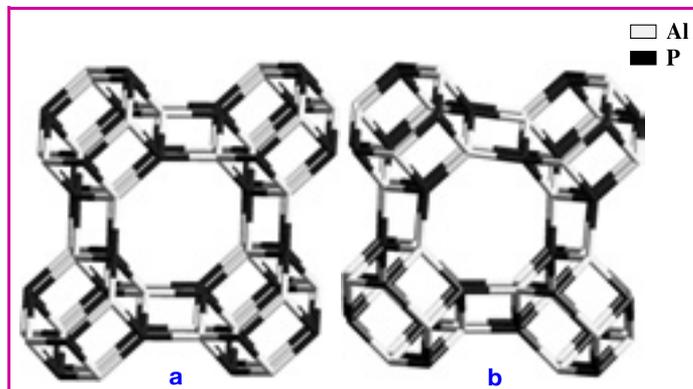


Figure 2 - Vues de la topologie du réseau de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ calciné (déshydraté) (a) et de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ (b) (les atomes d'oxygène sont omis, les tétraèdres d'aluminium sont en gris clair et les tétraèdres de phosphore sont en noir).

Ces structures contiennent des canaux elliptiques à 8 tétraèdres ($6,8 \times 6,2 \text{ \AA}$) selon les axes (100), (010) et (001) et des canaux circulaires à 6 tétraèdres ($5,3 \text{ \AA}$) selon les axes (111), (-111) et (-1-11). Ces derniers ont une orientation alternée pour l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$.

du méthanol en essence légère (procédé MTG : methanol-to-gasoline) et oléfine (procédé MTO : methanol-to-olefins).

La phase hydratée est obtenue en plaçant l'échantillon déshydraté (préalablement calciné à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air) sous air humide pendant quelques heures. Trois phases ont pu être observées, tant avec la diffraction des rayons X qu'avec l'analyse thermogravimétrique (figure 3) : une phase complètement hydratée (B), une phase partiellement hydratée (A) et enfin la phase déshydratée (C). Cas très rare pour les aluminophosphates, le diffractogramme de la phase B complètement hydratée est suffisamment bien résolu pour que la structure puisse être obtenue par la méthode de Rietveld (voir encadré 2). Cette méthode permet de positionner les atomes de réseau (Al, P, $\text{O}_{\text{réseau}}$), mais aussi les atomes d'oxygène des molécules d'eau liées

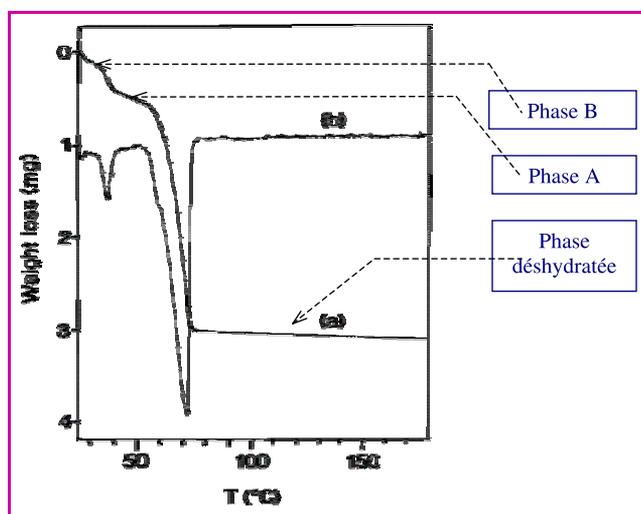


Figure 3 - Analyse ATG (a) et ATD (b) de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ calciné réhydraté.

La montée en température fait apparaître trois domaines :
 - $T < 35 \text{ }^\circ\text{C}$: la phase basse température notée phase B est prédominante avec une stoechiométrie de 12 molécules d'eau par maille ;
 - $35 < T < 60 \text{ }^\circ\text{C}$: il y a départ d'une molécule d'eau et la phase A (haute température) est formée. Après le départ d'une molécule d'eau, elle ne contient que 11 molécules d'eau par maille.
 - $T > 60 \text{ }^\circ\text{C}$: c'est le domaine de la phase déshydratée.

($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liée}}$) et libres ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{libre}}$). Par contre, il n'est pas possible de placer les atomes d'hydrogène, leur masse étant trop faible pour être « visible » par cette technique. D'autre part, la phase A intermédiaire n'est pas connue à cause de son faible domaine de stabilité et de sa grande sensibilité aux conditions d'adsorption/désorption.

La RMN à l'état solide apporte de nombreuses informations sur la structure de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ hydraté. Le spectre du phosphore 31, obtenu en rotation à l'angle magique (^{31}P MAS), confirme la baisse de symétrie lors de l'hydratation, déjà observée par diffraction des rayons X (multiplication des raies). L'application de séquences de RMN bidimensionnelle (^{27}Al 2D-5Q MAS) montre que parmi les 12 molécules d'eau que contient la maille hydratée, 6 sont liées aux atomes d'aluminium (2 atomes d'aluminium sont en environnement octaédrique et 2 en environnement pentaédrique), les 6 autres étant libres dans les canaux. La possibilité de positionner les atomes d'oxygène des molécules d'eau laisse supposer l'existence d'un cluster d'eau au sein de la porosité de la structure. Pourtant, malgré ces nombreuses informations, plusieurs questions subsistent : comment expliquer le processus de déshydratation et quelle est la nature de la phase A partiellement hydratée ? Quelle est la nature des interactions entre le réseau de l'aluminophosphate et l'eau ? Quel est le mécanisme d'hydratation ?

La phase déshydratée : validation de l'approche théorique

Les codes de calcul ainsi que la méthode employée ont été testés et validés sur la structure connue la plus simple qui est celle de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ déshydraté. La figure 4 présente une comparaison entre le diffractogramme de rayons X calculé à partir de la maille optimisée et le diffractogramme expérimental. La seule différence significative est un faible décalage vers les grands angles provoqué par une surestimation des distances atomiques et par conséquent du volume de la maille élémentaire (bien connue avec les méthodes de

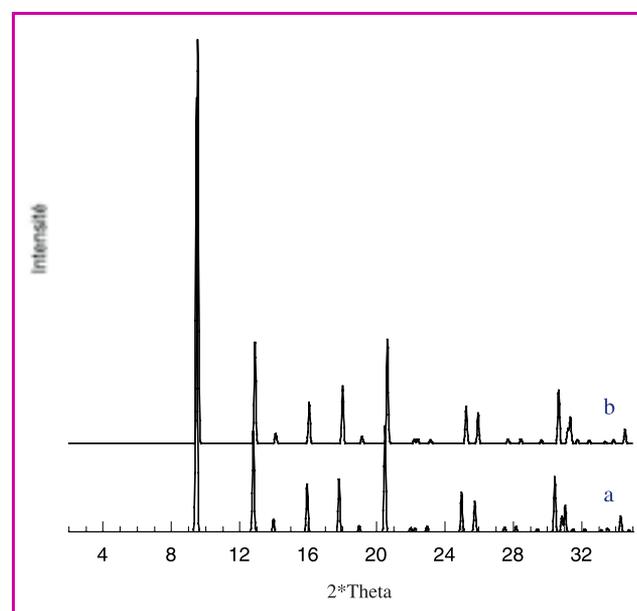


Figure 4 - Simulation des diffractogrammes de poudre de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ déshydraté.

a : structure expérimentale obtenue par méthode de résolution de Rietveld.
 b : structure optimisée par une approche DFT (voir encadré 3).

calculs utilisées). Malgré ce décalage, les deux diffractogrammes montrent un excellent accord. Nous pouvons en déduire que, dans le cadre d'une structure déshydratée ne présentant que des liaisons covalentes fortes de type Al-O_{réseau} et P-O_{réseau}, l'approche théorique par relaxation de géométrie sans effet de température (statique) est excellente pour décrire ces matériaux.

La phase complètement hydratée : polymorphisme et hydratation

La position des atomes d'hydrogène des molécules d'eau n'étant pas déterminée à partir du diffractogramme de rayons X, plusieurs structures initiales, différant essentiellement par l'orientation des 12 molécules d'eau, peuvent être considérées. Après une relaxation de géométrie, un polymorphisme est constaté : plusieurs structures possèdent un cluster d'eau différent dans les canaux, mais une énergie électronique totale similaire (de l'ordre du kJ.mol⁻¹). Certaines distances, et tout particulièrement celles des liaisons faibles dont nous avons une estimation expérimentale (les liaisons Al-OH₂liée), sont très mal reproduites, avec une erreur maximale de 13 %. L'approche théorique est cependant en accord avec la répartition expérimentale entre les deux types de molécules d'eau, libres ou liées. Une amélioration significative peut être apportée en considérant une dynamique moléculaire, c'est-à-dire une température non nulle fournissant une énergie cinétique aux atomes. La moyenne sur le temps d'une simulation de 5 ps permet d'abaisser l'erreur maximale du calcul par rapport à l'expérience à 2 %. Ainsi, les liaisons faibles de type Al-O_{liée} et les liaisons hydrogène peuvent être optimisées dans une approche dynamique de simulation à température finie alors que l'approche de relaxation à température « nulle » s'avère insuffisante. La figure 5 présente la phase B complètement hydratée issue de la dynamique moléculaire. Parmi les 12 molécules d'eau, une se distingue particulièrement (O₄₁

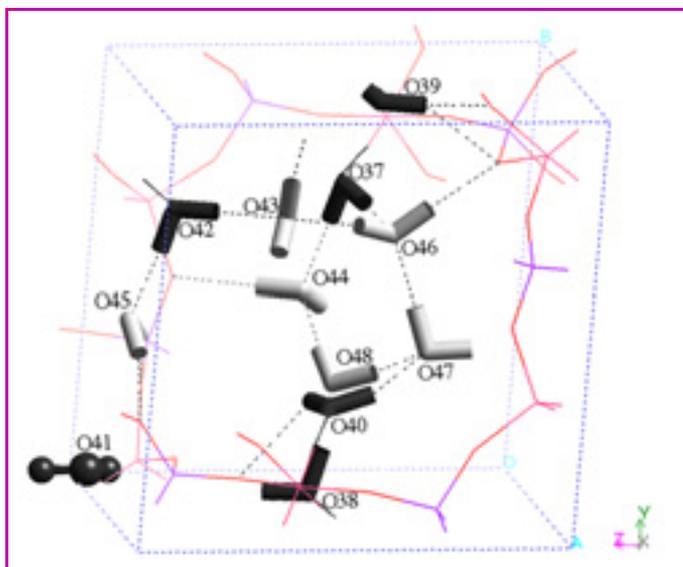


Figure 5 - Maille élémentaire de l'AlPO₄-34 complètement hydratée et réseau des liaisons hydrogène.

En gris foncé : les 6 molécules d'eau liées ; en gris clair : les 6 molécules d'eau libres.

La molécule d'eau particulière n° 41 est représentée en « ball-and-stick » et les liaisons hydrogène sont en pointillé.

sur la figure). Lors de la dynamique moléculaire, cette molécule est soumise à des oscillations de grande amplitude. Le nombre de liaisons hydrogène qu'elle forme avec le reste de la structure est plus faible que pour les autres molécules d'eau (2 au lieu de 3 ou 4), et ces liaisons sont plus longues. Son déplacement, fortement anharmonique autour de l'aluminium, explique la différence importante entre la structure moyenne le long de la dynamique et la géométrie donnée par le minimum d'énergie potentielle. De plus, si nous simulons son départ, l'énergie électronique de la phase A ainsi obtenue est plus stable de 50 kJ.mol⁻¹ par rapport aux autres structures relaxées à 11 molécules d'eau obtenues en retirant une autre molécule d'eau. Tout cet ensemble de résultats nous amène à proposer un mécanisme pour la déshydratation. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, la phase A est obtenue non pas à partir du départ d'une molécule d'eau libre, mais de la molécule liée O₄₁. Ensuite, puisque toutes les autres molécules d'eau sont équivalentes en termes énergétique et géométrique dans l'agrégat remplissant les pores de l'AlPO₄-34, la déshydratation se poursuit en une seule étape.

Une autre piste que peut explorer l'approche théorique en complément des résultats expérimentaux est la recherche de phases intermédiaires lors du processus d'hydratation. Ainsi, lorsque les premières molécules d'eau pénètrent dans les canaux du tamis moléculaire, leurs points d'ancrage vont se situer au niveau des atomes d'aluminium qui peuvent modifier leur environnement. Chaque liaison ainsi formée est de l'ordre de 30 kJ.mol⁻¹. Par contre, l'énergie des sites qualifiés de « libres » est évaluée à près de 80 kJ.mol⁻¹ car un ensemble de liaisons hydrogène s'établit entre cette molécule et les parois de l'AlPO₄ et d'autres molécules d'eau. L'eau préférera alors remplir complètement un pore (12 molécules d'eau par maille) plutôt que se fixer par couches successives dans la porosité et créer des phases intermédiaires lors de l'hydratation. Ainsi, le mécanisme d'hydratation se déroule en une seule étape grâce à l'effet coopératif de la formation du cluster.

Une dernière remarque peut être faite concernant la variation du volume de la maille lors de l'hydratation. En effet, les résultats expérimentaux comme théoriques montrent que la maille se contracte lors de l'adsorption d'eau. Il peut en effet paraître surprenant que, lorsque nous remplissons un matériau avec de l'eau, son volume diminue. Néanmoins, tous les résultats développés dans cette partie montrent que c'est le réseau de liaisons hydrogène, dont l'énergie est estimée à 700 kJ.mol⁻¹, qui structure l'aluminophosphate. Ce réseau crée un ordre à grande distance, se construit autour de sites privilégiés, tout en permettant une mobilité de certaines molécules d'eau. L'eau se trouve donc dans un état physique surfondu, intermédiaire aux états liquide et solide [7].

Application à la recherche de nouvelles structures

Fort de ces nouveaux éléments obtenus sur un aluminophosphate modèle et sur l'organisation de l'eau au sein de ces cristaux microporeux, l'approche combinée expérience/théorie peut être étendue à d'autres composés dont les phases déshydratées et/ou hydratées sont encore inconnues. Illustrons ce point avec l'exemple de l'AlPO₄-18, dont la structure de la phase hydratée n'a pas encore été complètement résolue.

Synthèse et caractérisation de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ hydraté

L' $\text{AlPO}_4\text{-18}$, synthétisé en utilisant de l'hydroxyde de tétraéthylammonium comme agent structurant, a des similitudes de structure et donc de propriétés avec l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ (figure 2b). Cependant, l'alternance de l'orientation des prismes hexagonaux fait qu'un des paramètres de maille est deux fois plus grand que pour l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$. Le nombre d'atomes par maille n'est plus 36 mais 144, ce qui explique la résolution tardive de la structure déshydratée [8]. La synthèse du matériau nécessite de l'eau, une source de phosphore (acide phosphorique), une source d'aluminium (alumine ou pseudoboehmite), ainsi que l'agent structurant en milieu acide. Le gel obtenu est placé en autoclave pour la cristallisation. Le matériau est ensuite lavé, centrifugé puis calciné pour brûler l'agent organique.

Si la spectroscopie infrarouge donne un premier aperçu sur la nature et la cristallinité du matériau, les diffractogrammes de rayons X (figure 6) permettent de vérifier qu'aucune autre phase n'est présente, donc que le matériau déshydraté est pur. D'autre part, la finesse des pics de diffraction et le rapport signal/bruit nous confirment que le solide est bien cristallisé. Le diffractogramme de la structure hydratée présente une multiplication (baisse de symétrie) et un élargissement des pics. Sa complexité justifie la très grande difficulté à procéder à une indexation et encore plus à affiner complètement la structure. Lors de travaux expérimentaux précédents [9-10], cette complication avait été en partie levée en supposant un mélange de structures pour la phase hydratée, et la méthode de Rietveld a pu être menée très partiellement sur la structure qui semblait majoritaire (positionnement des seuls atomes de réseau avec des atomes d'aluminium en environnement tétraédrique exclusivement).

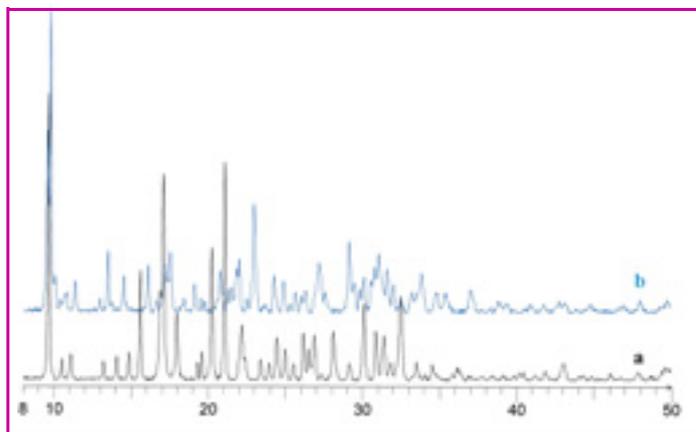


Figure 6 - Diffractogrammes de rayons X expérimentaux de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$.
(a) $\text{AlPO}_4\text{-18}$ issu de synthèse.
(b) $\text{AlPO}_4\text{-18}$ calciné réhydraté.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) sur l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ hydratée présente le profil généralement rencontré lors de la déshydratation des aluminophosphates, à savoir un départ groupé de la totalité des molécules d'eau (pas de molécules de type 41 dans la structure) et une stœchiométrie identique à celle de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ hydraté, soit $\text{AlPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La RMN fournit ici encore beaucoup d'informations sur la phase hydratée. Le spectre 2D-5Q MAS de l'aluminium 27 montre que la structure hydratée ne présente pas d'atomes d'aluminium en environnement pentaédrique (Al_p), mais que le rapport entre les atomes d'aluminium en environnement

tétraédrique (Al_T) et octaédrique (Al_O) est égal à 1. Le spectre RMN MAS du phosphore 31 permet de confirmer la présence d'au moins 6 atomes de phosphore non équivalents. Enfin, le couplage hétéronucléaire $^{27}\text{Al}/^{31}\text{P}$ renseigne sur les connectivités des différents atomes de phosphore présents, c'est-à-dire la nature des liaisons P-O-Al dans la structure (résultats développés dans le manuscrit de thèse).

Cette approche conduit donc à préciser qu'un atome d'aluminium sur deux est octaédrique et que, pour une maille contenant 12 atomes de phosphore et 12 atomes d'aluminium, 12 molécules d'eau sont liées au réseau, les 12 autres étant libres dans les canaux. Une charpente de la structure majoritaire est aussi partiellement connue par affinement Rietveld du diffractogramme de poudre. Après cette approche expérimentale type, nous pouvons donc aborder la deuxième étape complémentaire.

Approche quantique

Ces résultats ont été pris comme base pour l'approche théorique qui doit faire face à trois difficultés. En premier lieu, le volume de la maille place les calculs en limite de capacité des ordinateurs actuels, ne nous permettant pas de mener des approches dynamiques trop longues. En deuxième lieu, le mélange possible de structures pour la phase hydratée rend délicate une comparaison exhaustive entre les diffractogrammes de rayons X expérimentaux et ceux simulés à partir de la maille optimisée. Enfin, la modification de l'environnement d'un atome de la charpente en présence d'eau, à savoir des Al_T , est très coûteuse en termes de taille et de temps de calculs. Pour palier à cette dernière limite, une méthode combinant dynamique moléculaire sous contrainte à température ambiante et relaxation de géométrie permet d'accélérer le changement $\text{Al}_T \rightarrow \text{Al}_O$.

Au cours des calculs, l'acidité intrinsèque de nos composés est mise en évidence. Les échanges de protons présentés sur la figure 7 proposent un mécanisme faisant intervenir des groupements hydroxydes. En fin de relaxation, une structure peut être proposée pour la phase hydratée (figure 8). Le diffractogramme de rayons X calculé à partir de cette structure est en bon accord avec le diffractogramme expérimental. Néanmoins, comme la maille de départ n'indexe pas toutes les raies du diffractogramme, certains pics sont manquants ou leur intensité relative est incorrecte.

Conclusion

Nous avons développé une synergie entre diverses caractérisations expérimentales et une méthode théorique qui permet de comprendre les phénomènes d'hydratation des aluminophosphates et d'accéder à la découverte de nouvelles structures comme l' $\text{AlPO}_4\text{-36}$ déshydraté [11] ou celle de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ développé dans le présent article. Clairement, l'approche théorique seule ne peut pas prévoir les déformations des phases hydratées. Des résultats expérimentaux sont absolument nécessaires pour définir le nombre de molécules d'eau par maille, pour connaître la répartition des atomes d'aluminium selon l'environnement, ainsi que la connectivité du réseau, ou encore les paramètres de maille. Cependant, l'approche théorique apporte des éléments essentiels sur la structure, la dynamique et la stabilité des clusters de molécules d'eau. Les méthodes de calculs développées ici ne peuvent, pour le moment, s'appliquer à des mailles plus importantes, et le coût en temps et en taille de calcul reste important pour les structures exposées dans

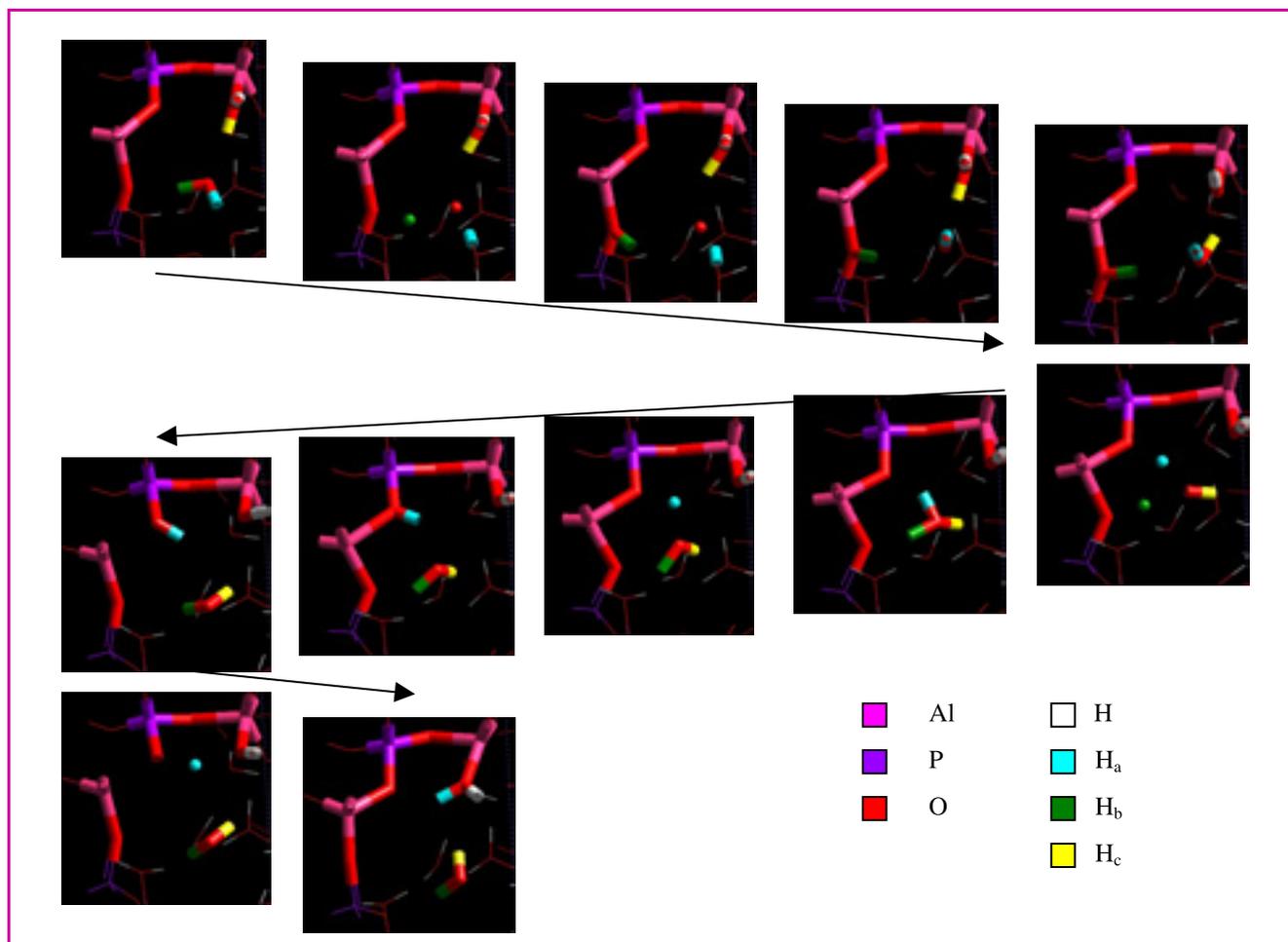


Figure 7 - Échange de proton de l'AlPO₄-18 à 300 K (H_a ↔ H_c).

