

# Matériaux fonctionnels pour la catalyse asymétrique, la désulfuration du gazole et la séparation d'ions

Stéphane Pellet-Rostaing, Alain Favre-Réguillon et Marc Lemaire

**Résumé** L'intérêt des chimistes organiciens pour les matériaux est réel, et à côté des synthèses appliquées aux sciences de la vie, les nanomatériaux et plus largement les « matériaux à propriétés définies » sont un domaine où la chimie de synthèse peut trouver des applications et des défis à relever. Malheureusement, travailler sur ou avec des matériaux impose la mise en œuvre de techniques de caractérisation beaucoup plus complexes et finalement souvent moins performantes que les techniques disponibles pour les chimistes organiciens travaillant sur des molécules solubles. Quoique la synthèse organique ait bénéficié d'apports cruciaux du domaine des matériaux (réactifs supportés, synthèse sur phase solide, catalyse hétérogène, matériaux pour la chromatographie [1]), les matériaux restent pour beaucoup d'entre eux un continent inexploré et apparemment inaccessible. A partir de résultats obtenus dans notre laboratoire, nous allons essayer de montrer dans cet article que les concepts issus de la chimie supramoléculaire [2] associés à la synthèse organique et aux techniques de polymérisation permettent d'obtenir des matériaux fonctionnels de grande efficacité dans des domaines aussi variés que la catalyse asymétrique, l'élimination de polluants des coupes pétrolières et la séparation d'ions.

**Mots-clés** **Catalyse hétérogène, complexes à transfert de charge, désulfuration, empreinte ionique, séparation isotopique.**

**Abstract** **Smart nanomaterials for asymmetric catalysis, deep desulfurization of gas oils and ion separation**  
The interest of the organic chemists for materials is real and beside the syntheses applied to the life science, the nanomaterials and more largely the « smart materials » are a field where the organic chemistry can find valuable applications and challenges. Unfortunately, to work on or with materials involves the use of characterization techniques much more complex and often less powerful than the techniques available for the organic chemists working on soluble molecules. Although organic synthesis benefits of crucial contributions from materials science (supported reagent, solid phase synthesis, heterogeneous catalysis, support for chromatography), the materials remain for much of them an unexplored and apparently inaccessible continent. Starting from results obtained in our laboratory, we will try in this article to show that the concepts resulting from the supramolecular chemistry associated with organic synthesis and polymerization technics allow to obtain functional materials of great effectiveness in fields as varied as asymmetric catalysis, removal of pollutants from gazole feed and separation of ions.

**Keywords** **Heterogeneous catalysis, charge-transfer complexes, desulfurization, ionic imprinting, isotopic separation.**

## Matériaux pour la catalyse asymétrique

Un des freins au développement industriel de la catalyse asymétrique est lié au coût et/ou à la toxicité des complexes organométalliques utilisés comme catalyseurs dans la plupart des procédés performants. Combiner les avantages de la catalyse homogène (reproductibilité, sélectivité, conditions douces) avec ceux de la catalyse hétérogène (stabilité et recyclage du catalyseur) s'est alors révélé d'un enjeu économique et stratégique essentiel pour le développement de l'industrie chimique. Dans ce contexte, les chercheurs ont orienté leurs efforts vers l'hétérogénéisation de complexes organométalliques homogènes fixés sur des supports organiques ou minéraux. De fait, des expériences de catalyse asymétrique hétérogène ont été réalisées très tôt, par exemple avec des particules de métaux dispersées sur des cristaux de quartz *d*- ou *l*- [3], et dès la découverte de la catalyse

asymétrique par les complexes des métaux de transition (Knowles et Kagan) [4], le problème de l'insolubilisation des complexes catalytiques a été étudié [5]. Nous avons débuté notre étude en préparant des polyamides et des polyurées à partir de diamines chirales dont nous avons montré l'intérêt comme ligands en synthèse asymétrique. Les polyurées se sont avérées être utilisables à la fois comme ligands et comme supports pour la catalyse asymétrique. L'utilisation de la technologie de l'empreinte moléculaire a permis d'obtenir une amélioration significative de l'excès énantiomérique, mais ce sont des polythiourées qui ont conduit aux meilleurs excès énantiomériques (*figure 1*).

Simultanément avec le groupe de Bayston [6], nous avons aussi immobilisé le ligand aminosulfonamide (*figure 2*) développé par le groupe de Noyori [7] pour la réduction asymétrique par transfert d'hydrure. Bien que les catalyseurs de ruthénium soient généralement les plus actifs pour ce

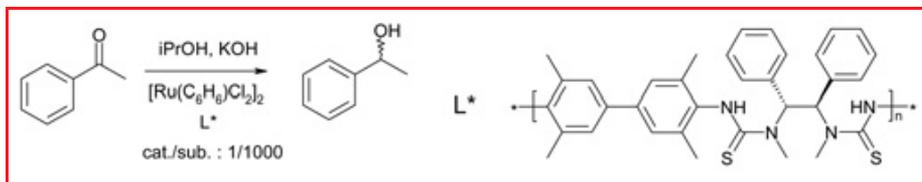


Figure 1 - Réduction de l'acétophénone par transfert d'hydrure par une polythiourée et  $[Ru(C_6H_6)Cl_2]_2$ .  
1<sup>ère</sup> utilisation : 77 % e.e., conv. 100 % ; 5<sup>e</sup> utilisation : 69 % e.e., conv. 100 %.

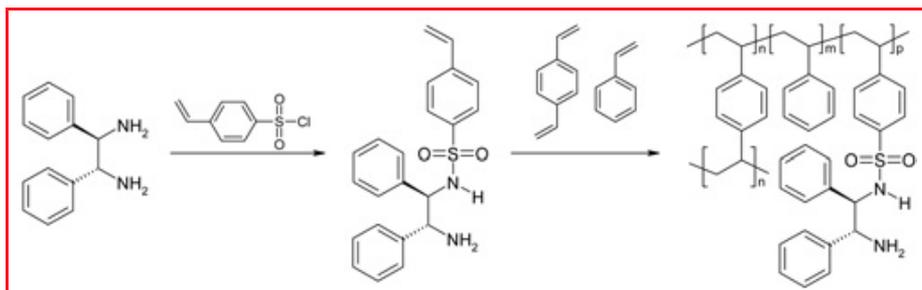


Figure 2 - Synthèse et polymérisation du ligand aminosulfonamide.

type de réaction, ce sont les complexes de l'iridium (e.e. 97 % pour la réduction de l'acétophénone) qui dans ce cas se sont montrés les plus efficaces [8].

Le 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle (BINAP) est probablement le ligand le plus sélectif et le plus efficace [9]. Ce ligand est utilisé non seulement dans de nombreuses études universitaires, mais aussi dans plusieurs procédés industriels. Bien que produit industriellement, il reste coûteux et nous l'avons transformé en diamine (figure 3) afin de pouvoir synthétiser des matériaux contenant ce motif [9-10].