Cet échange nécessite 300 fs et se décompose en 4 étapes :

- formation d'un groupement hydroxyde OH_a⁻ et d'un site acide grâce à la participation d'un atome d'oxygène de réseau et d'une molécule d'eau libre,
- protonation de l'hydroxyde et formation d'un groupe Al-OH,
- modification du groupement P-OH_a avec création intermédiaire d'un ion hydroxonium,
- nouvelle formation du groupe Al-OH₂ et de la liaison Al-O-P.

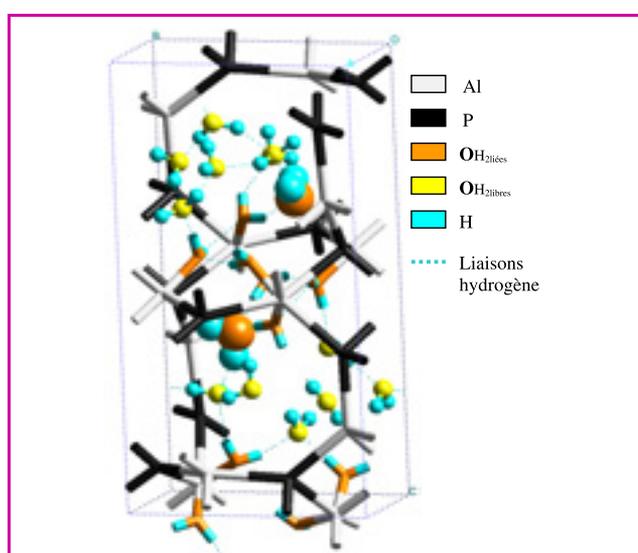


Figure 8 - Maille hydratée de l'AlPO₄-18 : 12 molécules d'eau liées + 12 molécules d'eau libres (deux molécules en « ball-and-stick » présentant des liaisons Al-OH₂liés plus longues).

cet article (la méthode choisie amène en effet un temps et une taille de calcul proportionnels au cube du nombre d'électrons : méthode d'ordre N³). Un développement méthodologique laisse cependant espérer que cette limite pourra être franchie. En effet, il a été montré récemment que les méthodes d'ordre N, toujours basées sur la DFT (le temps et la taille des calculs sont linéaires en fonction du nombre d'électrons), peuvent s'appliquer à ce type de matériaux poreux [12]. Ceci ouvre la voie à des perspectives très prometteuses sur des études *ab initio* de cristaux à structure complexe et sur l'étude des comportements d'aluminophosphates substitués ou de solides microporeux et mésoporeux possédant une impureté ou un site catalytique. Ceci permettra de reproduire leur comportement physico-chimique sur une large gamme de température. Ainsi, le développement des applications de ces catalyseurs tirera profit de la compréhension et de la prévision de la déformation de la structure provoquée par l'adsorption d'eau.

Remerciements

Une partie des calculs a été réalisée grâce aux moyens informatiques de l'IDRIS (projet 609). Guillaume Poulet tient

également à remercier la division Chimie physique, division commune à la Société Française de Chimie et à la Société Française de Physique, pour lui avoir décerné le prix de thèse 2003.

Notes et références

Les résultats proposés dans cet article sont développés dans le manuscrit de thèse : Poulet G., thèse de doctorat (ENS Lyon), 2003.

Le texte intégral est repris à l'adresse suivante :

http://tel.ccsd.cnrs.fr/documents/archives0/00/00/32/16/index_fr.html

- [1] Quoi de neuf en catalyse ?, *L'Act. Chim.*, mai-juin 2002 (et notamment l'article de P. Sautet, p. 73).
- [2] Thomas J.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, p. 3588.
- [3] Jacobs P.A., Zéolites, *Encyclopedia Universalis*, Paris, 1996, 23, p. 984.
- [4] Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, p. 1146.
- [5] Poulet G., Sautet P., Tuel A., *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, p. 8599.
- [6] Tuel A., Caldarelli S., Meden A., McCusker L.B., Baerlocher C., Ristic A., Rajic N., Mali G., Kaucic V., *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, p. 5697.
- [7] Gallo P., Ricci M.A., Rovere M., *J. Chem. Phys.*, 2002, 116, p. 342.
- [8] Simmen A., McCusker L.B., Baerlocher C., Meier W.M., *Zeolites*, 1991, 11, p. 654.
- [9] Simmen A., Thèse de doctorat, Université de Zürich, 1992.
- [10] Meden A., communication personnelle, 2003.
- [11] Poulet G., Bergeret G., Tuel A., Sautet P., *Micropor. Mésopor. Mater.*, 2004, soumis.
- [12] Poulet G., Sautet P., Artacho E., *Phys. Rev. B*, 2003, 68, p. 075118.
- [13] Van Meerssche M., Feneau-Dupont J., *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Ed. Peeters, Leuven, 1984.
- [14] Rietveld H.M., *J. Appl. Cryst.*, 1969, 2, p. 65.
- [15] Rivail J.-L., *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2^e éd., InterÉditions/CNRS Éditions, Paris, 1994.
- [16] Hohenberg P., Kohn W., *Phys. Rev. B*, 1964, 136, p. 864.
- [17] Kresse G., Furthmüller J., *Phys. Rev. B*, 1996, 54, p. 11169 et <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.



G. Poulet

Guillaume Poulet

(auteur correspondant) est professeur agrégé à l'IUT d'Annecy-Le-Vieux dans le département Mesures physiques*.

Il a reçu le **prix de thèse 2003 de la division Chimie physique**, division commune à la SFC et à la SFP (voir *L'Act. Chim.*, 2004, 273, p. 67).



P. Sautet



A. Tuel

Philippe Sautet

est directeur de recherche CNRS et directeur du Laboratoire de chimie de l'ENS-Lyon, UMR 5182.

Alain Tuel

est directeur de recherche CNRS et responsable du groupe « Grands intermédiaires et procédés éco-efficaces » à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, UPR 5401.

* IUT d'Annecy, 9 rue de l'Arc-en-Ciel, BP 240, 74942 Annecy-le-Vieux Cedex.

Tél. : 04 50 09 23 26. Fax : 04 50 09 23 79.

Courriel : guillaume.poulet@univ-savoie.fr



PUBLICATION
RÉGIE PUBLICITAIRE
EDITION
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

Expérience, la différence

www.edif.fr

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles...

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

Éditions D'Ile de France

102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00

e-mail : edition@edif.fr

Régisseur exclusif
de la Revue **l'ACTUALITE CHIMIQUE**

Chimie organique et radiochimie

Étude des interactions chimiques iode-peinture dans un réacteur nucléaire (de type R.E.P.) en situation d'accident grave

Yvan Aujollet

Résumé Lors d'un accident grave, 10 à 12 kg d'iode actif s'échappent du cœur d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée pour subir des réactions radiolytiques et thermiques (Dushman) dans le puisard constitué d'eau provenant du système de refroidissement de l'enceinte de confinement du réacteur. L'iode moléculaire formé, très volatil, est transféré dans la phase gazeuse de l'enceinte et peut réagir avec les sources organiques du réacteur. La principale source est la peinture : par sa masse et sa surface spécifique qui est la plus importante dans le réacteur. Différentes approches ont été nécessaires pour comprendre ce phénomène d'interaction iode-peinture : identifier les différents composants de la peinture, déterminer la structure chimique du polymère présent dans la peinture, synthétiser différents modèles d'un chaînon de polymère, identifier le(s) site(s) de réaction des iodés sur le polymère de la peinture, et étudier la réactivité entre les iodures désorbés et les modèles. L'étude directe de la réactivité du polymère est impossible à réaliser avec finesse, en raison principalement de l'absence d'outils analytiques appropriés. En modélisant les différentes fonctions chimiques du polymère par la synthèse chimique de petits fragments, plusieurs types de réactions que l'on peut qualifier de classiques ont pu être mis en évidence.

Mots-clés iode, amines tertiaires, transfert de charge, microscopie à balayage, modélisation moléculaire.

Abstract **Organic chemistry and radiochemistry: study of chemical interactions between iodine and paint of French nuclear reactor in a severe accident situation**

In Phebus (French in pile facility; PWR scale 1/5000) experiments, performed by the Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, few quantities of organic iodides were registered after interaction between iodine and reactor containment paint. This study concerns all mechanisms of chemical reactions between iodine and the polymer of the paint in order to estimate the organic iodides released from the paint. At first, all the paint components had been identified. Several models of chemical sites of the polymer were synthesized and tested with iodine in different conditions of temperature and radiation. These experiments showed interactions between iodine and secondary or tertiary amines by charge transfer. In few cases, the complex of tertiary amines creates oxidation reactions.

Keywords iodine, tertiary amines, charge transfer, scanning electron microscopy, molecular modelization.

L'étude concerne le devenir de l'iode radioactif émis par le cœur d'un réacteur à eau sous pression (REP) lors d'un accident grave. L'iode 131 est un élément radioactif de période 8,02 jours qui émet des rayonnements gamma et bêta moins (γ , β^-) dont les plus énergétiques sont caractérisés respectivement par une énergie de 364 keV (intensité 81,3 %) et de 606 keV (intensité 89,9 %). L'iode 131 décroît en xénon ^{131}Xe par émission β et γ . Très utilisé à petites doses, notamment pour des applications médicales, c'est l'un des produits de fission les plus redoutés lorsqu'il est relâché par accident dans l'environnement. L'accident grave d'un réacteur à eau sous pression se caractérise par un échauffement excessif et la dégradation consécutive des crayons combustibles constituant le cœur du réacteur. Cette dégradation conduit en particulier à l'émission dans les circuits du réacteur, puis dans l'enceinte de confinement, des produits de fission présents dans le combustible nucléaire. Parmi ces produits de fission, l'iode radioactif fait l'objet d'études particulières

en raison de l'impact immédiat qu'il pourrait avoir sur les populations s'il était dispersé hors de l'enceinte de confinement. Cet iode est émis principalement sous forme d'aérosols de CsI dans l'enceinte de confinement. Après sédimentation, ces aérosols vont, en phase aqueuse (résultante de l'aspersion d'eau dans l'enceinte de confinement), produire des iodures qui vont se transformer en iode moléculaire sous l'effet de la radiolyse. L'iode moléculaire va alors transiter de la phase liquide vers la phase gazeuse par transfert de matière. Il peut alors se fixer sur les peintures de l'enceinte de confinement et produire, par la suite, des iodures organiques. L'étude de l'ensemble de ces phénomènes permet d'estimer les espèces et les quantités d'iode présentes dans l'enceinte de confinement. Une partie de l'iode moléculaire peut aussi provenir directement du circuit primaire [1] (figure 1).

Des expériences menées à l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) ont montré que des iodures organiques seraient relargués après interaction entre l'iode moléculaire et les peintures. Moins de 1 % de l'iode total serait relargué sous forme d'iodures organiques par les peintures. Dans l'enceinte de confinement d'un REP, la peinture est le principal matériau organique avec le

DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
REP : réacteur à eau sous pression
TMEDA : tétraméthyléthylènediamine

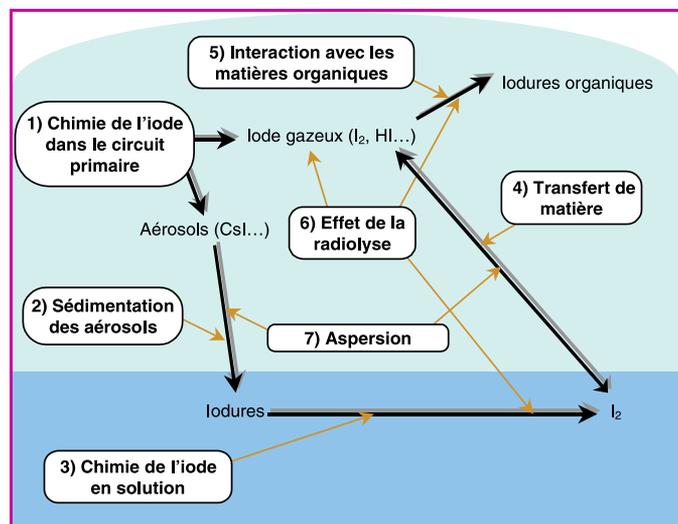


Figure 1 - Comportement de l'iode dans l'enceinte de confinement.

revêtement des câbles électriques (mais la surface d'échange la plus importante est celle de la peinture avec une surface totale de 10 000 m², celle des câbles étant majorée à 5 000 m² en supposant une section de 5 cm pour une longueur maximale de 100 km). D'autres sources de carbone sont susceptibles de produire des iodures d'alkyle en interagissant avec l'iode dans un réacteur ; il s'agit principalement des graisses, des résines et du carbure de bore B₄C, ce dernier étant uniquement présent dans les barres de contrôle des REP 1 300 MWe.

D'un point de vue macroscopique, l'interaction de l'iode avec les peintures a été relativement bien étudiée. Cette étude visait à combler l'absence d'explication des mécanismes précis d'interaction entre l'iode et la peinture. Il a donc fallu répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la nature chimique de la peinture majoritairement utilisée dans les REP français ?
- Quelles sont les fonctions chimiques impliquées dans la fixation de l'iode ?
- Quelle est la stabilité et le devenir de telle espèce intermédiaire ?
- Comment se forment les organo-iodés ?

Piégeage d'iode 131

Il ressort de la littérature que l'interaction iode-peinture serait d'abord d'ordre chimique ; en effet, les pigments et les alcools (co-solvants) sont susceptibles de réagir avec l'iode moléculaire I₂. Ensuite, le polymère subirait des réactions physico-chimiques (organiques et radicalaires) avec ce même I₂. En cas d'accident grave, la peinture n'est pas l'unique source d'iodures organiques dans l'enceinte de confinement d'un REP ; par exemple, d'autres polymères du matériel d'isolation (câbles...) et de fermeture de l'enceinte de confinement du réacteur sont aussi source de composés organiques : le polyéthylène, le chlorure de polyvinyle, le néoprène, l'hypalon (polyéthylènechlorosulfoné). Concernant les études internationales sur l'interaction iode-peinture, il ressort des études franco-américaines que la peinture époxy a la constante de vitesse de dépôt d'iode la plus élevée et un taux de relargage d'iodure de méthyle moins élevé, sinon égal, aux peintures vinyliques et autres peintures acryliques ou phénoliques [2]. L'iode moléculaire a une

concentration plus importante en phase aqueuse lorsque la solution est de pH acide, alors que le taux d'iodures organiques varie peu en fonction du pH mais plutôt en fonction du débit de dose de l'irradiation gamma : il augmente avec celui-ci [3]. Les études de transfert de matière iode/peinture ont permis d'évaluer la capacité d'une peinture époxy à fixer et à retenir l'iode. Les résultats montrent que celle-ci augmente avec la température et la teneur en vapeur d'eau du gaz transportant l'iode. Ainsi, sous rayonnement, 80 % de l'iode total seraient adsorbés par les peintures de type époxy avec seulement moins de 0,3 % de composés iodés relargués, indiquant un piégeage pratiquement irréversible de l'iode [4].

Ce travail bibliographique a mis en évidence l'intérêt de réaliser des expériences qui permettent de déterminer les sites sur lesquels l'iode peut réagir, puis de déterminer les iodures organiques désorbés par la peinture ; ceci pour différents groupes fonctionnels organiques présents dans les divers types de peinture utilisés dans les REP. Les expériences analytiques ont eu aussi pour objet de déterminer la dépendance de la réaction de l'iode vis-à-vis de ces matériaux organiques en fonction des paramètres principaux (type de rayonnement, débit de dose, température, pH, composition de la phase gazeuse...).

Relargage d'iodures organiques

D'après l'étude bibliographique, du méthane peut être formé lors de l'hydrolyse par la vapeur d'eau du B₄C des barres de contrôle présentes dans les REP 1 300 MWe [5-6]. D'autres sources de carbone sont également présentes, comme le polyéthylène des gaines de câbles électriques, les graisses et résines du réacteur... Des études américaines ont montré que l'iode réagissant avec CH₄ en phase gazeuse produit des composés organiques iodés comme l'iodure de méthyle (80 %), l'iodure d'éthyle (4 %) et d'autres iodures d'alkyle (15 % CH₂I₂, 8 % HI...) [7]. Néanmoins, compte tenu des faibles quantités en présence et de leur dilution dans l'enceinte de confinement, ces résultats paraissent difficilement extrapolables au problème qui nous intéresse.

Les réactions entre le méthane et l'iode s'effectuent différemment en phase liquide selon la littérature américaine. L'iodure de méthyle formé est rapidement décomposé en méthanol et acide iodhydrique, les réactions s'effectuant en présence et en l'absence de rayonnement [8]. L'acide iodhydrique peut réagir avec les métaux des barres de contrôle et majoritairement l'argent (cas des barres des REP 900 MWe constituées d'un alliage Ag-In-Cd), pour conduire à la formation d'iodures d'argent. En phase gazeuse et sous rayonnement, l'iodure de méthyle peut se fragmenter en radical méthyle qui peut réagir avec l'iode pour reformer de l'iodure de méthyle ou s'oxyder avec l'oxygène de l'air pour former du formol.

Réactions des modèles de fonction chimique du polymère de peinture avec l'iode stable

Les travaux menés dans le cadre de ma thèse ont consisté à compléter l'étude des différents mécanismes de fixation de l'iode (ou de ses composés) sur le polymère organique constituant la peinture, mécanismes qui conditionnent la formation des iodures organiques [9].

L'étude du phénomène d'un point de vue macroscopique a mis en avant l'obligation de décrire les mécanismes

réactionnels qui peuvent régir la formation des iodures organiques :

- la détermination de la structure chimique du polymère organique de la peinture ;
- la synthèse de modèles qui peuvent simuler les différents sites chimiques du polymère et qui sont facilement analysables par les techniques spectroscopiques de la chimie organique ;
- l'étude de la réactivité de l'iode moléculaire avec les modèles choisis.

Ce travail a été ensuite orienté vers la réactivité des différents modèles préparés avec l'iode dans différentes conditions opératoires.

Afin de se placer dans des conditions les plus proches des conditions accidentelles, des expériences ont été réalisées à 130 °C en présence d'un rayonnement gamma. Pour pouvoir discerner l'effet de chacun des paramètres, ces expériences ont été effectuées à température ambiante et à 130 °C :

- sous rayonnement gamma (0,7 kGy/h),
- sous rayonnement ultraviolet ($\lambda = 275$ nm),
- sans rayonnement.

Pour simuler les différentes atmosphères de l'enceinte de confinement, des réactions ont également été réalisées en présence et en l'absence d'eau.

Amines

D'après les résultats expérimentaux, les amines primaires, secondaires ou tertiaires complexent très fortement l'iode. Parmi les réactions observées, on trouve des réactions de cyclisation et de complexation avec l'iode sur le tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) (figure 2) et le tétraméthyl propane diamine (figure 3) car une cyclisation s'effectue sur ces modèles à partir de l'oxydation d'un groupement méthyle.

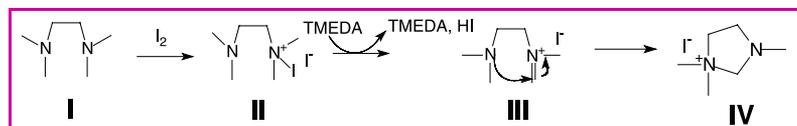


Figure 2 - Réaction de cyclisation du TMEDA en 4 étapes.

La première étape de la cyclisation est certainement la complexation de l'amine I par l'iode pour former soit un iodure d'iodo-ammonium, soit un complexe de transfert de charge. Ce complexe est certainement en équilibre avec le sel d'immonium suite à une réaction d'élimination de HI.

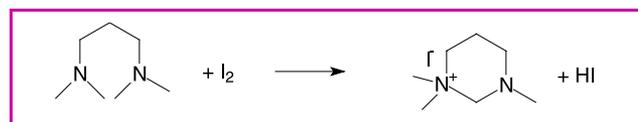


Figure 3 - Réaction de cyclisation du tétraméthylpropane diamine.

D'après l'intensité des pics RMN du proton, nous avons pu déterminer les pourcentages de produits formés. Leurs rendements sont mentionnés dans le tableau I.

Pour former cet hétérocycle, il est nécessaire d'éliminer une molécule d'acide iodhydrique qui est piégée par un deuxième équivalent de TMEDA. Cette hypothèse a été confirmée par réaction de l'iodure de méthyle sur la N,N-diméthylpyrrolidine.

Tableau I - Rendements des composés formés à partir de 0,25 équivalent (eq) puis 0,5 eq d'iode avec 1 eq de TMEDA.

Composés	0,25 eq I ₂	0,5 eq I ₂
	33 %	67 %
	60 %	40 %

De plus, en présence de base et en milieu aqueux, l'iodo-ammonium est remplacé par l'hydroxy ammonium, l'iode formant du KI. Ainsi, après extraction dans l'éther, le résultat du TMEDA est confirmé à température ambiante avec 1 équivalent (1 eq) de KI₃ (1 eq KI + 1 eq I₂) dans l'eau, en présence de 1 eq de KOH ou NaOH. L'anion hydroxy peut se complexer avec l'ammonium à la place de l'iodure qui est hydrolysé avec la potasse dans l'eau en KOI et KI, donnant le produit montré figure 4.

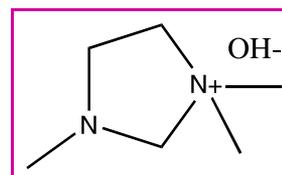


Figure 4 - Le complexe hydroxylammonium remplace l'iodo-ammonium en solution basique.

Ce type de cyclisation sur des diamines tertiaires n'a jamais été décrit dans la littérature. Ce résultat préliminaire devrait faire l'objet d'un travail plus approfondi afin de vérifier l'étendue et les limites de la réaction. Quelques réactions supplémentaires sur une autre diamine tertiaire, la tétraméthylpropanediamine, ont été effectuées.

La tétraméthylpropanediamine permet de confirmer les résultats enregistrés avec le TMEDA et de vérifier si le mécanisme de formation de cycle est extrapolable à d'autres composés. D'après la RMN du ¹H, les spectres sont élargis en raison des deux conformations possibles du produit cyclisé dans l'espace (figure 5).

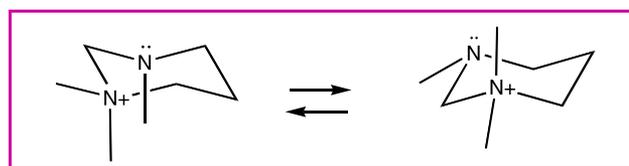


Figure 5 - Conformations spatiales du produit cyclisé formé lors de la réaction entre la tétraméthylpropanediamine et l'iode dans le chloroforme et le chlorure de méthylène.

Remarque : une expérience entre 1 eq de complexe DABCO-iodure et 1 eq de TMEDA à température ambiante dans du dichlorométhane a permis de montrer que le DABCO perdait son iode au détriment du TMEDA qui se cyclise instantanément (formant un iodo-ammonium). Le

DABCO pur devient soluble dans le CDCl_3 ; il a été analysé par RMN du ^1H . Cette réaction démontre que le complexe DABCO-iodure peut devenir un donneur d'iode.

Amino-alcools

Toujours dans l'optique de mimer une partie du polymère de la peinture, la N,N-diéthylpropanolamine a été utilisée. Le but était de savoir si les réactions d'oxydation pouvaient avoir lieu et donner des produits de cyclisation. A l'aide de la RMN du ^1H , la complexation de la fonction amine est observée (figure 6).

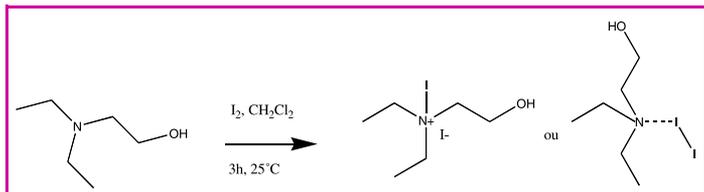


Figure 6 - Réaction de l'iode avec la N,N-diéthylpropanolamine.

Cette réaction est effectuée pour vérifier si l'aminoalcool est cyclisé comme le TMEDA (figure 7). D'après les résultats, la structure de l'iodo-ammonium est celle décrite figure 8.

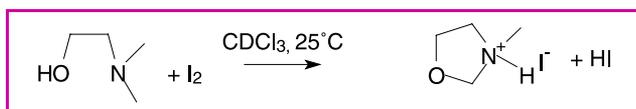


Figure 7 - Cyclisation théorique de l'amino-alcool.

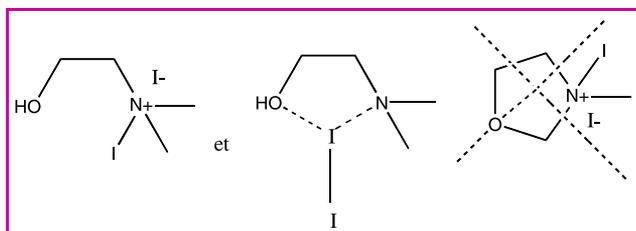


Figure 8 - Iodation de la N,N-diéthylpropanolamine.

Microscopie électronique à balayage

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau électronique incident. Le faisceau d'électrons focalisé sur l'objet à observer entraîne l'émission par celui-ci d'électrons (rétrodiffusés, secondaires et Auger) et de photons (rayons X, UV, visible), signaux qui sont ensuite transformés en une image de l'objet.

L'échantillon doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. S'il est isolant, il faut auparavant le métalliser, c'est-à-dire le recouvrir d'une fine couche de carbone ou d'or. La métallisation de la peinture s'effectue par un dépôt de carbone sous vide sous forme de plasma. Ce dépôt se retire facilement avec de l'acétone. Si un élément est présent à moins de 3 % sur la surface de la

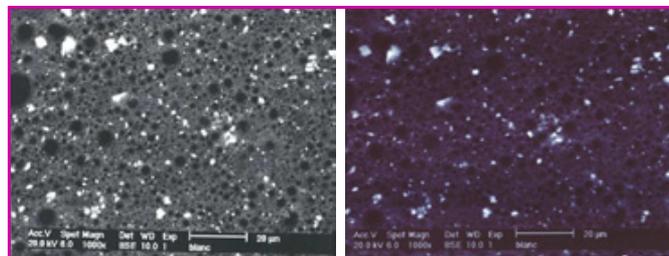


Figure 9 - D'après les observations du blanc (peinture seule), il s'agit d'une peinture hétérogène poreuse, ayant de nombreux grains blancs, de pigments minéraux.

peinture, il ne peut être décelé par la microscopie électronique à balayage (figure 9).

L'analyse des électrons secondaires consiste à contraster le relief avec une haute résolution (3-5 nm) ; tandis que la rétrodiffusion (6-10 nm) permet de visualiser les parties blanches qui représentent des masses lourdes présentes en surface.

Les observations par analyse des rayons X des échantillons aériens subissant des réactions thermiques (figure 10) et irradiés (figure 11) ne décelent pas d'iode en surface mais des pigments minéraux, parmi lesquels des grains de silicate et des cristaux de CaCO_3 .

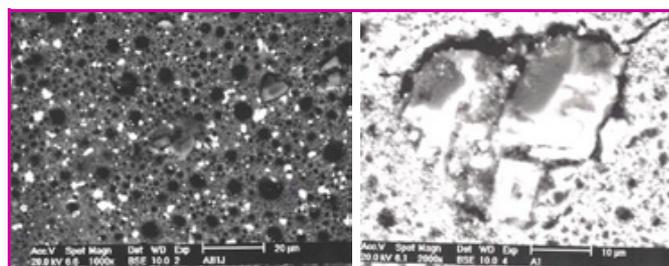


Figure 10 - Deuxième échantillon de peinture « Aérien blanc 1 jour » à 90 °C pendant 24 heures dans une solution de KI (10^{-4} M - 50 % d'iode adsorbé). A droite : un grain de silicium par grossissement 2 000.

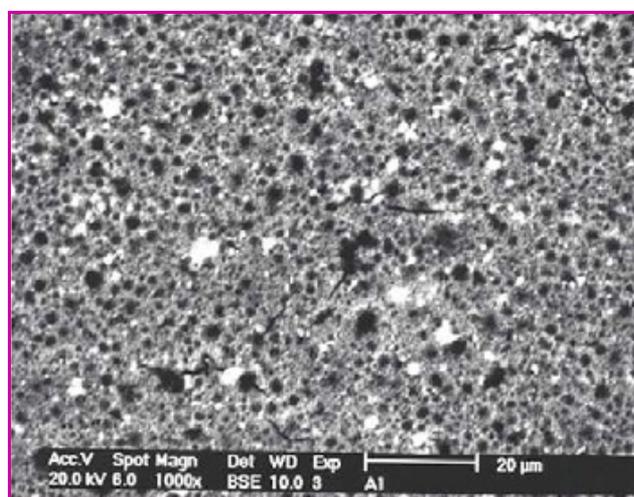


Figure 11 - Concernant le troisième échantillon « Aérien 1 jour » (peinture immergée - 10^{-4} M KI - 73 % d'iode adsorbé), iodé à 90 °C sous rayonnement gamma pendant 24 heures, de larges fissures apparaissent, en notant toujours l'absence d'iode en surface. La peinture poreuse semble plus homogène.

La peinture est d'autant plus homogène qu'elle subit des rayonnements gamma à haute température ; des réactions de cristallisation de TiO_2 sont ainsi observées (figure 12).



Figure 12 - Réaction de cristallisation du dioxyde de titane.

Les résultats d'analyse montrent que l'iode pénétrerait dans les pores de cette peinture pour être piégé en condition d'accident par les fonctions chimiques du polymère organique qui se trouve à l'intérieur de la peinture, ces fonctions étant accessibles par la surface interne des pores. La surface apparente de la peinture serait constituée de pigments comme cela a pu être vérifié par microscopie électronique. Cependant, l'analyse SIMS (« secondary ion mass spectrometry » : ionisation en surface) semble indispensable pour analyser les échantillons en profondeur.

Modélisation moléculaire

Seule la modélisation moléculaire a permis de différencier, sur le plan énergétique, les réactions en milieu aqueux de la fonction amine avec l'iode, des réactions en milieu anhydre. Le résultat du calcul *ab initio* de l'iode moléculaire et de la triméthylamine est visible sur la photographie de la figure 13. Les résultats montrent que l'interaction entre l'iode et la triméthylamine est exothermique de 19 kcal/mole.

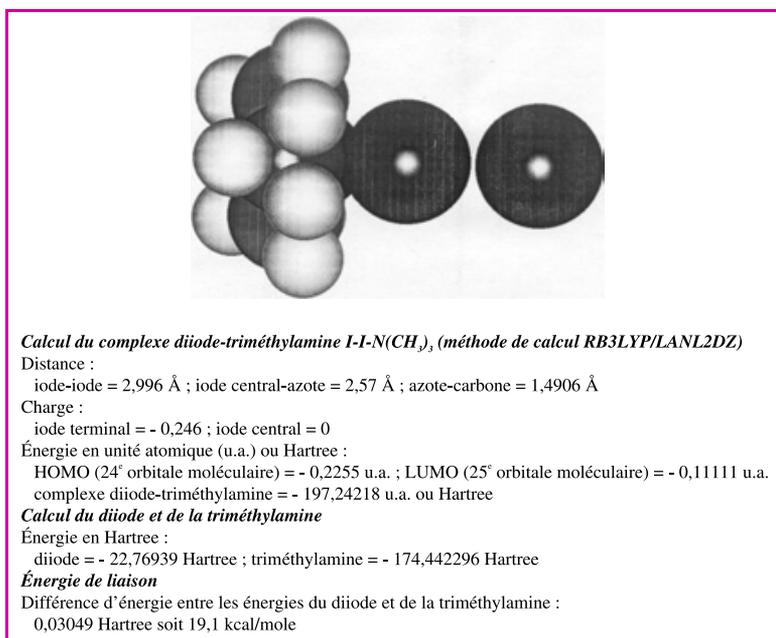


Figure 13 - Conformation dans l'espace de l'iode moléculaire avec la triméthylamine.

Conclusion

A ce stade, le peu de réactivité liée à la présence de rayonnement peut être évoquée. Ainsi, dans la plupart des expériences, il semble que le facteur température soit déterminant par rapport au rayonnement gamma. Bien que ce rayonnement soit très fort, il semble avoir peu d'incidence sur l'énergie de liaison de la plupart des composés organiques pour entraîner des ruptures de liaisons et des

recombinaisons. Néanmoins, la formation de radicaux à partir de la matrice du polymère de la peinture, induite par le rayonnement avec des rendements chimiques de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-4} %, n'est pas à exclure. Ces radicaux peuvent se combiner avec l'iode ou les complexes amine-iode pour conduire à des traces d'iodures d'alkyle évoquées dans les travaux antérieurs.

L'iode est un bon oxydant car il réagit avec les amines et les alcools primaires pour produire soit de l'acide iodhydrique, soit des ions iodures qui peuvent être ré-oxydés en iode par l'oxygène, l'ozone et l'eau oxygénée provenant de la radiolyse. Les réactions de piégeage de l'iode sur le polymère de la peinture semblent être des réactions de transfert de charge. L'étude expérimentale confirme l'étude bibliographique. Il s'avère que lors de ces études, un phénomène de cyclisation et de piégeage encore plus performant a été mis au point à partir de modèles d'amines. Bien que toutes les fonctions amines piègent l'iode, les complexes peuvent néanmoins évoluer vers des produits de cyclisation (cas de la TMEDA). Le faible relargage de l'iode par les peintures peut s'expliquer également par la présence des fonctions amines qui sont d'excellents pièges à acide iodhydrique mais aussi d'iodures d'alkyle.

Cependant, l'expérience entre la TMEDA et le complexe DABCO-iode a permis de constater qu'il pouvait y avoir échange d'iode entre l'iodo-ammonium et une amine libre. Concernant la stabilité des complexes de transfert de charge, il peut être envisagé un équilibre entre le produit iodé et le produit non iodé. La modélisation moléculaire a permis de confirmer les résultats expérimentaux et bibliographiques :

- l'affinité de la peinture pour l'iode est plus importante en milieu humide ;
- il n'y a quasiment pas de désorption d'iode par la peinture dans l'eau.

Il serait aussi intéressant, d'une part d'étudier les phénomènes de dégradation de la peinture sous rayonnement bêta (rayonnement émis dans l'enceinte de confinement du réacteur en cas d'accident) et à des températures supérieures à 130 °C, d'autre part de vérifier par chromatographie en phase gazeuse si des iodures organiques peuvent provenir directement des modèles en conditions accidentelles afin de confirmer si ces iodures organiques proviennent des solvants ou du polymère de la peinture. Les réactions de cyclisation des amines devront sans doute être appliquées à d'autres molécules afin de confirmer ces résultats inattendus.

Perspectives

L'enjeu de l'ensemble des études sur le comportement de l'iode en situation accidentelle est d'estimer de la façon la plus réaliste possible les rejets d'iode radioactif dans l'environnement en cas d'accident grave. Pour les REP de 900 MWe, le rejet d'iode est déterminé par la quantité d'iode relâchée sous forme gazeuse dans l'enceinte de confinement et par le facteur de conversion en iode organique de l'iode adsorbé sur les peintures. La modélisation du comportement de l'iode en phase aqueuse dans le puisard de l'enceinte de confinement (large cavité située en partie basse de l'enceinte et collectant les eaux de ruissellement) conduit en effet à la conclusion qu'il n'y a pas de ré-émission significative d'iode à partir du puisard pour un REP de 900 MWe, ce qui n'est pas le cas

pour les REP de 1 300 et 1 450 MWe. En effet pour ces tranches, la quantité moins importante d'argent dans le puisard n'entraîne pas le piégeage rapide et irréversible de l'iode dissous.

Concernant la forme chimique de l'iode relâchée dans l'enceinte de confinement, le programme CHIP (« chimie de l'iode dans le circuit primaire ») de l'IRSN devrait permettre d'apporter les éléments de compréhension nécessaires à l'interprétation et à la transposition au cas d'un réacteur de puissance des résultats des essais du programme Phebus PF. Les approches théoriques fondées sur des modèles à l'équilibre thermodynamique ne permettent pas de conclure sur ce point aujourd'hui, ces modèles étant en contradiction avec les résultats expérimentaux. Le dernier congrès de l'OCDE relatif au comportement de l'iode lors d'un accident grave de REP a souligné l'importance de mieux déterminer la fraction d'iode relâchée dans l'enceinte de confinement sous forme gazeuse [10].

Pour ce qui concerne le facteur de conversion sous rayonnement gamma de l'iode moléculaire en iode organique, le programme EPICUR (« études physico-chimiques de l'iode confiné sous rayonnement ») de l'IRSN devrait permettre d'étendre la base expérimentale et de mieux évaluer les incertitudes associées.

Enfin, il convient de souligner qu'un effort soutenu est nécessaire pour une meilleure compréhension des mécanismes élémentaires et de leur modélisation, afin de pouvoir intégrer dans un système de codes de référence des modèles qualifiés sur l'ensemble des programmes expérimentaux disponibles.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Jean-Luc Parrain et Maurice Santelli, professeur et directeur du Laboratoire de synthèse organique de l'Université de Saint-Jérôme (Aix-Marseille III), qui m'ont encadré durant mon travail de thèse. J'ai également pu profiter des conseils et de l'aide d'Édith Belval-Haltier et Tristan Montanelli, respectivement ingénieur et chef du Laboratoire d'essais analytiques sur le terme source du Département de recherches en sécurité de l'IRSN en 1999. Je remercie Richard Gonzalez, chef du Service d'études et de

modélisation de l'incendie, du corium et du confinement IRSN/DPAM/SEMIC/Dir Cadarache, qui m'a autorisé à diffuser cet article. Les analyses des échantillons de peinture par microscopie électronique avaient été réalisées par Fabienne Audubert et Pascal Taraud (CEA de Cadarache) ; je leur adresse mes chaleureux remerciements.

Références

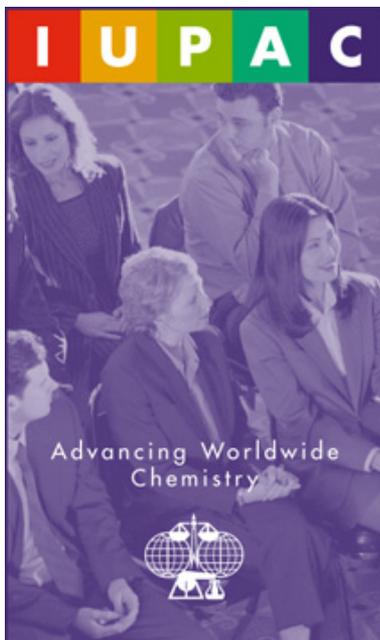
- [1] Libmann J., *Éléments de sûreté nucléaire*, EDP Sciences, Collection IRSN, 1997.
- [2] Rosenberg H., Genco J.M., Morrison D.L., Fission product deposition and its enhancement under reactor accident conditions deposition on containment system surfaces, *BMI*, 1969, 1865.
- [3] Belval-Haltier E., *Study of molecular iodine-epoxy paint mass transfer*, 4th CSNI Workshop on the chemistry of iodine in reactor safety, June 10-12, Würenlingen, Suisse, 1995.
- [4] Albiol T., Belval-Haltier E., Hueber C., Experimental study of iodine solutions in the presence of painted surfaces, *Report RCA Source Term ST 95*, 1995, p. 149.
- [5] Beahm E.C., Shockley W.E., Culberson O.L., *Organic iodide formation following nuclear reactor accidents*, NUREG/CR-4327, ORNL/TM-9627, déc. 1985.
- [6] Durant W.S., Milham R.C., Muhlbaier D.R., Peters A.H., *Activity Confinement System of the Savannah River Plant Reactors*, DP-1071, EI Dupont de Nemours & Co, 1966.
- [7] Beahm E.C., Wang Y-M., Wisbey S.J., Shockley W.E., Organic iodide formation during severe accidents in light water nuclear reactor, Oakridge National Laboratory, *Nucl. Safety*, 1987, vol. 78.
- [8] Treindl L., Robertson R.E., Sugamori S.E., Heat capacity of activation for the hydrolysis of methanesulphonyl chloride and benzenesulphonyl chloride in light and heavy water, *Can. J. Chem.*, 1969, 47, p. 3397.
- [9] Aujollet Y., *Étude des interactions chimiques iode-peinture dans un réacteur nucléaire (réacteur à eau pressurisée) en situation d'accident grave*, thèse de l'Université de Droit, d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille III, UFR Recherche Scientifique et Technique, 1999.
- [10] Workshop on Iodine Aspects of Severe Accident Management, Summary and Conclusions, *Nuclear Safety*, NEA/CSNI/R(2000)12, Feb. 2000.



Yvan Aujollet

a été ingénieur radiochimiste à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) de 2000 à 2003 et est actuellement chargé d'affaire à la Direction Générale de la Sûreté Nucléaire et de la Radioprotection (DGSNR)*.

* DGSNR, 6 place du Colonel Bourgoïn, 75572 Paris Cedex 12.
Tél. : 01 40 19 87 62. Fax : 01 40 19 87 90.
Courriel : y_aujollet@yahoo.fr



IUPAC Prize for Young Chemists

Supporting the future of chemistry

The encouragement of young research scientists is critical to the future of chemistry. With a prize of USD 1000 and paid travel to the next IUPAC Congress, the IUPAC Prize for Young Chemists encourages young chemical scientists at the beginning of their careers. The prize is based on graduate work and is given for the most outstanding Ph.D. thesis in the general area of the chemical sciences, as described in a 1000-word essay.

Call for Nominations: Deadline is 1 February 2005.

For more information, visit www.IUPAC.org/news/prize.html or contact the Secretariat by e-mail at secretariat@iupac.org or by fax at +1 919 485 8706.

Connaissances scientifiques et besoins pratiques : la fertilisation croisée dans les colloïdes et les interfaces

Conférence annuelle de l'ECIS, Almería, 19-24 septembre 2004

Gilbert Schorsch

Almería : le bon choix

Après Florence en 2003, l'European Colloid and Interface Society [1] avait retenu Almería comme lieu d'accueil de la conférence de cette année. Parmi les 420 participants, nombreux étaient ceux qui ont dû chercher à localiser Almería sur une carte. Située à l'extrême sud-est de l'Espagne, au pied de la Sierra Nevada, la région paraît excentrée par rapport aux villes touristiques d'Andalousie.

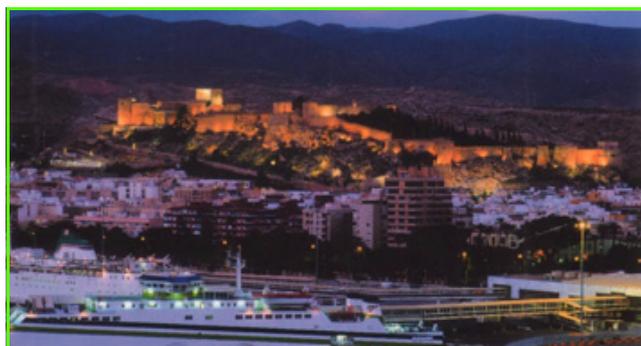


Image d'un « colloïde » et d'une « interface » sur le port d'Almería.

Pourtant, le groupe des fluides complexes de l'Université d'Almería, dirigé par le professeur F.J. de las Nieves, a eu raison de se battre pour attirer les membres de l'ECIS à Almería. Aucun des lieux ayant accueilli jusqu'à présent la conférence ne pouvait revendiquer une illustration grandeur nature aussi emblématique des deux thématiques de l'ECIS, **colloïdes et interfaces**.

L'Alcazaba d'Almería d'abord – bâti à l'époque comme tête de pont de l'invasion arabe – est une **représentation parfaite d'un colloïde ou d'une cellule agrandie**. Entourée de ses remparts, dominant la mer, la forteresse accueillait les habitants de la région en cas d'attaque et abritait la médina, ces « laboratoires de l'époque » où s'affairaient artisans et artistes au service du calife.

Plages et plateaux côtiers donnent ensuite une image parfaite d'interfaces. Les plages, aménagées grâce à des capitaux – étrangers d'abord, espagnols à présent – attirent depuis une vingtaine d'années des touristes anglo-saxons et scandinaves, à la recherche de mer et de soleil. Simultanément – depuis l'entrée de l'Espagne dans la Communauté européenne – les plateaux côtiers ont vu se développer la culture en serres qui alimente en fruits et légumes les pays du nord de l'Europe en hiver : vision surprenante « d'une mer de plastique » à perte de vue sur des milliers d'hectares...

État des lieux

Des avancées scientifiques grâce aux systèmes modèles

Latex de polymères et dispersions de silices restent toujours les modèles de référence pour l'étude du comportement des systèmes colloïdaux – de leur stabilité en milieu dilué et de leur organisation en milieu plus concentré pour résumer. Pourtant, une évolution nette vers une **diversification des colloïdes** se dessine. L'exposé de B. Vincent (Bristol) en a donné une parfaite démonstration :

- diversification des **tailles des particules** d'abord : l'étude de particules mono-dispersées laisse progressivement la place à celle de systèmes bi-composants de grosses – quelques centaines de nm – et de petites particules – quelques dizaines de nm ;
- diversification aussi de la **nature des interfaces**, c'est-à-dire des forces d'interaction : combinaison d'interactions répulsives d'origine électrique – des fonctions superficielles carboxyliques par exemple dont la charge est modulable par le pH – et/ou stérique – des chaînes polyoxy-éthylénées greffées en surface ;
- enfin, les chercheurs recourent de plus en plus systématiquement à l'**addition de polymères en solution**. Celle-ci permet d'introduire une subtilité intéressante : faire coexister dans un même système des forces d'interaction répulsives et des forces d'attraction – résultant du phénomène de déplétion, c'est-à-dire de la différence de pression osmotique due au volume exclu. Le rapport entre ces interactions opposées et leurs portées respectives sont modulables par les conditions de formulation du milieu – fraction volumique des particules, concentration en polymères solubles, pH ou force ionique du milieu...

Cette diversification permet de balayer et de comprendre diverses situations pratiques. Sans rentrer dans le détail des diverses présentations, retenons-en deux particulièrement intéressantes à porter au crédit de la conférence de cette année :

- D. Weitz (Harvard), en se plaçant dans le domaine des interactions fortes et de milieux peu concentrés, a mis en relief les **analogies de comportement entre gels et verres colloïdaux**, du moins en ce qui concerne leur transition liquide/solide. Lorsque les forces d'interaction répulsives dominent, le système peut se solidifier – contrairement à ce que l'on pourrait penser – à condition qu'il soit suffisamment concentré pour se bloquer (« jamming », c'est-à-dire embouteillage ou « dynamical arrest »). Ce type de comportement porte la marque d'une véritable transition vitreuse. Si au contraire, les

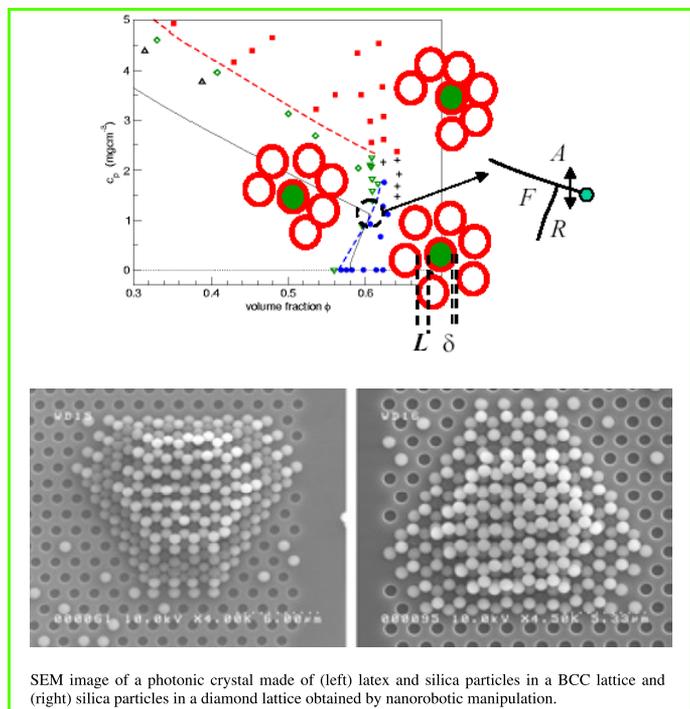


Figure 1 - La théorie (en haut : diagramme de phase/W. Poon) et la pratique (en bas : cristal photonique/F. Meseguer) des interactions colloïdales.

interactions attractives dominent – par déplétion par exemple –, le système subit également une transition liquide/solide. Mais il s'agit plutôt d'une transition de gélification

colloïdale dont la nature ne dépend pas uniquement de la fraction volumique comme ci-dessus, mais aussi de la force et de la portée des interactions attractives.

- W. Poon (Edimbourg), qui situait au contraire son analyse dans le domaine des interactions faibles et des fortes concentrations, a discuté des **transitions de phase verre/cristal/verre** dans des systèmes colloïdaux, dominés par des forces d'interaction attractive. L'organisation de sphères dures exige à la fois une mobilité de ces sphères et des interactions attractives entre elles. Pour l'illustrer, il a proposé une analogie de la vie courante : pour que deux personnes, se repérant dans une foule compacte, arrivent à se retrouver et à faire plus ample connaissance, deux distances critiques sont à prendre en compte : la longueur de leurs coudees – celle de la cage laissée vacante par les autres sphères – qui permet de se frayer un passage au milieu de la foule, et la distance bouche/bouche – celle imposée par l'attraction entre les sphères. Lorsque la répulsion domine, la sphère reste enfermée dans sa cage ; lorsqu'au contraire c'est l'attraction qui domine, la cage s'ouvre et la sphère est libérée, elle peut se déplacer et s'organiser avec ses voisines !

Une nouvelle fois, les présentations de cette année ont bien mis en lumière le rapprochement entre des domaines ou des communautés scientifiques qui, trop longtemps, s'ignoraient, voire se boudaient – *tensioactifs, polymères, colloïdes minéraux, biologie moléculaire...* Cette interpénétration progressive a une double cause :

- les **techniques analytiques** s'avèrent de plus en plus fiables et performantes (*microscopie, diffraction et diffusion aux petits et aux grands angles, RMN...*). Elles permettent ainsi une description et une comparaison de plus en plus précises des systèmes étudiés ;

Encadré 1

Dans les coulisses de l'ECIS

A une trentaine de kilomètres d'Almeria, le site désertique de Tabernas, au climat méditerranéen sub-aride, abrite le plus grand Centre d'énergie solaire d'Europe. Il sert aussi de cadre pour le tournage de nombreux « western-spaghetti » américains. Un coup d'œil dans les coulisses de l'ECIS, à la manière de la « Nuit américaine » de François Truffaut, s'imposait.

Pour la partie officielle, il y a bien sûr la conférence avec ses « acteurs vedettes » invités, venus des États-Unis – *David Weitz, Todd Thorsen, Sid Nagel...* – et les « acteurs maison » de l'ECIS – *Björn Lindman, Peter Schurtenberger, Henk Lekkerkerker et Otto Glatter...* pour ne citer que quelques noms. Il y a aussi la cérémonie officielle de remise du Prix Rhodia. Depuis quatre ans, la communauté sélectionne et récompense un scientifique de l'ECIS pour sa contribution originale dans le domaine des colloïdes et des interfaces. Le Prix 2004 a été attribué cette année à Thomas Zemb du CEA Saclay.

Autour du colloque et du Prix gravitent d'autres manifestations officielles. Elles profitent du rassemblement pour tenir leurs réunions de travail : le Réseau Marie-Curie et les participants du programme COST sur la matière molle et les interfaces.

Mais l'observation des allées et venues des « seconds rôles » est tout aussi instructive. Comme il y pratiquement autant de présentations que de participants, les acteurs jouent, à tour de rôle, les figurants, venus des principaux pays européens :

- la Grande-Bretagne, avec des équipes uniformément réparties de Bristol à Manchester, en passant par Edimbourg... et par Dublin en Irlande ;
- l'Allemagne, avec les équipes de Bayreuth, de Berlin Technische Universität et le Max Plank de Potsdam ;
- l'Espagne, en régionale de l'étape, avec les équipes locales d'Almeria, de Grenade ou Valence, et de Compostelle, Madrid ou Barcelone, pour les plus éloignées ;

- la Hollande s'impose par la densité et la qualité de sa présence, avec deux universités représentées en force, Wageningen et Utrecht, et deux autres, Twente et Delft, avec une représentation plus réduite. La première porte toute sa compétence au service de l'industrie agroalimentaire. La deuxième semble esquisser une diversification des sciences des matériaux vers les sciences de la vie, avec le recrutement récent de K. de Kruif, qui apporte son expérience développée au NIZO, le centre technique du lait. La présidence hollandaise de l'ECIS, actuellement assurée par Martien Cohen-Stuart, n'explique pas à elle seule cette présence impressionnante. Les Debye, Van't Hoff, Verbeek ont fait des émules.

A l'opposé, la France est manifestement sous-représentée. Quelques grands laboratoires boudent visiblement la manifestation. Le prix Rhodia attribué à Thomas Zemb ne rétablit qu'en partie l'équilibre (voir encadré 2). Bordeaux (CRPP et INSERM...) et Nancy (Université et ENSAIA...) ont défendu très honorablement les couleurs françaises, avec l'ENS de Paris.

Une observation à verser au dossier, au moment où le problème de la fuite des cerveaux nourrit le débat en France à l'occasion des discussions de la loi d'orientation et de programmation de la recherche. Nombre de chercheurs français, formés en France aux colloïdes et interfaces, exercent à présent leurs compétences dans des laboratoires étrangers. Ils se repèrent facilement : aux pauses, ils se rassemblent et discutent avec les collègues de leurs laboratoires d'origine (Orsay, CEA...).

Parfois choisie, l'expatriation est le plus souvent subie, car les laboratoires étrangers du domaine – *Bristol et Manchester, Fribourg ou Regensbourg pour ne citer que les laboratoires les plus accueillants* – ont probablement davantage de collaborations industrielles et de moyens à leur offrir que leurs homologues français.

- le recours à des **descripteurs bien identifiés** – *potentiel d'interaction, fraction volumique, nature et intensité des contraintes imposées...* – devient de plus en plus systématique. Ces descripteurs pertinents permettent ensuite d'établir des diagrammes de phase représentatifs de l'état des systèmes et d'introduire des **concepts unificateurs** (transition sol/gel, température de transition vitreuse ou de gélification...) qui facilitent la mise en commun ou la confrontation des différentes observations.

Des applications tirées par des besoins industriels

Les systèmes modèles ne constituent pas le seul angle d'attaque pour pénétrer les « mystères » des systèmes colloïdaux. Les applications industrielles ont elles aussi fait progresser les connaissances. Les domaines **agroalimentaire et médical** l'ont parfaitement bien illustré cette année.

- En effet, les industriels des produits laitiers frais (conférences de C. Evans de Nestlé et de L. Dahbi de Fribourg) n'ont pas attendu la compréhension des mécanismes de gélification des caséines laitières pour formuler yoghourts, fromages frais ou crèmes glacées. Mais à présent, à la demande des industriels, les équipes universitaires n'hésitent plus à se lancer dans la caractérisation de milieux colloïdaux « sales » – *dilués (lait...) ou concentrés (produits laitiers...)* – grâce à de nouvelles techniques analytiques – *la DWS, la « spectroscopie d'onde de diffusion » permet à présent de sonder des milieux opaques.* Les industriels bénéficient ainsi de données qui leur permettent d'innover plus rapidement.

- Depuis une vingtaine d'années aussi, les industriels et les laboratoires d'analyse et de recherches biomédicales ont fait appel aux propriétés spécifiques des colloïdes afin d'augmenter la sensibilité, la spécificité et la rapidité des tests de diagnostic.

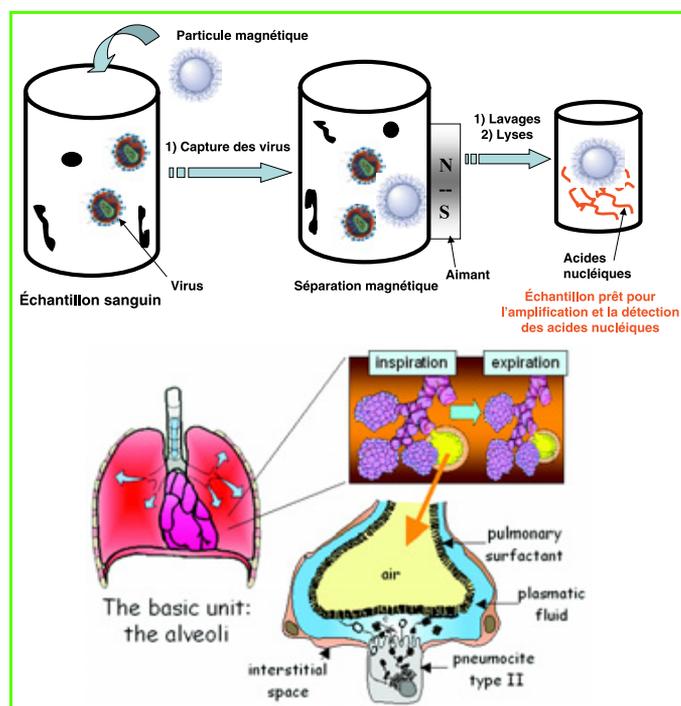


Figure 2 - Deux applications pratiques des colloïdes et des interfaces dans la santé.

En haut : Des latex pour la capture spécifique des virus (H. Elaissari).

En bas : Des tensioactifs dans les alvéoles pour contrôler les échanges gazeux au niveau pulmonaire (F. Monroy).

A présent, latex et colloïdes magnétiques sont utilisés couramment comme réactifs de diagnostic – *tests d'agglutination, dosage d'anticorps ou de protéines, capture spécifique d'acides nucléiques dans des milieux aussi complexes que les milieux biologiques...* La conférence de H. Elaissari (unité mixte CNRS/bioMérieux à Lyon) a bien montré que le diagnostic biomédical utilise à la fois la taille des colloïdes pour faciliter le diagnostic biologique, leur réactivité superficielle pour les réactions de reconnaissance moléculaire et leurs propriétés magnétiques pour la réduction du temps d'analyse et l'enrichissement des échantillons. Depuis peu, ces colloïdes magnétiques peuvent aussi être utilisés pour la capture spécifique de virus tels que celui de la fièvre hémorragique (Ebola, Lassa...). Cela permet de réduire considérablement les étapes de manipulations et par conséquent les risques de contaminations.

Donnons aussi un exemple dans le domaine des interfaces. Dans sa conférence, F. Monroy (Madrid) a expliqué pourquoi et comment, avec ses collaborateurs, ils se sont intéressés aux déficiences respiratoires des nourrissons et aux échanges gazeux dans les films interfaciaux au niveau des alvéoles pulmonaires. Ils ont isolé les tensioactifs présents dans les alvéoles pulmonaires de porcs, étudié la rhéologie des films dans une cuve de Langmir et sa relation avec les échanges gazeux. Peut-on imaginer un problème d'interface plus complexe ?

Systèmes modèles et problèmes pratiques concourent donc ensemble à faire progresser les connaissances des milieux colloïdaux.

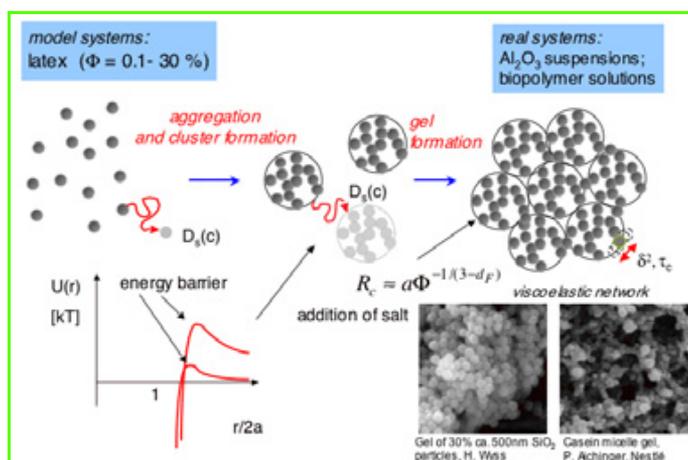


Figure 3 - De la théorie à la pratique : yoghourt et céramiques, même démarche (P. Schurtenberger).

Dans sa conférence, P. Schurtenberger (Université de Fribourg) a d'ailleurs très bien confronté les systèmes modèles à base de latex à des applications pratiques aussi diverses que des micelles de caséine pour faire les fromages frais ou des barbotines de céramiques coulées pour faire des pièces mécaniques résistantes ! Il a parfaitement démontré la similitude de raisonnement.

En d'autres termes, les interfaces se multiplient et s'enrichissent mutuellement.

Pourquoi les interfaces science/industrie se multiplient-elles ?

Mais cette interdiffusion n'est pas simple coïncidence. La conférence a aussi illustré les raisons techniques et organisationnelles qui favorisent cette fertilisation croisée.

Raisons techniques

Dans la vie courante, une photo ou une radio ne suffisent pas pour préjuger du comportement d'un individu. C'est en le provoquant que sa véritable personnalité se révèle. De même, pour étudier le comportement des milieux colloïdaux, les chercheurs appliquent aux systèmes colloïdaux à étudier des contraintes extérieures diverses – *mécaniques, magnétiques, électro-optiques...* Or ce sont précisément ces types de caractéristiques ou de propriétés que les industriels cherchent à valoriser. Les latex magnétiques sont une bonne illustration de cette dualité : **champ magnétique** pour exercer une force d'interaction supplémentaire et étudier la stabilité d'un milieu colloïdal, **magnétisme des particules** pour aligner des particules, les séparer ou les concentrer dans leurs applications pratiques.

Parallèlement, ces caractéristiques spécifiques exigent toujours une maîtrise parfaite de l'ordre ou de la régularité dans le désordre, c'est-à-dire une bonne maîtrise des forces d'interaction.

F. Meseguer (Conseil Supérieur de la Recherche Scientifique, Université Technique de Valencia), venu en voisin, l'a bien montré dans sa conférence consacrée aux **cristaux photoniques** en général, aux opales synthétiques en particulier. Utilisées comme filtres dans la détection ou les télécommunications, ces opales synthétiques sont fabriquées par des techniques proches des techniques de laboratoire. A usage analytique au départ, ces techniques sont à présent devenues outils de préparation d'échantillons pour le développement, voire de séries pour la production (spin-coating, empreintes moléculaires par Langmir-Blodget...).

En d'autres termes, cette **interaction de plus en plus forte entre propriétés physiques utilisées pour caractériser les milieux et l'utilisation de ces techniques de caractérisation comme techniques élaborées de fabrication favorisent directement le dialogue** et resserrent les liens.

Le récent changement d'affectation du professeur A. van Blaaderen (Université d'Utrecht) démontre clairement la proximité des compétences. Formé comme physico-chimiste des colloïdes dans l'équipe de Vrij au Laboratoire Van't Hoff à Utrecht, il vient d'être affecté au Département de physique pour mettre au point des cristaux photoniques. Il a toutes les compétences pour réussir dans son nouveau poste !

Travail d'équipe et dialogue interdisciplinaire

Les exposés les plus intéressants de la semaine sont à mettre au crédit d'équipes qui travaillent aux interfaces et en réseau. Ce constat ne doit rien au hasard. La communauté des colloïdes et des interfaces est particulièrement bien organisée et structurée pour montrer l'exemple du travail en équipe. Selon la maturité des sujets, les **coopérations** peuvent prendre diverses formes :

- Tantôt **purement universitaires**, les associations entre physico-chimistes et biologistes se complètent et s'enrichissent mutuellement. Comme nous le verrons ci-dessous, l'axe Coimbra/Lund est une illustration concrète d'une collaboration transdisciplinaire et transnationale particulièrement efficace dans l'étude physico-chimique de l'ADN.

- Tantôt **à l'interface de l'université et de l'industrie**, les collaborations confrontent besoins industriels et connaissances scientifiques par la mise en place de véritables équipes mixtes. Nombreuses étaient les présentations lors de la

conférence qui étaient directement issues de collaborations de ce type – *Wageningen et Fribourg/Graz dans l'agroalimentaire avec respectivement Unilever et Nestlé comme partenaires industriels, Utrecht dans l'opto-électronique avec probablement Philips comme interlocuteur, ou encore Lyon dans le diagnostic médical avec l'équipe mixte CNRS/bioMérieux.*

Quels défis pour l'avenir ?

Les présentations de la semaine – *conférences plénières, invitées, orales et posters* – ont aussi permis d'entrevoir les défis futurs posés à la communauté. A titre personnel, j'en ai retenu trois, par complexité et intérêt croissants.

Microfluidique

Fort à propos, une thématique originale s'était invitée au rendez-vous d'Almeria : la microfluidique, associée aux milieux poreux. Les organisateurs ont ainsi voulu mettre en lumière un domaine scientifique qui, non seulement se nourrit des compétences de la communauté – *mélanges de liquides incompatibles aux tailles micrométriques, comportements sous contraintes aux interfaces...* –, mais s'avère extrêmement prometteur pour l'industrie :

- non seulement pour la miniaturisation de ses procédés,
- mais aussi pour la chimie combinatoire et le screening à haut débit qui contribuent à une sélection accélérée des produits et donc à l'innovation... et cela au-delà de la recherche pharmaceutique.

Les circonstances locales expliquent en partie la prise en compte du thème. Il a été introduit par Manuel Marquez, espagnol « expatrié » au Los Alamos National Laboratory où il anime un réseau sur la microfluidique mis en place à la demande de Kraft-Food – *décidément l'industrie agroalimentaire collabore beaucoup avec les universités.* La microfluidique joue déjà un rôle essentiel dans nombre d'applications – *dans l'impression jet d'encre en particulier, et plus généralement dans la lithographie.* Elle jouera un rôle prépondérant dans les **nanotechnologies**, pour la production – *de l'encapsulation à la formation de multicouches* –... comme dans la reproduction des images. La pulvérisation sous champ électrique reste néanmoins encore une technologie trop empirique pour maîtriser la taille des gouttelettes. Mais T. Thorsen (MIT) a montré que la production de microgouttes, animées de mouvements bien contrôlés, est possible moyennant un certain nombre de précautions expérimentales. L'électro-mouillage – *conférence de Roque-Carne de Philips* – et les microréacteurs – *conférence de Cristobal de Rhodia* – constitueront respectivement un paramètre d'action et une application majeure de la microfluidique. Il est important que la communauté se soit appropriée cette problématique et contribue à son évolution !

Compréhension et prise en compte des propriétés d'usage

L'adaptation des systèmes à leurs propriétés d'usage et la maîtrise des performances sont déterminantes pour l'industrie européenne. Il ne s'agit pas seulement de préparer des systèmes colloïdaux ou des interfaces stables et bien caractérisées. Il faut que **les performances finales répondent aux attentes des clients.** L'industrie agroalimentaire, encore elle, montre la voie. Une émulsion ou un gel alimentaire doit répondre aux attentes sensorielles des

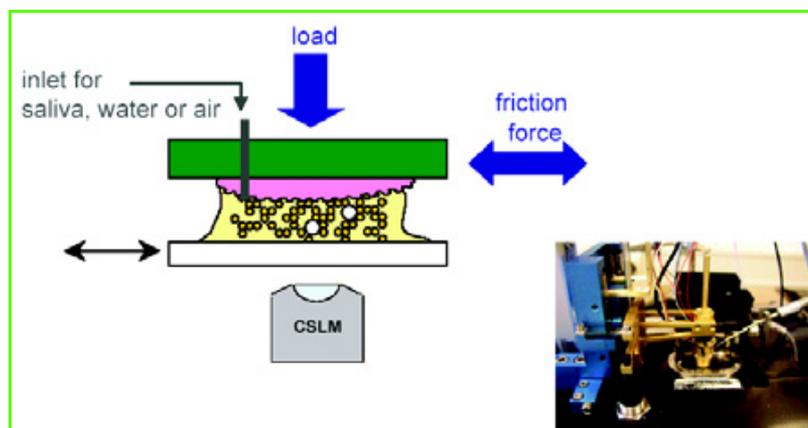


Figure 4 - Des propriétés aux applications : équipement tribologique pour simuler la stabilité d'une émulsion et sa texture en bouche (G. van Aken *et al.*). CSLM observation : « confocal scanning microscopic » observation.

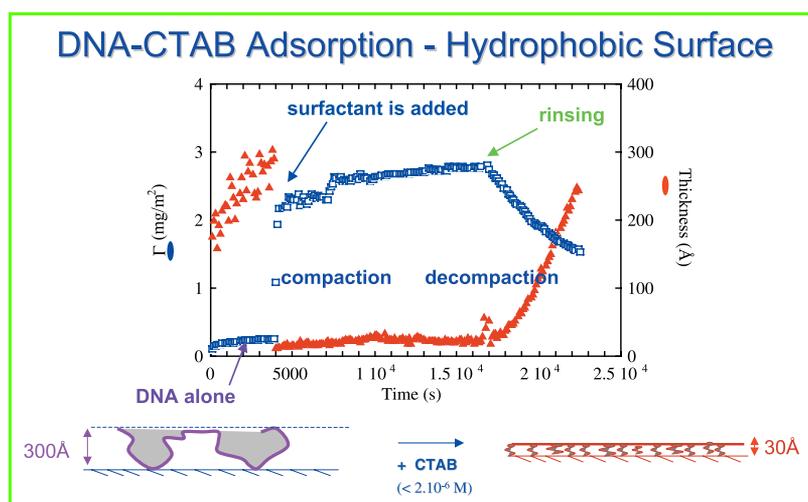


Figure 5 - Les propriétés de la couche d'ADN (quantité, épaisseur...) dépendent des conditions d'adsorption (B. Lindman).

consommateurs. Une équipe de Wageningen (dirigée par G. van Aken) met actuellement en place des équipements qui tentent de reproduire les conditions auxquelles sont soumis les aliments dans la bouche. Il n'y a pas que l'industrie agroalimentaire qui soit intéressée par l'évolution des émulsions ou des gels sous contraintes. Les autres industries seront obligées d'emprunter la même voie.

La maîtrise des organisations hiérarchiques

La hiérarchisation des structures avait déjà été identifiée comme un défi l'année dernière [2]. Elle a eu droit cette année à une session spéciale. Bois, éponges, poumons, autant d'exemples de structures qui doivent leur fonctionnalité et leur originalité à la **hiérarchisation de leur structure** – conférence de M. Antonietti du Max Plank de Potsdam. Au fil du temps, la Nature a bien fait les choses et a montré la voie. Pour le moment, les physico-chimistes doivent se montrer humbles, comme l'a souligné O. Glatter (Université de Graz) dans l'une de ses interventions. Il faut que les chercheurs s'acharment à présent à trouver le moyen de créer et à reproduire artificiellement ce type de structures. La conférence

finale de B. Lindman a donné, en apothéose, un exemple concret d'une hiérarchisation de structures. La collaboration entre Lund et Coimbra est partie de l'ADN, macromolécule chargée, puis elle a étudié successivement les interactions ADN/tensioactifs, la formation de micelles mixtes à partir de ces associations, celle d'émulsions formées à partir de ces micelles, puis les mécanismes d'adsorption de ces micelles sur des surfaces, « mimiquant » des surfaces biologiques. Ce travail a démontré la structuration progressive des systèmes et montré la voie, avec des observations parfois inédites – épaisseur et concentration des couches dépendant des conditions de formation du film.

D'Almeria à Geilo : une variation de température

Le domaine de la communauté scientifique mise en place il y a vingt ans s'avère important. Colloïdes et interfaces, véritables miradors, permettent d'observer ce qui se passe dans les sciences de la vie et des matériaux. Ils se situent au carrefour de nombreuses applications de pointe. Le rendez-vous annuel est une opportunité intéressante pour faire le point.

Un regret toujours : dommage que les industriels continuent à bouder la manifestation – moins de 10 % de participants industriels encore cette année –, mais leurs préoccupations sont bien présentes et de plus en plus prises en compte.

Un groupe d'industriels a été désigné pour aider à remédier à cette absence. Gageons que la situation s'améliore si la conférence **s'adapte en taillant dans le gras** – moins de présentations théoriques, d'équations et de présentations de thèses... pour faire le point en moins d'une semaine – **et en exhibant davantage de muscle** – plus de conférences de synthèse et de résultats réellement nouveaux pour faire plus court. C'est le vœu et les souhaits que l'on peut formuler en ce début d'année. La conférence se déplacera d'Almeria – qui souffre de la chaleur mais profite du soleil – à l'extrémité septentrionale de l'Europe, à Geilo en Norvège – qui souffre du froid mais profite du pétrole. La communauté est suffisamment vigoureuse pour encaisser le choc thermique !

[1] <http://www.ecis.at>

[2] Schorsch G., Quoi de neuf dans les colloïdes et interfaces ? La renaissance de l'ECIS à Florence, *L'Act. Chim.*, 2004, 271, p. 19.



Gilbert Schorsch

est chargé de la rubrique « Industrie » de *L'Actualité Chimique**

* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Courriel : cgschorsch@aol.com

Encadré 2

Thomas Zemb, Prix ECIS 2004*

« Microcristaux catanioniques » : solides ioniques organiques, « gigamolécules » ou vésicules figées dans un état hors d'équilibre ?



Thomas Zemb, professeur à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de Saclay**.

Lorsque l'on mélange un tensioactif anionique et un tensioactif cationique en quantités équimolaires, une précipitation est attendue. Pour cette raison, ce mélange est déconseillé dans tous les livres de formulation à vocation industrielle. On trouve des shampoings anioniques, cationiques, mais jamais des « catanioniques », un terme qui désigne ces associations faibles de deux amphiphiles hors équimolarité.

Néanmoins, à l'Université de Lund, Bengt Jonsson et ses collaborateurs avaient noté dès 1985 que si l'on se place hors de l'équimolarité et que l'on mélange des tensioactifs à contre-ion sodium et des tensioactifs cationiques à contre-ion chlore, des suspensions diluées de vésicules multilamellaires étaient obtenues. Étant donnée la présence des contre-ions initiaux, ces suspensions de vésicules étaient étonnamment stables. Une dizaine d'années plus tard, cette surprenante stabilité colloïdale à partir d'un mélange anionique et cationique hors équimolarité a encore été améliorée par Eric Kaler en utilisant un contre-ion très lié à la vésicule, car inclus dans la bicouche : le tosylate.

Des vésicules spontanées et stables comportant un petit nombre de bicouches concentriques ont ainsi été préparées.

En éliminant le sel de fond, Monique Dubois à Saclay a découvert en 1997 que si l'on mélange lentement, en quantités non équimolaires, un acide gras et un tensioactif cationique à contre-ion hydroxyde, la réaction acido-basique de ces deux molécules amphiphiles conduit à la formation « d'objets » clos auto-assemblés, facettés et creux, dont le diamètre est d'environ 1 micron. L'idée initiale était d'essayer de synthétiser des colloïdes plats comme des « argiles organiques » de synthèse et ayant une charge électrique brute de surface modulable par ajustement des rapports molaires, un peu comme pour les substitutions dans les argiles.

A une concentration de 5 g/L, comprenant 60 % d'acide gras et 40 % de tensio-actif cationique sous forme hydroxyde, le volume encapsulé est de l'ordre de 20 %.

Constitués d'une seule bicouche d'hydrocarbures cristallisés (figure A), ces cristaux géants sont plans à l'échelle moléculaire, comme dans le mica, et ont une épaisseur constante de 4,3 nanomètres. Leur rigidité extraordinaire, de l'ordre du gigapascal, est voisine de celle des polymères en dessous de leur température de cristallisation. Cette rigidité jusqu'alors inconnue dans les assemblages organisés d'amphiphiles est due à leur structure en sandwich : en effet, le cœur hydrophobe est entouré de deux réseaux de liaisons faibles ioniques. Ces liaisons sont réticulées à deux dimensions dans un réseau hexagonal. Les propriétés optiques et mécaniques inhabituelles font

qu'il est possible d'observer ce nouveau type de colloïdes avec un bon microscope optique sans colorant. Par microscopie électronique, et dans certaines compositions, des objets réguliers sous forme d'icosaèdres creux sont formés. Ces objets creux portent douze pointes, sur lesquelles on trouve des pores. La modélisation mésoscopique visible sur la figure B, effectuée par Émile Perez à l'IMRCP (CNRS/Toulouse), a permis de comprendre que c'est l'énergie de pliure sur les trente arêtes qui est minimisée lorsque l'icosaèdre creux est formé. La forme principalement icosaédrique des objets est facile à démontrer par cryofracture, par la révélation de pentagones issus du plan de fracture et régulièrement disposés autour d'une pointe.

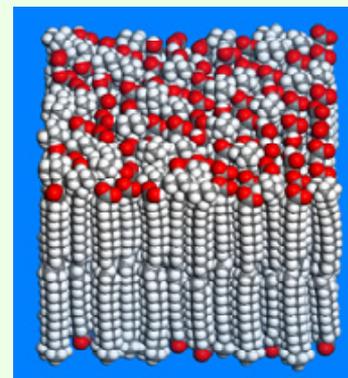


Figure A - Modèle moléculaire montrant la bicouche cristallisée portant un réseau de surface hexagonal de charges positives et négatives alternées.

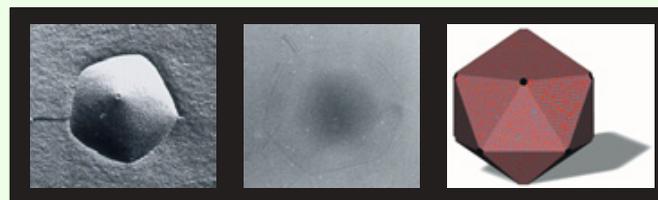


Figure B - Image par cryofracture (à gauche), microscopie classique de transmission (après déformation due à l'inclusion du colloïde dans un film plus fin que son diamètre) et modèle mésoscopique d'un icosaèdre creux géant cristallisé portant des trous sur les pointes.

C'est l'étude systématique par de nombreuses techniques de la physico-chimie, puis la compréhension thermodynamique et enfin le développement d'applications dans le domaine de l'encapsulation, qui ont motivé l'attribution du Prix 2004 de la Société Européenne des Colloïdes et Interfaces (ECIS), sponsorisé par la société Rhodia.

Pour en savoir plus

Dubois M. *et al.*, *PNAS*, 2004, vol. 101, n° 42, p. 15083.

* Le prix ECIS est sponsorisé par Rhodia.

** Thomas Zemb est également responsable du Laboratoire interdisciplinaire de l'Organisation nanométrique et supramoléculaire LIONS (CEA/DSM/DRECAM/SCM).

Courriel : thomas.zemb@cea.fr



SFC Eurochem Nancy 2005
28 août-1^{er} septembre 2005

<http://www.sfceurochem.com>

Tarifs préférentiels pour les membres de la SFC et sociétés consœurs.

• Contact : Tél. : 03 83 68 47 82. Fax : 03 83 68 47 85. Courriel : eurochem2005@sfceurochem.com

Rapidité des systèmes redox et mesure de leurs courants d'échange

Jean-Paul Diard, Bernard Le Gorrec et Claude Montella

Résumé	Un diagramme de zone cinétique pour la réaction redox étudiée en régime stationnaire est construit. Il met en évidence les deux types de contrôle cinétique de la réaction redox : transfert électronique ou transport de matière. Son utilisation permet de déterminer les conditions de mesure de la densité du courant d'échange d'une réaction redox étudiée en régime stationnaire, par exemple sur une électrode à disque tournant.
Mots-clés	Réaction redox, cinétique électrochimique, diagramme de zone, électrode à disque tournant.
Abstract	Condition for the determination of exchange current density for redox reactions A kinetic case diagram is drawn for electrochemical redox reactions studied under steady-state conditions. This diagram highlights the two types of kinetic control for redox reactions: charge or mass transfer. Using this case diagram it is possible to determine the conditions of measurement of the exchange current density for a redox reaction studied under steady-state conditions, on a rotating disk electrode for example.
Keywords	Redox reaction, electrochemical kinetic, case diagram, rotating disk electrode.

Dans un article consacré à la réalisation d'un potentiostat, des courbes intensité-potential relatives aux couples redox Fe(III)/Fe(II) et As(V)/As(III) ont été présentées [1]. Les auteurs écrivent que la différence de comportement entre les deux systèmes est flagrante : le premier système est rapide, le second est lent ; puis ils ajoutent : « *Bien sûr, ces courbes peuvent ensuite être exploitées : détermination des E° , des courants d'échange i_0 , vérification de la loi de Tafel, détermination des courants limites de diffusion...* »

Le but de cet article est de rappeler le plus simplement possible les conditions de mesure des paramètres cinétiques d'une réaction redox en régime stationnaire.

Réaction redox en régime stationnaire

Pour que la réaction redox $O + n e \leftrightarrow R$, dont le transfert électronique est caractérisé par la densité de courant d'échange i_0 et les facteurs de symétrie α_o et α_r , soit étudiée en régime stationnaire, il est nécessaire que des conditions de transport de matière stationnaires soient établies dans la solution électrolytique. Ces conditions de transport des espèces électroactives par diffusion et convection en présence d'un électrolyte support sont caractérisées par les constantes de transport de matière m_O et m_R , ou de façon équivalente par les valeurs des courants limites de transport des espèces électroactives, i_{dO} et i_{dR} , avec :

$$i_{dO} = -nFm_OO^*, i_{dR} = nFm_RR^* \quad (1)$$

où O^* et R^* sont les concentrations initiales en oxydant et réducteur, et m_O et m_R , les constantes de transport de matières des espèces électroactives. L'étude d'une réaction redox sur une électrode à disque tournant (EDT) en platine, par exemple, en présence d'un électrolyte support, mène

à des expressions théoriques des constantes m_O et m_R dans le cadre de la théorie de Levich [2]. L'expression de la courbe densité de courant vs surtension d'électrode s'écrit alors [3-4] :

$$i_f = \frac{i_0(\exp(\alpha_o n f \eta) - \exp(-\alpha_r n f \eta))}{1 + i_0 \left(\frac{\exp(\alpha_o n f \eta)}{i_{dR}} - \frac{\exp(-\alpha_r n f \eta)}{i_{dO}} \right)} \quad (2)$$

où la surtension d'électrode est par définition donnée par $\eta = E - E_{\text{éq}}$, avec la tension $E_{\text{éq}} = E_{\text{th}}$ qui suit la loi de Nernst et $f = F/(RT)$.

Réactions redox lente ou rapide

Réaction redox lente

On dit que la réaction redox est lente lorsque la valeur de sa densité de courant d'échange i_0 est petite. Si i_0 est infiniment petit, alors le terme $i_0(\exp(\alpha_o n f \eta)/i_{dR} - \exp(-\alpha_r n f \eta)/i_{dO})$ est petit devant 1 pour les valeurs finies de surtension. La densité du courant faradique est alors voisine de la densité du courant de transfert, notée i_t , avec :

$$i_f \approx i_t = i_0(\exp(\alpha_o n f \eta) - \exp(-\alpha_r n f \eta)) \quad (3)$$

La densité du courant de transfert n'est fonction que des paramètres du transfert électronique et non plus de ceux du transport des espèces électroactives. La valeur de la densité de courant est insensible aux conditions d'agitation de la solution électrolytique. Dans ces conditions, une représentation de résultats expérimentaux dans le plan de Tafel, où l'on porte $\log|i_f|$ en fonction de la surtension, permet une détermination expérimentale de i_0 et des facteurs de symétrie α_o et α_r [3].

Réaction redox rapide

On dit que la réaction redox est rapide lorsque la valeur de la densité de courant d'échange i_0 est grande. Si i_0 est infiniment grand, alors le terme $i_0(\exp(\alpha_o n f \eta)/i_{dR} - \exp(-\alpha_r n f \eta)/i_{dO})$ est grand devant 1. La densité du courant faradique est alors voisine du courant de transport de matière noté i_d avec, puisque $\alpha_o + \alpha_r = 1$:

$$i_f \approx i_d = \frac{\exp(nf\eta) - 1}{\frac{\exp(nf\eta)}{i_{dR}} - \frac{1}{i_{dO}}} \quad (4)$$

La densité du courant de transport de matière n'est fonction que des paramètres de transport des espèces électroactives et non plus de ceux du transfert électronique. Il est clair que dans ce cas limite, tout tracé de courbe expérimentale densité de courant vs surtension d'électrode ne peut mener à la détermination des paramètres du transfert électronique de la réaction redox qui sont absents de la relation (4), mais seulement à ceux du transport de matière.

Diagramme de zones cinétiques

La construction d'un diagramme de zones cinétiques permet de préciser la condition que doit remplir i_0 pour pouvoir être mesurable en régime stationnaire [3-4]. Pour simplifier la construction d'un tel diagramme, les deux courants limites de transport de matière i_{dO} et i_{dR} seront par la suite supposés égaux en valeur absolue, soit $i_{dR} = -i_{dO} = i_{dO,R}$, c'est-à-dire pour des concentrations initiales et des coefficients de diffusion des espèces redox égaux. Les relations (2) et (4) s'écrivent alors :

$$i_f = \frac{i_0(\exp(\alpha_o n f \eta) - \exp(-\alpha_r n f \eta))}{1 + \frac{i_0}{i_{dO,R}}(\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta))} \quad (5)$$

$$i_d = \frac{i_{dO,R}(\exp(nf\eta) - 1)}{\exp(nf\eta) + 1} = i_{dO,R} \tanh(nf\eta/2) \quad (6)$$

l'expression de la densité du courant de transfert (3) étant inchangée.

On déduit des expressions de i_f , i_t et i_d que l'inverse de la densité du courant stationnaire s'exprime comme la somme des inverses des densités des courants de transfert électronique et de transport de matière :

$$\frac{1}{i_f} = \frac{1}{i_t} + \frac{1}{i_d} \quad (7)$$

ce qui montre que la valeur absolue de i_f est toujours inférieure à celles de i_t et de i_d . On peut déterminer les domaines de valeurs des paramètres cinétiques et des paramètres expérimentaux d'un système redox tels que la densité de courant i_f soit proche de i_t ou de i_d , en utilisant le critère de comparaison suivant :

$$\frac{i_{lim} - i_f}{i_f} \leq \varepsilon \Leftrightarrow \frac{i_{lim}}{i_f} \leq 1 + \varepsilon \quad (8)$$

où i_{lim} désigne soit i_t , soit i_d et ε , une constante de faible valeur, choisie par exemple égale à 0,05, soit :

$$i_{lim} = i_t \Rightarrow \frac{i_t}{i_d} \leq \varepsilon \Leftrightarrow \frac{i_0}{i_{dO,R}}(\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta)) \leq \varepsilon \quad (9)$$

$$i_{lim} = i_d \Rightarrow \frac{i_d}{i_t} \leq \varepsilon \Leftrightarrow \frac{i_0}{i_{dO,R}}(\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta)) \geq 1/\varepsilon \quad (10)$$

et l'on dit que la cinétique de la réaction redox est contrôlée :
- par le transfert électronique dans des conditions expérimentales telles que :

$$\begin{aligned} \frac{i_0}{i_{dO,R}}(\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta)) &\leq \varepsilon \\ \Rightarrow \frac{i_0}{i_{dO,R}} &\leq \frac{\varepsilon}{\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta)} \end{aligned} \quad (11)$$

- par le transport de matière lorsque :

$$\begin{aligned} \frac{i_0}{i_{dO,R}}(\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta)) &\geq \frac{1}{\varepsilon} \\ \Rightarrow \frac{i_0}{i_{dO,R}} &\geq \frac{1}{\varepsilon(\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta))} \end{aligned} \quad (12)$$

- ou simultanément par les deux processus lorsque :

$$\varepsilon < \frac{i_0}{i_{dO,R}}(\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta)) < 1/\varepsilon$$

Ce dernier cas correspond à un contrôle mixte de la vitesse de réaction par le transfert électronique et le transport de matière. Pour représenter graphiquement les deux conditions (11) et (12), on peut choisir de porter $\log(i_0/i_{dO,R})$ en fonction de η pour des valeurs données de α_o , α_r , n , f et ε . Le diagramme de zones cinétiques d'un système redox, tracé pour $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$ en prenant $\varepsilon = 0,05$, est présenté sur la figure 1 ainsi que trois courbes i_f vs η aux allures typiques.

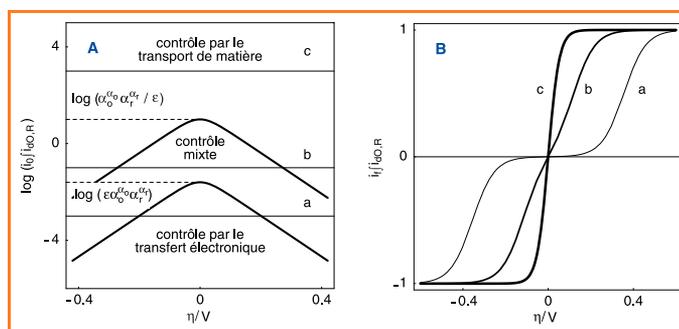


Figure 1 - A : Diagramme de zones de contrôle de la cinétique d'une réaction redox par le transfert électronique et/ou le transport de matière en régime stationnaire. Diagramme tracé pour $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $\varepsilon = 0,05$, à la température de 25 °C, et trajectoires en tension d'électrode pour les trois courbes de la figure B.

B : Courbes $i_f/i_{dO,R}$ vs η tracées pour $i_f/i_{dO,R} \approx 10^{-3}$ (a), 10^{-1} (b), 10^3 (c).

La tension d'équilibre du système redox se repère sur le diagramme précédent selon $\eta_{\text{éq}} = 0$. On remarque que la cinétique de la réaction redox n'est contrôlée par aucun processus élémentaire à l'état d'équilibre, la densité de courant étant dans ce cas nulle et insensible aux paramètres cinétiques de transfert électronique et de transport de matière ; les zones de contrôle cinétique ne sont donc pas définies sur la verticale d'abscisse 0.

Le diagramme de zone précise les notions de système rapide ou lent. C'est la valeur du rapport $i_0/i_{dO,R}$ qui pilote la forme de la courbe densité de courant vs surtension, et non la valeur de la densité du courant d'échange. Le diagramme de zone est symétrique lorsque $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$. Il montre que

la réaction électrochimique redox est contrôlée par le transport de matière, quelle que soit la valeur de la surtension, lorsque $i_0/i_{dO,R} > \alpha_o^{\alpha_o} \alpha_r^{\alpha_r} / \varepsilon$. Il est alors impossible de déterminer les paramètres cinétiques i_0 , α_o et α_r de la réaction redox puisque pour le critère retenu :

$$i_f \approx i_d = \frac{i_{dO,R} (\exp(nf\eta) - 1)}{\exp(nf\eta) + 1}$$

Ce diagramme montre aussi que, quel que soit le rapport $i_0/i_{dO,R}$, la cinétique de la réaction redox est toujours contrôlée par le transport de matière pourvu que la surtension, en valeur absolue, devienne suffisamment élevée.

La détermination des paramètres cinétiques ne peut être envisagée par la méthode des droites de Tafel que lorsque le courant faradique est assimilable au courant de transfert dans une certaine zone de surtension et qu'alors des droites asymptotiques de Tafel sont observables dans le plan semi-logarithmique $\log|i_f|$ vs η , c'est-à-dire lorsque $i_0/i_{dO,R} < \varepsilon \alpha_o^{\alpha_o} \alpha_r^{\alpha_r}$. Cette condition nécessaire n'est pas suffisante.

Il est de plus nécessaire que la surtension soit suffisamment élevée en valeur absolue pour qu'une des deux exponentielles de la relation (3) soit négligeable devant l'autre. En pratique, i_t atteint un des deux courants partiels d'oxydation i_{to} ou de réduction i_{tr} à 5 % près lorsque $\eta \geq 80$ mV ou $\eta \leq -80$ mV respectivement, pour $n = 1$ à 25 °C. Il faut ensuite que la courbe $\log|i_f|$ vs surtension soit assimilable à une droite de Tafel dans une certaine plage de surtension. Si l'on choisit comme critère que cette approximation soit possible pour une décade de courant, on trouve que le domaine de surtension est au minimum de $\Delta\eta = \ln 10 / (\alpha_o n f)$, soit 118 mV pour $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $n = 1$ à 25 °C où $f = 38,9 \text{ V}^{-1}$.

Il faut donc que la largeur en surtension de la zone de contrôle par le transfert électronique soit supérieure à $2(180 + 118) \approx 400$ mV. Le report graphique de ces conditions est effectué sur la figure 2. Il est possible de déterminer la valeur du rapport $i_0/i_{dO,R}$ telle que la valeur de la surtension soit de ± 200 mV à l'aide de la relation (11). On obtient comme valeur $i_0/i_{dO,R} \approx 10^{-3}$. La condition pour que la courbe $\log|i_f|$ vs η soit assimilable à une droite de Tafel, au moins sur une décade de courant, s'écrit donc $i_0/i_{dO,R} < 10^{-3}$.

La figure 3 présente la courbe densité de courant faradique vs surtension d'électrode et les droites asymptotiques de Tafel tracées dans la représentation semi-logarithmique de Tafel lorsque $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $n = 1$, à la température de 25 °C et lorsque $i_0/i_{dO,R} \approx 10^{-3}$.

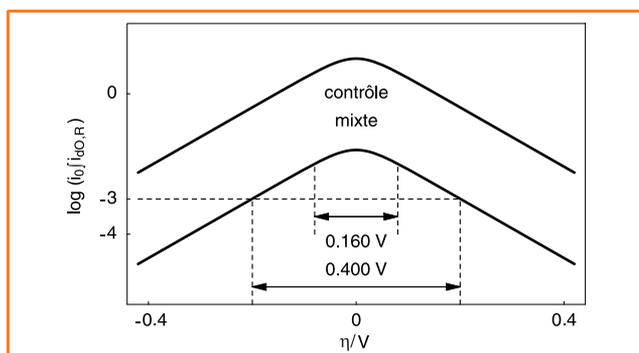


Figure 2 - Diagramme de zones de contrôle de la cinétique d'une réaction redox par le transfert électronique et/ou le transport de matière en régime stationnaire, tracé pour les valeurs des paramètres de la figure 1.

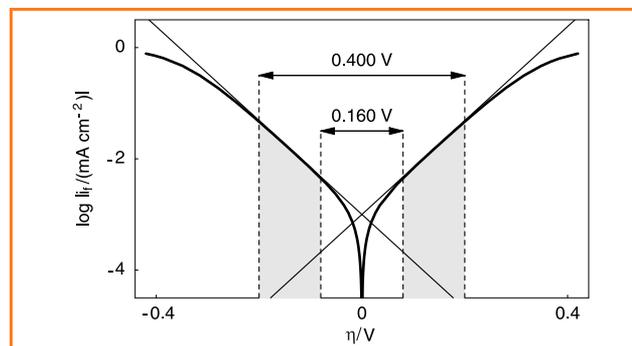


Figure 3 - Courbe $\log|i_f|$ vs η (trait épais) et droites de Tafel (trait fin) tracées dans la représentation semi-logarithmique de Tafel lorsque $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $n = 1$, $i_0/i_{dO,R} \approx 10^{-3}$ et à la température de 25 °C. En gris : zones de surtension où la courbe $\log|i_f|$ vs η est assimilable à une droite asymptotique de Tafel.

Conclusion

Il n'est donc pas toujours possible de mesurer en régime stationnaire les paramètres cinétiques d'une réaction redox. La construction d'un diagramme de zones cinétiques montre, dans le cas particulier de facteurs de symétrie égaux et de courants limites de transport de matière de l'oxydant et du réducteur égaux, que la valeur du courant d'échange doit être mille fois plus petite que celle des courants limites de transport des espèces par diffusion-convection.

Pour une étude effectuée sur une EDT, la valeur typique de la constante de transport de matière est voisine de $m = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ [4]. Le courant limite de transport de matière donné sur une EDT par la relation (1) est voisin dans ces conditions de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour une concentration des espèces redox de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Seules des densités de courant d'échange telles que $i_0 < 5 \cdot 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ peuvent alors être mesurées par la méthode des droites de Tafel. D'autres méthodes d'exploitation des données expérimentales (correction de diffusion, tracé de Koutecky-Levich, identification paramétrique globale) peuvent être mises en œuvre [3-4].

Références

- [1] Deluzarche M., Zimmerlin E., Réalisation d'un potentiostat, tracé de courbes intensité-potentiel, *L'Act. Chim.*, avril 2002, p. 24.
- [2] Levich V.G., *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice Hall, 1962.
- [3] Diard J.-P., Le Gorrec B., Montella C., *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris, 1996.
- [4] Montella C., Diard J.-P., Le Gorrec B., *Exercices de cinétique électrochimique. I. Régime stationnaire*, Hermann, Paris, 2000.



J.-P. Diard

Jean-Paul Diard

est professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble et enseigne l'électrochimie à l'École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble*.



B. Le Gorrec

Bernard Le Gorrec

est professeur à l'Université Joseph Fourier et enseigne l'électrochimie au Département de mesures physiques de l'Institut Universitaire de Technologie de Grenoble.



C. Montella

Claude Montella

est maître de conférences à Polytech'Grenoble, Université Joseph Fourier, et enseigne l'électrochimie dans la filière Ingénieur en sciences et génie des matériaux.

* École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble, Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et interfaces, Domaine Universitaire, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères. Courriel : Jean-Paul.Diard@enseeg.inpg.fr

Sucres et chimie

Gérard Descotes



Cet article s'inscrit dans la série publiée suite à la conférence du club Histoire de la chimie qui s'est tenue à Lyon le 19 juin 2003, consacrée à Victor Grignard et au *Traité de Chimie organique* (voir *L'Act. Chim.*, **2004**, 275, p. 35).

Résumé

Le tome VIII de l'ouvrage de chimie organique de Victor Grignard est consacré aux hydrates de carbone ou sucres. A partir des connaissances de l'époque sur la chimie de ces composés, l'article tente de montrer l'évolution des données scientifiques après la Seconde Guerre mondiale sur ce sujet. Ainsi, la structure et plus précisément les conformations de ces composés sont indiquées, de même que les transformations chimiques justifiées par des mécanismes réactionnels ainsi que leurs applications industrielles telles que la sucrochimie.

Mot-clés

Sucres, structure, conformations, réactions, applications.

Abstract

Carbohydrates and chemistry

The chapter VIII of the Victor Grignard collection is devoted to carbohydrates. Starting from the knowledge on these compounds, the scientific evolution after the Second War concerns the structure of carbohydrates (conformations and conformational analysis), their chemical transformations (applying mechanisms of reactions) and their applications in industry with some typical examples (sacrochemistry).

Keywords

Carbohydrates, reactions, structure, conformations, applications.

Le tome VIII du *Traité de Chimie organique* publié sous la direction de Victor Grignard traite, entre autres composés, de l'étude des oses et holosides, des hétérosides, ainsi que de l'amidon et de la cellulose, sans négliger les industries des matières amylacées et des sucres en général.

Le constat et l'évolution des aspects structuraux, réactionnels et des applications des sucres seront successivement résumés en insistant sur les apports scientifiques postérieurs aux descriptions de cet ouvrage publié en 1938.

Aspects structuraux

La structure des oses et holosides est décrite par V. Hasenfratz et M. Frejacques en utilisant la classification habituelle des **aldoses** et **cétoses**. Ainsi, les formules de ces

dérivés sont données sous formes linéaires selon la filiation dérivée de l'aldéhyde D- ou L-glycériques pour les aldoses (*figure 1a*).

Pour les cétooses, la filiation résulte de l'insertion de nouveaux carbones porteurs de groupes hydroxyles sur le D- ou L-erythrose (*figure 1b*).

L'insuffisance de telles formules est aussitôt soulignée en tenant compte des interactions entre les groupes carbonyles des aldoses ou cétooses avec les groupes hydroxyles de la chaîne des sucres. Ainsi, les deux formes cycliques du D-glucose sont décrites avec les structures des α - et β -D-glucopyranoses.

La technique du « lasso » est alors utilisée pour représenter l'hétérocyclisation conduisant à ces deux composés que sont l' α -D et le β -D-glucopyranose (*figure 2*).

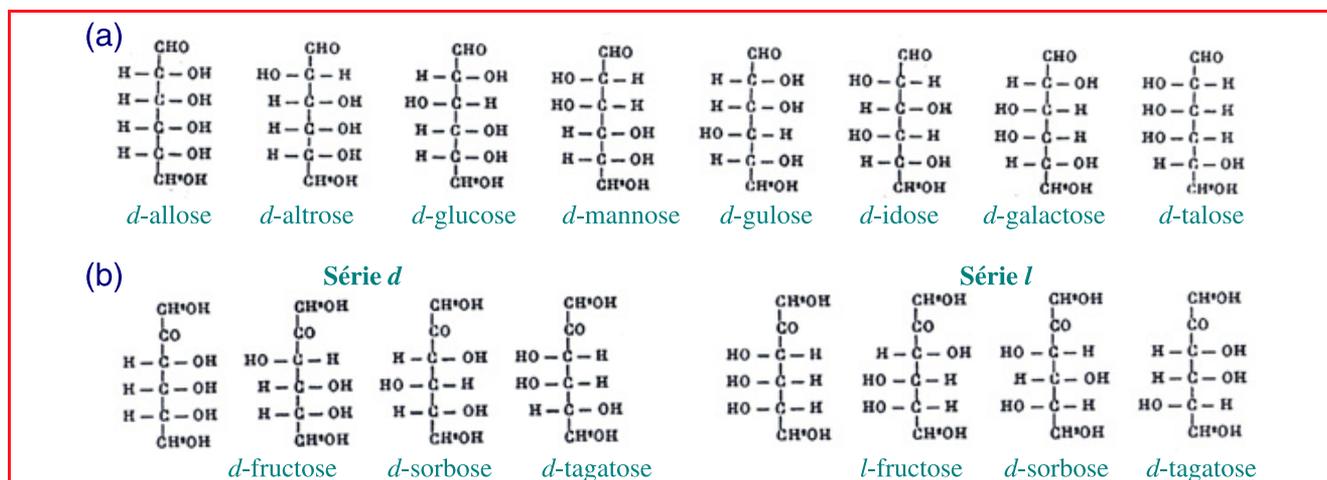


Figure 1 - (a) aldoses de la série d ; (b) : cétooses.

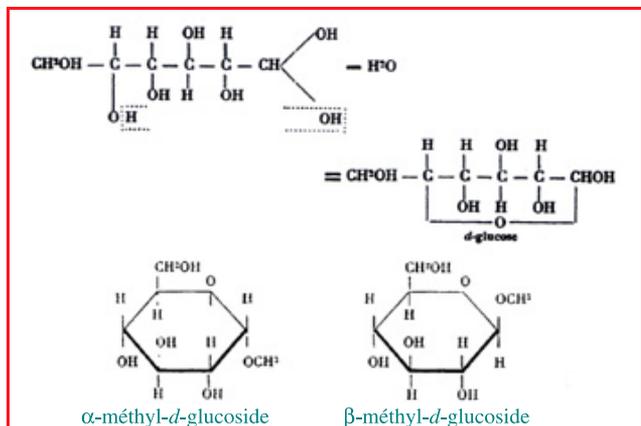


Figure 2 - L'hétérocyclisation conduisant à l'α-D et au β-D-glucopyranose.

Les structures furanosiques sont également représentées sans précisions particulières. Bien entendu, les notions de **conformations** de ces composés ne sont pas abordées et la représentation chaise classique habituelle de tels sucres n'est pas encore connue. La nomenclature de ces conformations telles qu'elles sont représentées apparaîtra plus tard avec la dénomination ${}^4C_1 \rightleftharpoons {}^1C_4$ ou $C1 \rightleftharpoons 1C$ (figure 3).

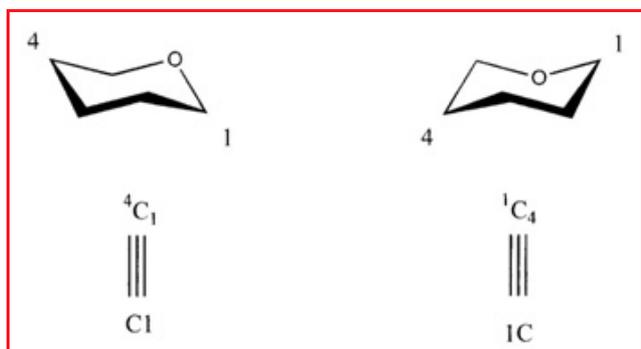


Figure 3 - Conformations et nomenclature.

Liés à ces conformations, les **effets conformationnels** tels qu'ils sont envisagés aujourd'hui (effet anomère, exo-anomère) et aussi parfois contestés (effet anti-anomère) ne sont également pas décrits car inconnus (figure 4), avec :

- la préférence axiale des substituants électro-négatifs : **effet anomère** ;
- l'orientation antiparallèle de la liaison exocyclique OR par rapport à la liaison C1-C2 : **effet exo-anomère** ;
- la préférence équatoriale de substituants électro-positifs avec un changement de la conformation chaise pour une conformation bateau ou twist : effet **anti-anomère**.

Ces effets structuraux qui justifient souvent la réactivité des sucres constituent des apports fondamentaux de la glycochimie après la Seconde Guerre mondiale.

Réactions décrites dans le *Traité* de Victor Grignard

La grande majorité des réactions des sucres est décrite dans le *Traité* de V. Grignard selon des classifications résumées ci-dessous :

- i - Réduction et oxydation

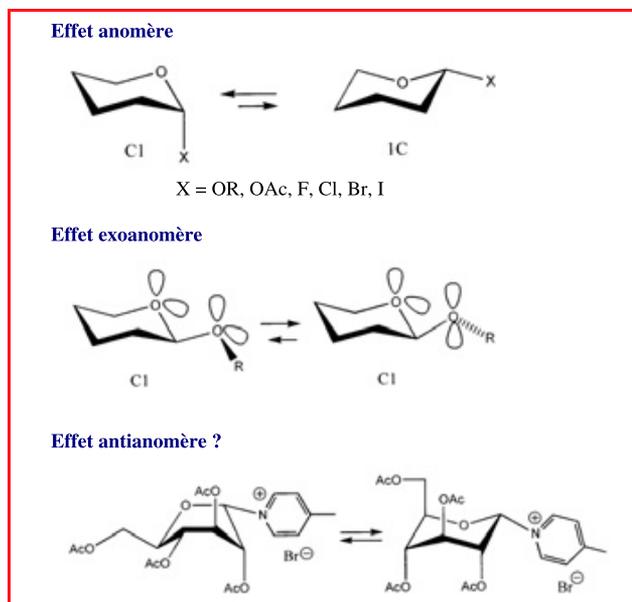


Figure 4 - Effets conformationnels.

- ii - Influence de la chaleur
- iii - Action des acides et des bases
- iv - Synthèse des mercaptals
- v - Préparation des éthers
- vi - Réactions d'acétalisation

Si l'on admet que les grandes réactions des sucres sont ainsi résumées, le *Traité* ne rend pas compte de la réactivité comparée des groupes pseudo-acétaliques dits « anomères », des groupes OR acétaliques et des groupes OH alcooliques.

En simplifiant les données mécanistiques établies par le développement des mécanismes réactionnels appliqués aux sucres, la figure 5 permet d'établir une hiérarchie habituellement observée de la réactivité des groupements précités.

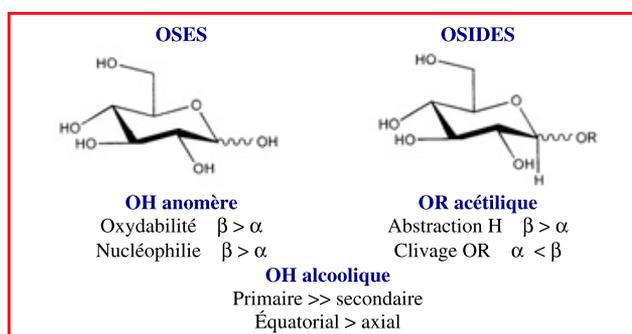


Figure 5 - Réactivité comparée.

L'approche des **intermédiaires réactionnels** permet d'établir ainsi une réactivité « anomérique » que l'on peut différencier selon le type de carbone électrophile (cationique, radicalaire), nucléophile ou carbénique (figure 6).

Ainsi, les réactions décrites dans le *Traité* de V. Grignard sont aujourd'hui éclaircies et différenciées selon le type d'anomère α ou β utilisé. L'oxydation des aldoses par le brome montre des vitesses de réaction lentes pour l'α- et plus rapides pour le β-D-glucose, alors que le traitement des osides α- ou β- correspondants effectué avec l'ozone montre l'inertie des groupes acétaliques axiaux (α) comparée à celle des groupes équatoriaux (β) (figure 7). Ces observa-

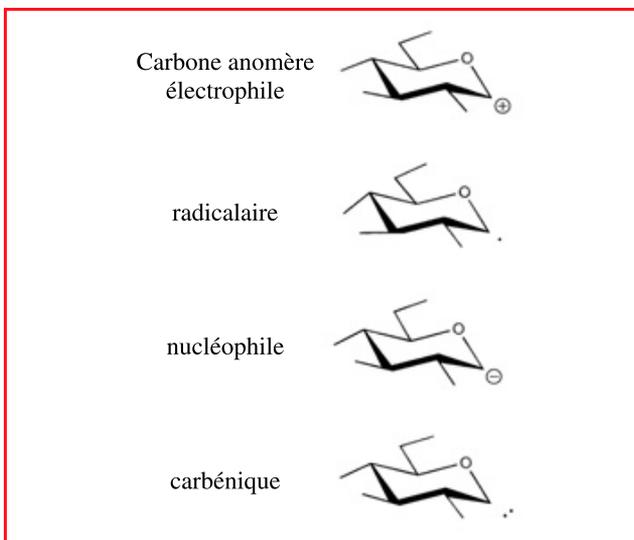


Figure 6 - Réactivité anomérique.

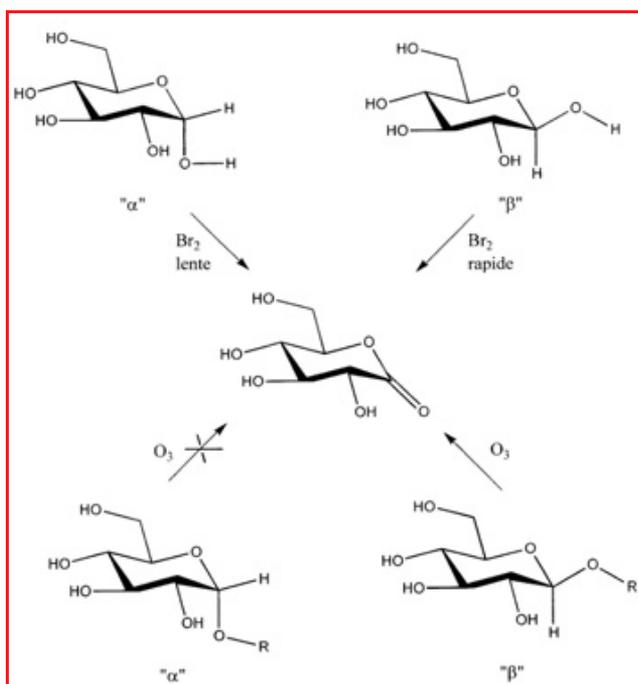


Figure 7 - Oxydabilité des oses et osides anomères.

tions montrent ainsi l'importance des positions conformationnelles des substituants anomères.

La réaction d'**acétalisation** des sucres avec les alcools décrite dans le *Traité* constitue le type même de transformation dont le contrôle régio- et stéréochimique est toujours de grande actualité du fait de la complexité des processus.

Aujourd'hui, les processus de **glycosylation** sont mieux connus, mieux contrôlés, mais toujours difficiles à prévoir. Il faut en effet tenir compte de l'activation du carbone anomère pour le « **donneur** » de groupe glycosyle et du choix de l'OH le plus nucléophile du sucre « **accepteur** » nécessitant une éventuelle préalable protection des autres groupements.

Si la **régiosélectivité** de la réaction est ainsi sensible- ment contrôlée, la **stéréosélectivité** demeure un problème toujours délicat pour la synthèse osidique. La détermination des pourcentages d'osides anomères α et β , l'effet des

groupes protecteurs voisins et en particulier en C-2 et l'influence des conditions expérimentales (catalyseur, solvants, concentration, température...) sont des critères difficiles à cerner pour obtenir des résultats de grande qualité (figure 8).

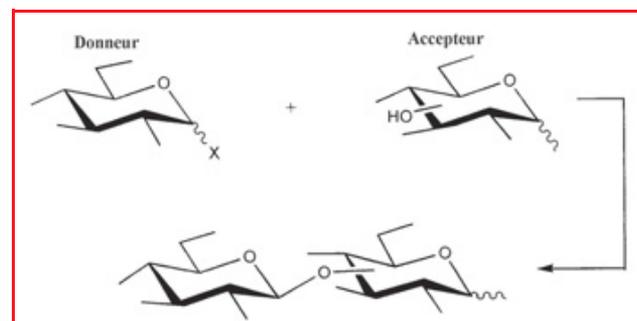


Figure 8 - Substitutions nucléophiles (O, S, N, C). Réaction de glycosylation : synthèse osidique chimique et enzymatique.

Quelques exemples de glycosylations sont résumés dans la figure 9 qui permettent d'estimer des taux raisonnables de dérivés osidiques α ou β résultant d'attaques plus ou moins bien stéréocontrôlées des groupements anomères activés (halogénures, anhydro, imidates, sels de sulfonium...).

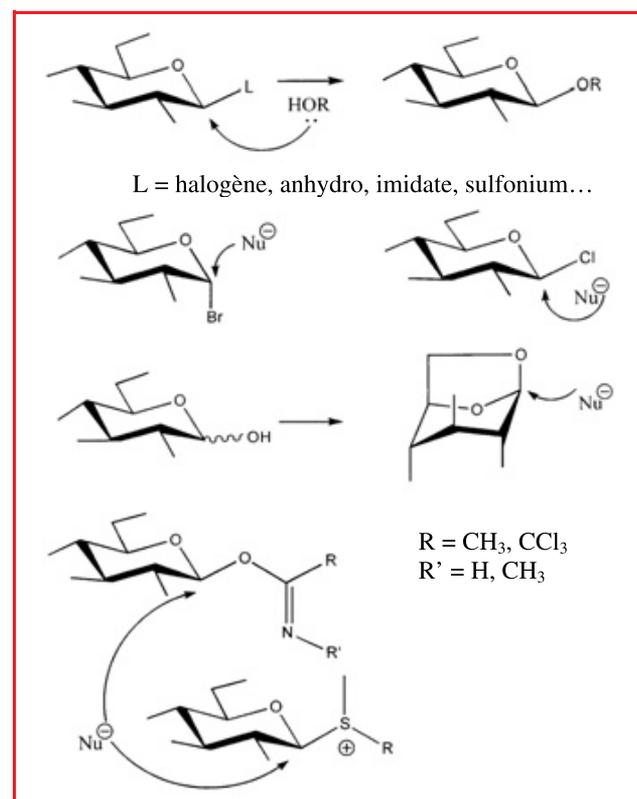


Figure 9 - Méthodes de glycosylations.

Ces réactions à caractère ionique doivent tenir compte de l'éventuelle « **participation** » des groupes protecteurs voisins en C-2 (R = acétate) ou de leur non-participation (R = benzyle = Bn) (figure 10).

Plus récemment, cette réactivité de glycosylation a été développée grâce à l'exploitation du changement de polarité

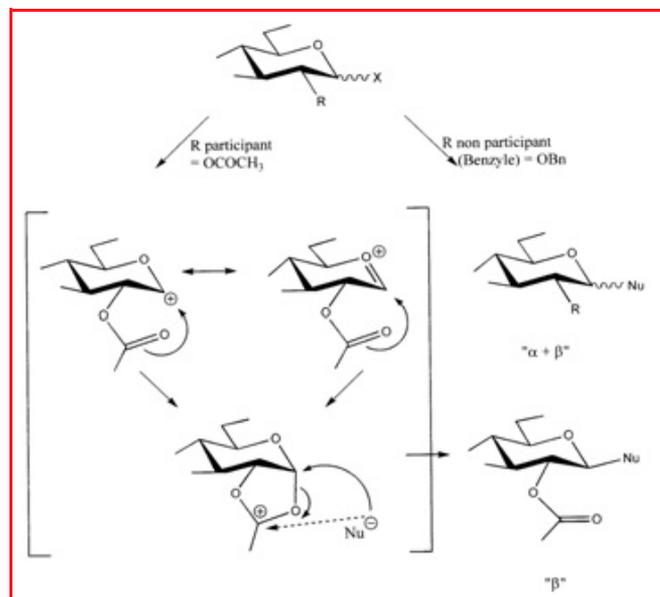


Figure 10 - Influence des substituants en C-2.

(« umpolung ») du carbone anomère. En effet, avec des substituants en position anomère facilitant l'obtention de carbanions ($Z = \text{SO}_2\text{R}$, NO_2 , $^+\text{PPh}_3$), la fixation d'électrophiles carbonés a pu être menée à bien pour aboutir entre autres à des « **C-glycosides** » grâce à la création d'une nouvelle liaison C-C (figure 11).

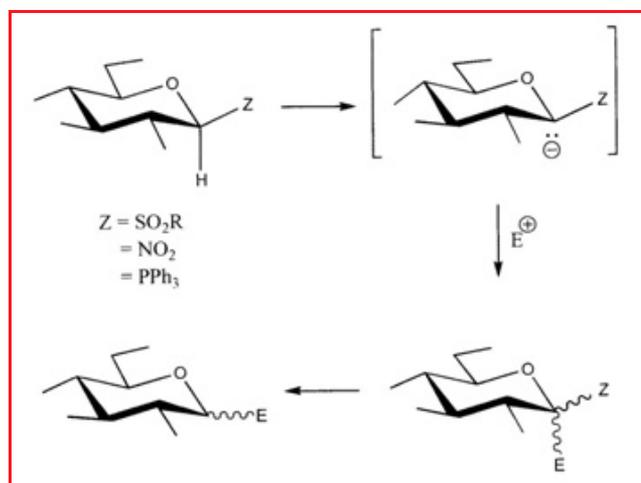


Figure 11.

De telles réactions peuvent être également envisagées avec des additions à caractère **radicalaire** sur les sucres insaturés de type « glycols ». La figure 12 donne un exemple d'une telle **addition** stéréocontrôlée montrant la formation privilégiée de l'anomère « α ». En généralisant, de telles observations ont été faites lors de **substitutions** radicalaires avec la création de nouvelles liaisons C-H, C-X, C-O, C-C au niveau du carbone anomère selon une disposition préférentiellement axiale (figure 13).

Enfin, l'exploitation de carbènes intermédiaires a été aussi ultérieurement décrite pour la fixation de systèmes spirocycliques sur ce même carbone anomère (figure 14).

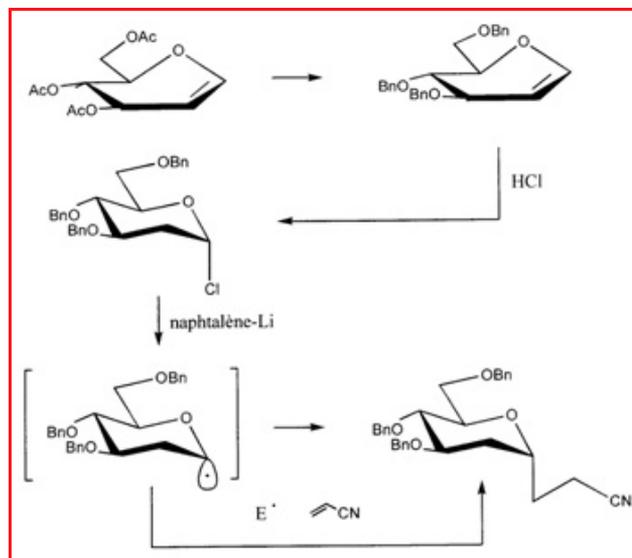


Figure 12 - Additions radicalaires de glycols.

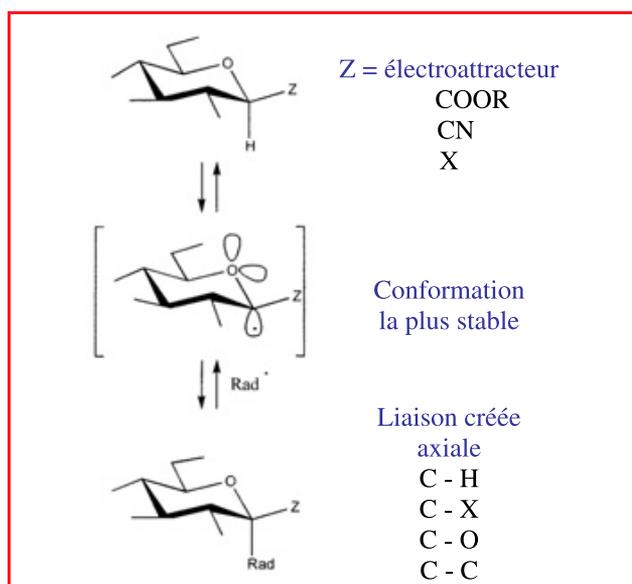


Figure 13 - Substitutions radicalaires.

Applications

Tous ces développements ont pu être exploités pour des synthèses d'un grand nombre de produits naturels à partir des sucres qui sont un des constituants majeurs du « pool chiral » qu'offre la Nature (tableau I). Dans les années 80, le caractère peu onéreux des sucres et leur abondance ont permis une énorme extension de leur utilisation en synthèse organique totale (tableau I), malgré les inconvénients d'utilisation de tels composés liés à leur thermoinstabilité, leur hydrosolubilité ou leur réactivité souvent complexe à prévoir.

Ainsi, la déoxygenation des sucres a pu être établie et développée (réaction de Barton) pour la synthèse de phéromones, de ligands chiraux, alors que l'assemblage des motifs chiraux par « effet template » a permis de réaliser la synthèse de toute une gamme de produits naturels divers (tableau II). Le motif « sucre » est ainsi retrouvé en traits épais

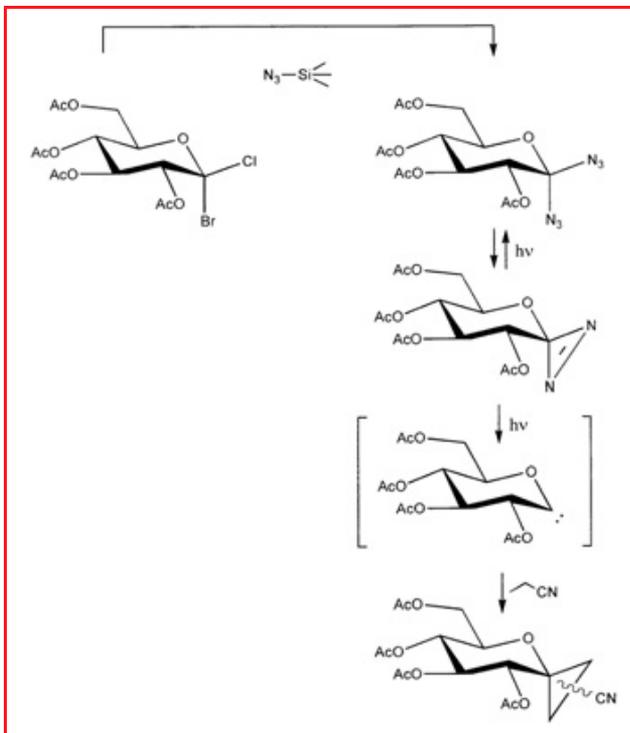


Figure 14 - Synthèses et applications de carbènes anomériques.

Tableau I.	
Synthèses chirales à partir de produits naturels « Pool chiral » Abondant et renouvelable	
Produits azotés	Produits non azotés
Alcaloïdes Aminoacides	Terpènes Lipides Sucres
Emploi des sucres	
Avantages	Inconvénients
Structures variées Cycliques Ouvertes 5 à 6 C Fonctions variées Oxygénées Azotées Soufrées Chiralité 5 C* sur 6 C Pureté 99 %	Thermostabilité (?) Hydrosolubilité (?) Régiosélectivité limitée (groupes protecteurs)

Tableau II - Stratégies de synthèses.	
Destruction de centres chiraux (déoxygénation)	
- Synthèses de phéromones - Synthèses de ligands chiraux	
Assemblage de centres chiraux (template)	
- Synthèses de carbocycles (prostaglandines) - Synthèses d'hétérocycles (O, N) - Synthèses de polyéthers (macrolides et antibiotiques)	

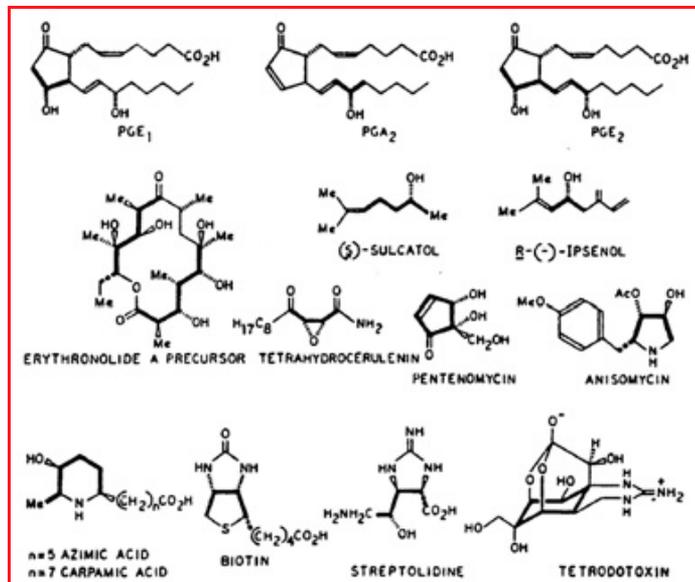


Figure 15 - Exemple de structures décrites dans la littérature où l'on retrouve le motif « sucre » en traits épais (Produits naturels synthétisés à partir de carbohydrates, 1979).

dans quelques exemples de structures décrites dans la littérature (figure 15).

L'aspect industriel n'a pas échappé au développement de la chimie des sucres au-delà des travaux initiaux décrits dans le *Traité* de V. Grignard. Ainsi, la représentation (incorrecte) du saccharose (figure 16a) extraite du paragraphe relatif à ce disaccharide doit être rectifiée à l'aide des connaissances acquises à la fin du XX^e siècle (figure 16b).

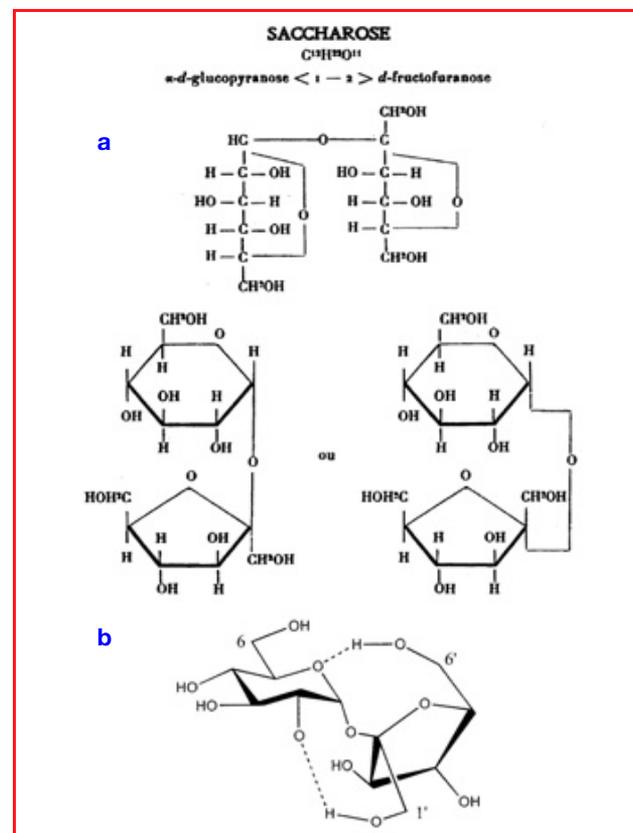


Figure 16 - Représentation du saccharide (a) extraite du *Traité* ; (b) rectifiée à l'aide des connaissances acquises à la fin du XX^e siècle.

Avantages	Inconvénients
Produit naturel pur Renouvelable Cristallisé Disponibilité	Solubilité Sensibilité aux acides Sensibilité à la température Mélanges régioisomères
Résultats	
Sucroesters Sucro « boosters » Sucro monomères Super édulcorants	Détergents Activateurs Polymères Sucralose

Pendant une vingtaine d'années, la « sucrochimie » s'est développée en France en exploitant les qualités du sucre (*tableau III*) (bon marché, pureté, biodégradabilité, etc.) à des fins non alimentaires. Ainsi, la synthèse de toute une gamme de produits a été mise au point, mais non exploitée à grande échelle, sauf pour les sucroesters dont le caractère amphiphile est exploité selon la longueur des chaînes grasses et le degré de substitution du saccharose (*figure 17*).

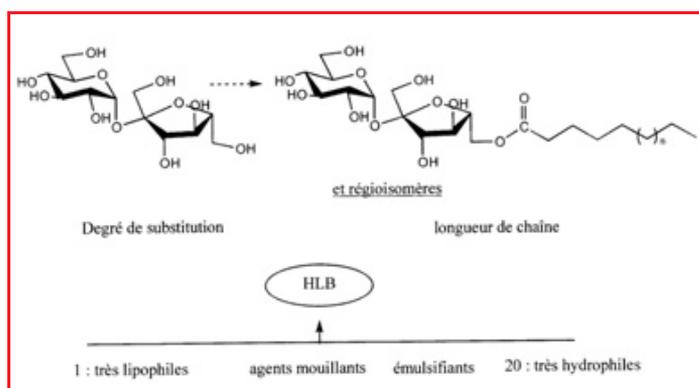


Figure 17 - Les sucroesters.

Ainsi, en résumé, l'utilisation des sucres a permis le développement de la synthèse organique associée à une analyse structurale largement amplifiée dans la seconde moitié du XX^e siècle. En outre, les synthèses enzymatiques et chimioenzymatiques de sucres naturels complexes ont pris le relais des processus organiques classiques. Un extrait paru en 1997 dans *Agra Valor* semble prédire pour le XXI^e siècle « un phénomène inéluctable » favorable à l'agrichimie après le règne absolu de la pétrochimie (voir *encadré*). Cette conclusion optimiste, mais encore irréaliste, permet d'envisager une évolution favorable à la glycochimie qui était, du temps de Victor Grignard, un rêve impensable et que démontre ainsi la révolution scientifique de ces dernières décennies résumée dans le plus récent ouvrage de Serge David, *Chimie moléculaire et supramoléculaire des sucres. Introduction chimique aux glycosciences* (Collection Savoirs Actuels, EDP Sciences/CNRS Éditions, 1995), ouvrage qui a

Encadré

Le XXI^e, siècle de l'agrichimie [1]

Prévoir l'avenir à long terme des cultures non alimentaires dans le monde relève quelque peu de la « boule de cristal ». Néanmoins, le président de l'Inra, Guy Paillotin s'est prêté à ce jeu. Il a estimé, lors du colloque, qu'il devrait y « avoir de la place » pour ces cultures, malgré la hausse de la demande alimentaire mondiale, liée à la croissance démographique. À terme, les cultures industrielles seront « probablement » faites dans des régions à agriculture « extensive », tandis que les cultures alimentaires seraient le fait de régions « intensives ».

Dans le secteur de l'énergie, il devrait « apparaître un gap » entre l'offre et la demande à partir des années 2030-2040, compte tenu de la raréfaction des ressources pétrolières et de la hausse des besoins, a indiqué pour sa part Georges Dupont-Roc, responsable des énergies renouvelables chez Shell. Le pétrole devenant rare, la biomasse destinée à la production d'énergie serait plus compétitive et pourrait couvrir, compte tenu des besoins, 400 millions d'hectares (y compris les forêts) en 2040, a-t-il expliqué.

Pour la chimie, « Le XX^e siècle a été celui du pétrole, le XXI^e sera celui de l'agrichimie », a assuré pour sa part le vice-président de Rhône Poulenc agrochimie, Jean-Pierre Decor. « Un phénomène inéluctable est en marche » : la chimie fine, donnant lieu à des produits à haute valeur ajoutée, réalisée aujourd'hui à partir de produits d'origine minérale, sera de plus en plus basée sur les matières premières agricoles.

Abondant dans ce sens, Michel Baron, directeur de la prospective chez Limagrain, a expliqué que le vrai « challenge » pour les prochaines années dans le secteur du non-alimentaire était de parvenir à produire, directement dans les plantes, des molécules toujours plus « élaborées ». Et cela, « seules les biotechnologies le permettront. »

[1] *Agra Valor*, mercredi 30 avril 1997, n° 38.

consacré la longue carrière d'un maître de la glycochimie en France.

La réactualisation du *Traité* de V. Grignard passe donc par l'intégration de tout l'acquis, brièvement et incomplètement signalé, des connaissances récentes faisant appel à la structure complexe des sucres, à leurs conformations, mais aussi à leur réactivité permettant de mieux contrôler leurs transformations chimiques ou biochimiques. L'énorme avancée des « glycosciences » durant le dernier demi-siècle démontre la vitalité de ce secteur qui a su se développer également en France comme partout ailleurs dans le monde.



Gérard Descotes

est professeur retraité de l'Université Lyon 1*.

* Laboratoire de chimie organique II, Université Claude Bernard Lyon I, Bât. 308 – CPE, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.
Courriel : descotes@univ-lyon1.fr

Retrouvez la SFC et L'Actualité Chimique sur la toile

<http://www.sfc.fr>

La catalyse hétérogène à base d'or

L'or, qui est le métal le plus noble, a longtemps été considéré comme catalytiquement inactif malgré un certain nombre de travaux publiés dans les années 70 mais qui ne révélèrent qu'une modeste activité pour des réactions d'hydrogénation. C'est en 1987 que le groupe du Dr Haruta découvrit les propriétés catalytiques tout à fait remarquables de l'or dans la réaction d'oxydation de CO ($\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) à basse température, entre 25 et -70 °C, réaction qu'aucun autre métal n'était capable de catalyser à de telles températures (figure 1). La clé de cette découverte fut la capacité de ce groupe à préparer des nanoparticules d'or de taille inférieure à 5 nm, supportées sur des oxydes réductibles (TiO_2 , Fe_2O_3) (figure 2), grâce à la mise au point de méthodes de préparation (coprécipitation et dépôt-précipitation) autres que les méthodes classiques d'imprégnation utilisées jusqu'alors. Ces travaux ont ouvert le champ à des recherches de plus en plus nombreuses, si l'on en juge par la multiplication du nombre de publications et de dépôts de brevets sur le sujet, et par le nombre de réactions que l'or s'est avéré pouvoir catalyser depuis.

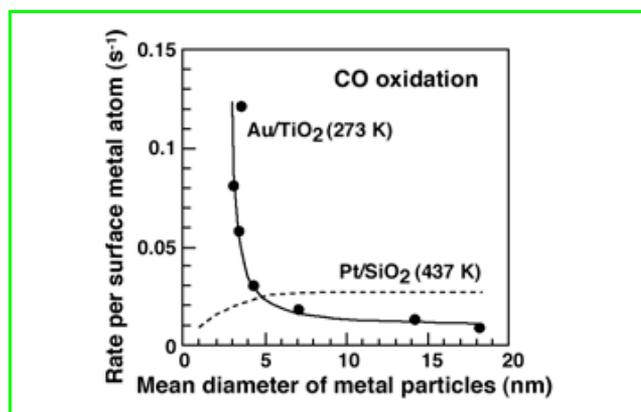


Figure 1 - Réaction d'oxydation de CO : nombre de rotations (vitesse de réaction par atome de surface et par seconde) en fonction de la taille moyenne des particules métalliques pour un catalyseur Au/TiO₂ et comparaison avec un catalyseur Pt/SiO₂ (extrait de Haruta M., *Gold Bull.*, 2004, 37, p. 27).

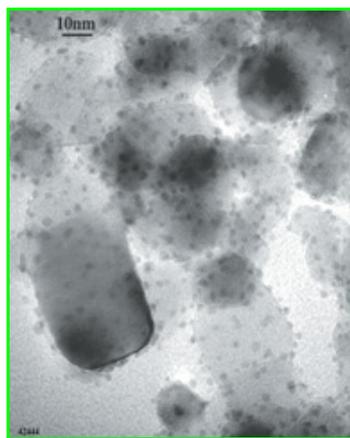


Figure 2 - Cliché de microscopie électronique montrant des nanoparticules d'or d'environ 2 nm supportées sur TiO₂ (extrait de Zanella R. et al., *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, p. 7634).

Réaction d'oxydation de CO

En dépit de l'apparente simplicité de cette réaction, son mécanisme sur les catalyseurs à l'or reste non élucidé. Toutefois, l'existence du couple nanoparticule d'or-support oxyde semble être un pré-requis pour que la réaction puisse avoir lieu. S'il est certain que CO peut s'adsorber sur les sites de basse coordination des particules d'or, en revanche, ni l'expérience, ni les calculs ne permettent d'affirmer que le dioxygène peut s'adsorber ou se dissocier sur ces particules. Trois types de mécanismes sont proposés dans la bibliographie. La réaction pourrait avoir lieu :

- (i) sur les particules d'or métallique. Un effet quantique de taille (perte des propriétés métalliques des particules de taille inférieure à 2-3 nm) permettrait l'adsorption/dissociation du dioxygène et le support ne jouerait qu'un rôle stabilisateur des nanoparticules ;
- (ii) au périmètre interfacial entre les particules d'or métallique, sur lesquelles le CO s'adsorbe, et le support oxyde réductible, sur lequel le dioxygène serait activé *via* la formation d'ions superoxydes O₂⁻ ;
- (iii) sur des sites cationiques d'or à l'interface or-support oxyde, tels que Au⁺-OH ; il n'y aurait pas nécessité d'un support réductible pour que la réaction puisse avoir lieu.

Autres applications potentielles de l'or en catalyse

Élimination du CO dans l'hydrogène

L'élimination du CO résiduel, présent dans l'hydrogène produit par reformage catalytique et destiné à alimenter les piles à combustible, est en enjeu important puisque moins de 10 ppm de CO empoisonne irréversiblement le platine de l'anode de la pile. Des catalyseurs à base d'or devraient permettre d'atteindre ce seuil avec deux réactions d'oxydation en présence d'excès d'hydrogène et à des températures de réaction proches de celle de fonctionnement de la pile (80 °C) : (1) la réaction de déplacement du gaz à l'eau (« water gas shift » : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Cette réaction se fait à plus basse température avec des catalyseurs à l'or supporté sur TiO₂, ZrO₂ ou Fe₂O₃ (< 200 °C) qu'avec des catalyseurs commerciaux au Ni (600 °C) ou au Cu (300 °C) ; (2) la réaction d'oxydation de CO par O₂. Par rapport aux autres métaux nobles, les catalyseurs à l'or supporté sur oxydes permettent d'oxyder à plus basse température et beaucoup plus sélectivement le CO que l'hydrogène.

Époxydation du propène

L'enjeu est de pouvoir réaliser cette réaction en une étape, au lieu des deux des procédés industriels actuels, qui de plus produisent des résidus indésirables, chlorés ou organiques. C'est également le groupe du Dr Haruta qui a montré la faisabilité de cette réaction en une étape, avec de l'or supporté sur des titano-silicates et à partir d'un mélange de propène, O₂ et H₂. Avec un rendement en oxyde de propène proche de 10 %, les récentes performances atteintes par des nanoparticules d'or dans des titano-silicates

Tableau I - Applications potentielles des catalyseurs à base d'or (extrait de Thompson D.T., *Appl. Catal. A*, **2003**, 243, p. 201).

Procédés chimiques	WGS, oxydation sélective, hydrogénation sélective, déshydrogénation
Génération d'énergie propre	Purification de l'hydrogène et électrocatalyseurs pour piles à combustible
Contrôle de la pollution automobile	Réduction sélective des NOx (NO, NO ₂) et oxydation du CO à basse température pour diminuer les émissions toxiques des moteurs d'automobiles au démarrage à froid
Contrôle de la pollution de l'air	Désodorisation et élimination de gaz toxiques en milieu confiné : trains, avions, sous-marins, bureaux, hôpitaux...
Incinération de déchets	Élimination des dioxines
Capteurs	Gaz inflammables (hydrocarbures) et toxiques (CO)

mésoporeux silylés et promus par Ba(NO₃)₂ en font potentiellement un catalyseur d'intérêt commercial.

Hydrogénation sélective des hydrocarbures insaturés

Une des caractéristiques des catalyseurs à base d'or est leur forte sélectivité dans les réactions d'hydrogénation sélective (leur activité est toutefois beaucoup plus faible que celle des catalyseurs au platine ou au palladium). Ainsi, 100 % du butadiène est hydrogéné en butènes, de même, 100 % de l'éthyne en éthène. Un enjeu industriel est la purification des oléfines destinées à la polymérisation, c'est-à-dire l'élimination des dioléfinés et des alcynes résiduels ; l'or pourrait être un bon candidat pour remplacer le palladium des catalyseurs, moins abondant et plus coûteux. Les catalyseurs à base d'or permettent également d'hydrogéner sélectivement des aldéhydes α,β -insaturés en alcools insaturés. Des sélectivités de 70 et 80 % en alcool crotylique (but-2-en-1-ol) peuvent être atteintes en hydrogénation du crotonaldéhyde (but-2-éнал) en présence de Au/TiO₂ ou de Au/ZnO.

Oxydation sélective

Le groupe italien des Dr Rossi et Prati a montré que des solutions d'or colloïdal étaient capables d'oxyder sélectivement le glucose en acide gluconique. Stabilisées sur charbon actif, ces particules présentent une plus grande résistance à la désactivation que les autres métaux nobles et s'avèrent capables d'oxyder sélectivement en milieu liquide un certain nombre de diols ou de polyols en α -hydroxy (composés d'intérêt pour les industries cosmétique et alimentaire, et pour la chimie des polymères).

Réduction de NO

La réduction de NO en N₂ par les hydrocarbures peut être catalysée par l'or. La réaction est plus efficace en présence d'oxygène et d'eau et si l'hydrocarbure est un alcène. Une conversion de 98 % de NO a pu être atteinte à 350 °C avec du propène et un catalyseur bifonctionnel constitué d'un mélange de Mn₂O₃, connu pour catalyser l'oxydation de NO en NO₂, et de Au/Al₂O₃ qui catalyse la réduction de NO₂.

Réactions impliquant des composés halogénés

En raison de la stabilité de l'or vis-à-vis des halogènes, les catalyseurs à base d'or se révèlent actifs et stables dans

des réactions impliquant des composés halogénés. Le groupe du Pr. Hutchings a montré que l'or supporté sur charbon actif est plus actif pour l'hydrochloration de l'éthyne en chlorure de vinyle par HCl que les catalyseurs commerciaux à base de chlorure mercurique. Il présente de plus l'avantage de ne pas être toxique. Les catalyseurs Au/Co₃O₄ et Au/Al₂O₃ sont actifs pour la décomposition oxydante de CCl₂F₂ et de CH₃Cl (composés organiques volatiles). Au/LaF₃ est actif pour la synthèse de HCN par réaction d'hydrocarbures fluorés avec NH₃. Enfin, le groupe du Dr Haruta a montré qu'un catalyseur constitué de Au, Pt et Ir supportés sur La₂O₃ permettrait de décomposer la dioxine à 150 °C avec une conversion de 95 %.

Combustion complète

Les catalyseurs à base d'or sont également actifs dans un certain nombre de réactions de combustion complète, telles que la combustion du méthane et d'hydrocarbures de la famille des composés organiques volatiles (n-hexane, benzène, propan-2-ol). L'or est le plus souvent associé à des oxydes de métaux de transition, eux-mêmes supportés sur des oxydes, tels que TiO₂, ZrO₂, CeO₂ ou Al₂O₃.

Conclusion

Les applications potentielles des catalyseurs à base d'or concernent donc un grand nombre de réactions et un vaste domaine de la catalyse (voir *tableau I*). Les propriétés catalytiques de l'or sont intimement liées à la taille des particules d'or qui doit être inférieure à 5 nm, ce qui nécessite le développement d'un savoir-faire en matière de préparation de catalyseurs.

La toute première application industrielle en catalyse par l'or a vu modestement le jour au Japon en 1992, avec la réaction de décomposition oxydante de la triméthylamine en azote, c'est-à-dire, plus prosaïquement, la décomposition des odeurs dans les toilettes ! Il existe une deuxième application depuis 2003, avec l'installation par BP Chemical's au Royaume-Uni d'une unité de production d'acétate de vinyle utilisant un catalyseur à base d'alliage or-palladium.

Pour en savoir plus sur la catalyse par l'or

- Numéro spécial de *Applied Catalysis A*, **2003**, 243.
- Site du World Gold Council : www.gold.org (accès gratuit au *Gold Bulletin* et à *CatGold News*).
- En ce qui concerne la catalyse homogène à base d'or, voir l'article de revue de Hashmi A.S.K., *Gold Bull.*, **2004**, 37, p. 51.

Cette fiche a été préparée par **Catherine Louis**, directrice de recherche au Laboratoire de réactivité de surface, UMR 7609 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

Courriel : louiscc@ccr.jussieu.fr

Les fiches catalyse sont soumises au bureau de la division Catalyse et sont coordonnées par **Jean-François Lambert** (lambert@ccr.jussieu.fr).

Nanoparticules polymères dans les sciences de la vie

Compte rendu de l'atelier de prospective EPF-GFP-UPMC. Paris, 24-25 mai 2004

Un atelier européen de prospective sur le sujet « Polymer nanoparticles in life science » s'est tenu, sous l'égide de l'European Polymer Federation (EPF), du Groupe Français des Polymères (GFP) et de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC), à Paris Jussieu les 24 et 25 mai 2004.

Maud Save (Laboratoire de chimie de polymère, UPMC), Christian Pichot (unité mixte CNRS-bioMérieux, Lyon) et Denis Labarre (Centre d'Études Pharmaceutiques, Université Paris-Sud) avaient pris en charge l'organisation de cette manifestation à laquelle ont participé une centaine d'inscrits, dont 15 % d'étrangers et 20 % d'industriels.

Les huit conférences plénières invitées (voir encadré) avaient l'ambition de présenter les diverses variétés de nanoparticules à base de polymères, leurs techniques de préparation et les grands domaines d'applications actuels ou émergents, tout cela en essayant de faire ressortir les difficultés et les verrous technologiques qui limitent ou ralentissent aujourd'hui les développements.

Des séances de communications par affiches (25 posters) avaient par ailleurs pour objectifs de présenter des résultats de recherche récents émanant de diverses équipes participant à cet atelier et de montrer la vitalité des recherches en cours sur ces sujets.

Nous soulignerons tout l'intérêt du « format » de ces ateliers européens qui aménagent de longues périodes de discussion et d'échange entre l'auditoire et les conférenciers après chaque intervention ; cela a fortement contribué à l'enrichissement du débat. Par ailleurs, la gratuité totale des inscriptions, rendue possible par l'aide financière du GFP et de sociétés industrielles intéressées par les thèmes de ces journées [1] a permis à de nombreux jeunes chercheurs de participer et de faire connaître leurs travaux.

A l'issue de cet atelier européen, une demi-journée de réflexion avait été organisée à l'initiative du GFP pour examiner la situation de la communauté française travaillant dans le domaine et envisager d'éventuelles actions pour faciliter le développement de sa compétence et l'orientation de ses programmes. Une vingtaine de personnes ont contribué à cette réflexion à laquelle participait aussi Valérie Cabuil, au nom du Département des Sciences chimiques du CNRS.

Les nanoparticules polymères

Quels matériaux ? Pour quelles applications ?

Dans les sciences de la vie, on peut distinguer trois grands domaines où les nanoparticules à base de polymères sont impliquées assez directement :

- le diagnostic *in vitro* et l'analyse biologique,
- l'imagerie médicale (diagnostic *in vivo*),
- et les formulations pharmaceutiques.

La conférence de **B. Mandrand** a bien fait ressortir l'intérêt des nanoparticules polymères qui sont aujourd'hui

largement utilisées comme supports et comme marqueurs pour détecter ou amplifier des réactions entre antigènes et anticorps (réactifs immunologiques) ou entre des brins d'ADN complémentaires (sondes ADN) [2]. Il existe aujourd'hui dans le commerce une très large gamme de nanoparticules dont la taille et les propriétés de surface (hydrophilie, groupements fonctionnels, coloration) sont extrêmement variées et peuvent a priori satisfaire les biologistes pour y fixer par adsorption ou covalence des biomolécules d'intérêt. Une grande quantité de protocoles sont décrits dans la littérature pour réaliser de telles fixations. Les latex magnétiques dont les particules composites ont un comportement superparamagnétique ont apporté de nouvelles solutions pour la fabrication et la réalisation des tests et facilité grandement leur automatisation (figure 1).

Ce même conférencier a beaucoup insisté sur les développements récents en biologie moléculaire en soulignant le grand intérêt des particules magnétiques fonctionnalisées, thermosensibles ou pH-sensibles, pour l'extraction sélective et la concentration de molécules (protéines, ADN), de cellules et de virus, ainsi que pour la réalisation de microsystèmes de type « lab-on chips » (puces ADN).

L'imagerie médicale par résonance magnétique (IMR) permet de visualiser un organe ou un tissu à partir de

Les conférences plénières

- *Biomolecules - polymer particles interactions: scientific aspects*
S. Slomkowski (University of Lodz, Pologne)
- *Polymeric nanoparticles for medical diagnostics*
B. Mandrand (bioMérieux, Lyon)
- *Iron oxide containing nanoparticles for imaging through intravenous delivery: characteristics, distribution and applications*
B. Bonnemain (Guerbet, France)
- *The design of polymeric nanoparticles for pharmaceutical applications*
C. Vauthier (Faculté de pharmacie, Université Paris-Sud)
- *Nanoparticulate systems for vaccine delivery*
M.-J. Alonzo (Université Saint Jacques de Compostelle, Espagne)
- *Nanoparticles for controlled delivery of therapeutics across biological barriers*
C. Lehr (University of Sarrebruck, Allemagne)
- *Phosphorous dendrimers in life sciences*
J.-P. Majoral (Laboratoire de chimie de coordination, CNRS, Toulouse)
- *Controlled degradation of polymeric nanoparticles*
J. Coudane (CRBM, Faculté de pharmacie, Montpellier)

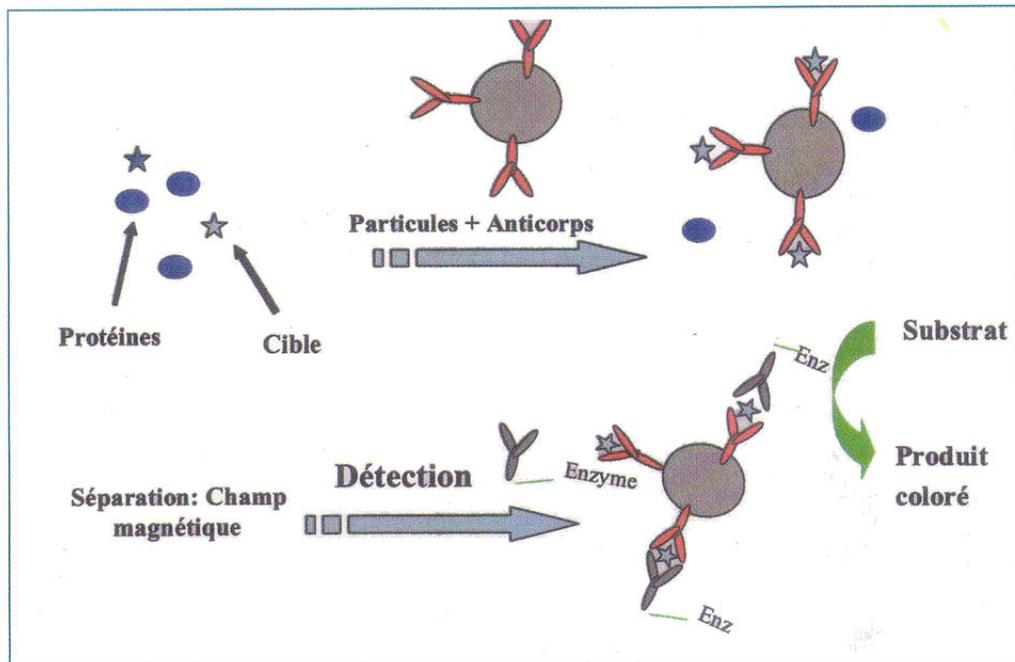


Figure 1 - Application des particules magnétiques dans les immunoessais.

la densité de protons. Le signal est nettement amélioré par l'utilisation d'agents de contraste paramagnétiques, comme les complexes de gadolinium, qui interviennent sur les relaxations de spin longitudinale et transversale. Comme **B. Bonnemain** l'a parfaitement illustré dans sa présentation, des progrès très sensibles ont été enregistrés ou sont attendus des nouvelles générations d'agents de contraste que sont les nanoparticules superparamagnétiques constituées de grains d'oxydes de fer de 4 à 6 nm inclus dans une matrice polymère de polysaccharides (dextranes). Il existe aujourd'hui deux classes de tels produits : les SPIO (« small superparamagnetic iron oxide ») dont le diamètre des particules composites est de l'ordre de 150 nm et les USPIO (« ultra small... ») avec un diamètre inférieur à 50 nm. En jouant sur la taille des particules et sur la composition du polymère de surface (revêtements de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) ou de carboxydextrane), on peut agir sur le temps de séjour plasmatique de ces agents de contraste et surtout sur leur biodistribution. Le transport par les macrophages permet en particulier de traverser certaines barrières comme la barrière hémato-méningée et de visualiser les zones où ils s'accumulent. Des clichés de visualisation du tractus intestinal, de nodules lymphatiques et de lésions au foie et au cerveau ont ainsi été présentés par le conférencier.

Selon une estimation de l'Organisation Mondiale de la Santé rapportée par **M.-J. Alonso**, sur les 1,2 milliards d'injections réalisées chaque année dans le monde à des fins vaccinales, 30 % seraient effectuées en ne respectant pas les conditions de sécurité nécessaires, ce qui entraîne de gros risques pour les populations concernées : hépatites B et C, sida... Le développement de formulations administrables sans seringue constitue donc un objectif prioritaire. Des résultats très encourageants ont été présentés avec des formulations de vaccins « transmucosaux », administrables par voie orale ou nasale, dans lesquels le principe actif (protéine ou fragment d'ADN) est encapsulé dans des nanoparticules biodégradables submicroniques à base de copolymères à blocs polylactides-poly(oxyde d'éthylène) (PLA-PEO) ou de chitosane. Cette association permet un bien meilleur franchissement des barrières mucosales et déclenche une réponse immunitaire beaucoup plus forte, sans doute en raison d'une présentation

plus pertinente de l'antigène.

L'utilisation de nanoparticules biodégradables apparaît aujourd'hui comme une stratégie bien adaptée à la vectorisation des nouveaux principes actifs de la pharmacie. On trouve parmi ceux-ci une forte proportion de molécules de grande taille (peptides, protéines, ADN) qui ne traversent pas naturellement les barrières membranaires (exposé de **C. Lehr**) et qui doivent être protégées et véhiculées jusqu'à leur cible. De plus, il est souhaitable de vectoriser certains principes actifs « difficiles » pour limiter les effets secondaires (anticancéreux par exemple). **C. Vauthier** a présenté un nombre impressionnant de techniques qui permettent, à partir de polymères synthétiques et naturels, de préparer des (nano)particules ou des (nano)capsules de tailles et de morphologies diverses, en particulier à partir de poly(alkylcyanoacrylates) biodégradables (figure 2).

Les nanoparticules polymères sont effectivement utilisées aujourd'hui dans le diagnostic et l'imagerie, et il semble bien que des possibilités de développement existent encore dans ces domaines et en particulier dans les technologies associées à la biologie moléculaire.

Où en est le développement des nanoparticules ? Quelques défis majeurs

Les nanoparticules polymères sont effectivement utilisées aujourd'hui dans le diagnostic et l'imagerie, et il semble bien que des possibilités de développement existent encore dans ces domaines et en particulier dans les technologies associées à la biologie moléculaire.

Un frein au développement est peut-être constitué par la très grande diversité des supports disponibles et des méthodes de couplage décrites dans la littérature. Cette situation est parfois déconcertante pour un nouveau venu dans le domaine ; en fait elle traduit bien un manque de connaissance profonde des interactions en situation réelle des biomolécules avec ces supports. Comme l'a souligné **S. Slomkowski** dans son exposé d'introduction, il y a encore beaucoup de progrès à espérer pour prévoir le comportement spécifique des biomolécules fixées sur ces supports de fort rayon de courbure et les effets compétitifs entre des partenaires multiples. Les nouvelles méthodes de caractérisation par des techniques de fluorescence, de chromatographie sous champ (FFF) et surtout de microscopie (confocale ou en champ proche), devraient constituer des outils de choix pour une meilleure compréhension des phénomènes.

Beaucoup de ces espoirs de développement reposent sur les nanoparticules à comportement superparamagnétique qui posent cependant encore quelques problèmes :

- La présence de traces de fer en surface des particules ou dans le sérum inhibe certaines enzymes, en particulier celles qui interviennent dans les réactions d'amplification par PCR.
- La densité des oxydes est limitative au niveau des compromis réalisés entre la stabilité colloïdale et la vitesse de sédimentation sous champ des nanoparticules.
- Les oxydes de fer sont fortement colorés et peuvent interférer avec d'autres pigments intéressants pour le marquage des particules (colorants, agents fluorescents...).

Il y aurait très certainement un gros intérêt pour une nouvelle génération de matériaux superparamagnétiques qui présenteraient d'autres caractéristiques que les grains de magnétites utilisés actuellement.

Il est important de remarquer qu'en dehors du diagnostic et de l'imagerie, les autres applications mentionnées (vaccins et « drug delivery ») ne sont aujourd'hui que potentielles ! Bien que de nombreux essais cliniques aient été lancés, aucune formulation à base de nanoparticules n'a été commercialisée à ce jour. Il est pourtant clair que ce sont ces applications qui représentent les enjeux les plus importants pour le futur.

Les freins actuels semblent bien identifiés :

- réticence des sociétés pharmaceutiques à engager des essais cliniques longs et très coûteux avec de nouveaux additifs de formulation ;

- manque de connaissance sur les mécanismes de passage des barrières et d'outils de prédiction fiables.

Au niveau des polymères, les mieux placés paraissent aujourd'hui, naturellement, ceux sur lesquels on dispose de plus de données, en particulier au niveau de leur biodégradabilité et de leur toxicité : les poly(alkylcyanoacrylates) (PACA) et les copolymères à base de polylactides (PLA).

Comme l'a montré **C. Vauthier**, les PACA se dégradent selon un mécanisme de bioérosion de surface induite par l'hydrolyse enzymatique des liaisons ester entre les groupes alkyles latéraux et la chaîne hydrocarbonée principale. Si la masse molaire a été convenablement choisie, l'acide polycyanoacrylique résultant est éliminé par voie rénale. La réaction de dégradation pouvant donner lieu à libération de formaldéhyde toxique est très lente et négligeable par rapport à la précédente, à la température corporelle. On dispose de résultats de nombreux essais cliniques qui confirment la non-toxicité de ces polymères.

La dégradation des copolymères de PLA dépend entre autres paramètres de la taille des objets qui en sont constitués. Elle est assez bien connue quand il s'agit de fils de suture, de films ou dans le cas d'objets de plus grandes dimensions (plaques), mais **J. Coudane** a montré que les nanoparticules ont un comportement bien particulier qui fait intervenir des mécanismes différents et que le contrôle de leur dégradation reste encore une affaire délicate, surtout lorsqu'il s'agit de copolymères à blocs. Les différentes tech-

niques proposées pour prévoir les passages des membranes (membranes artificielles à base de cultures de cellules) apparaissent très lourdes et ne donnent pas de résultats suffisamment reproductibles. Elles sont encore loin de remplacer les essais sur animal, bien que ceux-ci soient loin d'être prédictifs pour ce qui concerne l'Homme. Le cas du passage de la membrane nucléaire (en thérapie génique) a été souvent évoqué comme un exemple révélateur.

Quelles solutions alternatives aux nanoparticules polymères ?

Il faut être conscient que les nanoparticules ne sont pas forcément la solution la mieux adaptée pour les diverses applications citées ci-dessus. Les nanoparticules d'or métallique sont de plus en plus considérées pour les applications diagnostiques, en raison des nouvelles perspectives qu'elles apportent en matière de détection (coloration, résonance du plasmon, conductivité électrique). Des particules de silice, éventuellement magnétiques, peuvent constituer une autre classe de nanoparticules d'intérêt non seulement pour le diagnostic, mais bien que réputées non biodégradables, pour la vectorisation de principes actifs. Les performances en thérapie génique de vecteurs non viraux constitués par des nanoparticules cationiques de silice, présentées par **C. Lehr**, sont assez étonnantes.

Mais c'est certainement les polymères dendritiques qui constituent l'alternative aux nanoparticules « conventionnelles ». Ces objets, souvent biodégradables en produits non toxiques et dont la taille peut être ajustée en fonction du nombre de générations entre 2 et 20 nm, ont en effet des caractéristiques extrêmement attractives en termes de morphologie, de souplesse et de fonctionnalité de surface. **J.-P. Majoral** a illustré toute la richesse de leur chimie et de leur physico-chimie au travers des dendrimères phosphorés que développe son laboratoire (figure 3). Des applications existent déjà en imagerie médicale avec des produits commerciaux à base de gadolinium. Mais la recherche est très active pour développer ces produits en thérapie génique (associations de gènes à des dendrimères cationiques), et des résultats très prometteurs ont été enregistrés pour l'inactivation du prion. Enfin, en Australie, suite à des

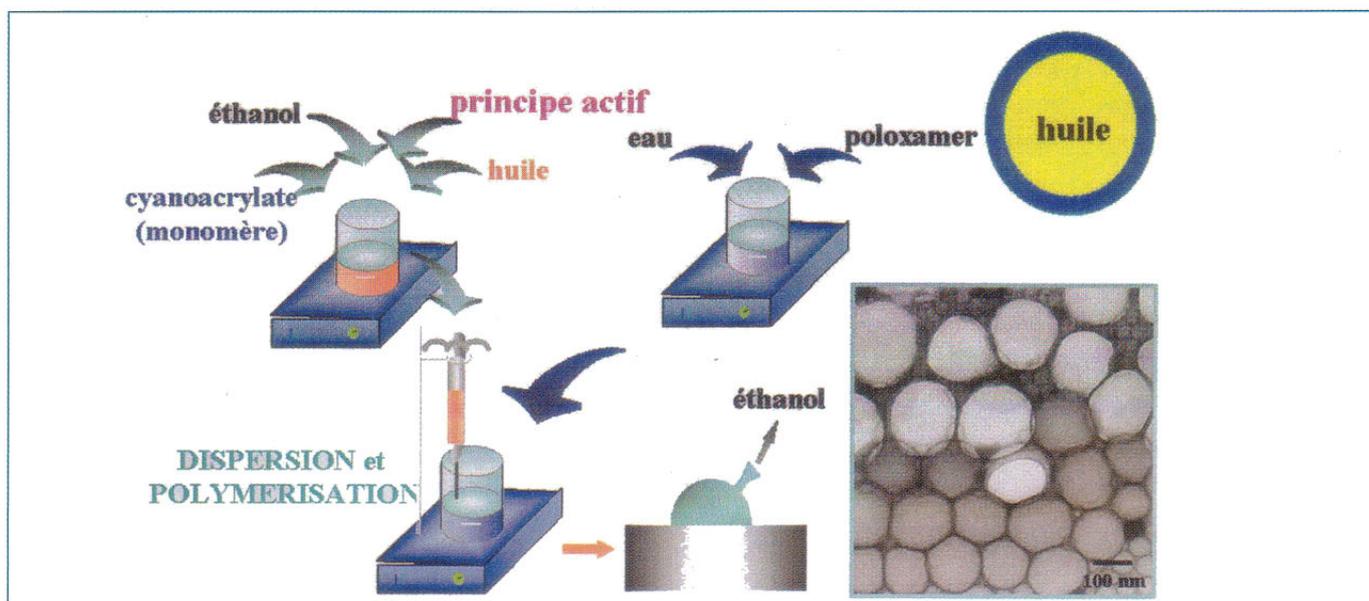


Figure 2.

résultats très prometteurs chez l'animal, la société Starpharma a démarré des essais cliniques sur l'Homme avec des gels (Vivagel®) contenant des dendrimères pour la protection contre le virus HIV.

C'est peut-être en termes de complémentarité qu'il conviendrait de s'intéresser à ces produits. Peu de choses, semble-t-il, ont été publiées sur leur association avec des nanoparticules ; n'est-ce pas pourtant là une stratégie à considérer ?

Il convient de mentionner que l'apport des tensioactifs macromoléculaires a été peu évoqué dans cet atelier. Ces molécules, et plus particulièrement les copolymères amphiphiles à blocs, sont pourtant de plus en plus considérées avec intérêt pour modifier les surfaces des nanoparticules, mais aussi pour élaborer des édifices micellaires dont la structure et les dimensions (quelques dizaines de nanomètres seulement) en font des candidats sérieux pour le passage membranaire et pour augmenter leur durée de circulation dans la circulation sanguine (nanoparticules « furtives »).

Réflexion sur la situation en France : quelle suite donner à ces journées ?

La participation et les contributions d'équipes françaises à ces journées témoignent de l'existence d'une communauté active dans ce domaine, bien que quelque peu dispersée. Une autre constatation a également été faite : cette manifestation initiée par des polyméristes a surtout attiré des... polyméristes ! Toutefois, cette remarque doit être tempérée par le fait que plusieurs congrès intéressants le public potentiel se tenaient dans la même période.

Pour poursuivre et approfondir la réflexion sur les divers sujets abordés, il est nécessaire d'encourager une approche fortement pluridisciplinaire dans laquelle le biologiste doit avoir un rôle moteur, le chimiste apportant son inventivité en tenant bien compte de la richesse et des contraintes de la

physico-chimie en milieu vivant. La présence de plus de biologistes et surtout de pharmaciens et de médecins semble indispensable pour bâtir avec eux des programmes de recherche pertinents, bien orientés sur leurs préoccupations.

Dans ce contexte, la discussion a conduit à proposer la constitution d'un « club Nanomatériaux et sciences du vivant » permettant à ses membres de se retrouver pour des journées d'échange centrées sur quelques thèmes porteurs d'enjeux, tout en intégrant mieux les biologistes, les pharmaciens et les médecins. De telles journées pourraient s'appuyer sur le réseau très pluridisciplinaire du GTRV (Groupe de travail et de recherche sur les vecteurs), initié en France il y a quelques années et qui fonctionne maintenant à une échelle internationale [3].

Ces échanges devraient logiquement déboucher sur la mise en place de structures de travail, de type GDR, que le CNRS serait prêt à soutenir, pour rassembler des compétences appartenant à des disciplines différentes (le GDR constitué il y a quelques années sur la vectorisation d'oligonucléotides paraît un bon modèle de fonctionnement).

Christine Vauthier (CNRS UMR 8612, Faculté de pharmacie Paris-Sud), Thierry Delair (unité mixte bioMérieux, Lyon) et Thierry Hamaide (LCPPE-ESCEPE Lyon) se sont proposés pour animer ce club et mettre sur pied les journées « thématiques ».

**Christian Pichot (CNRS-bioMérieux),
Denis Labarre (Université Paris-Sud)
et Jean-Claude Daniel (GFP-V2P)**

[1] Sociétés bioMérieux, Guerbet, Malvern, GFP section Ile-de-France, GFP national.

[2] Voir également Delair T., Elaissari A., Perrin A., Mandrand B., Les polymères de synthèse, supports du diagnostic médical, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. 2003, p. 79.

[3] <http://www.gtrv.org/>

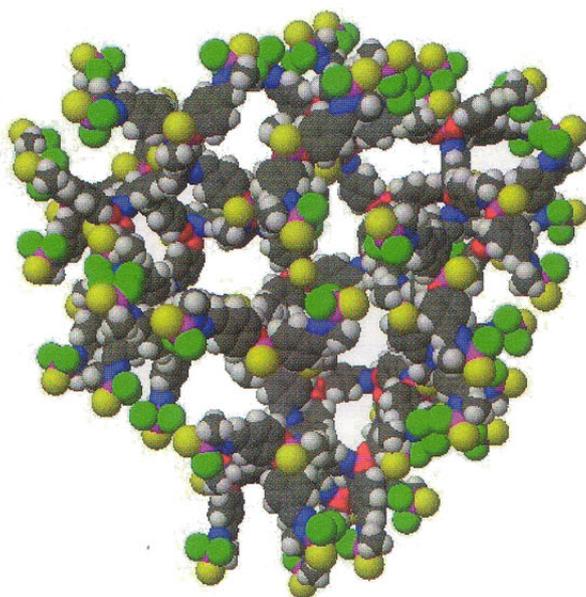


Figure 3 - Code de couleur utilisé pour les atomes : azote (bleu), carbone (noir), chlore (vert), hydrogène (blanc), oxygène (rouge), phosphore (violet), soufre (jaune).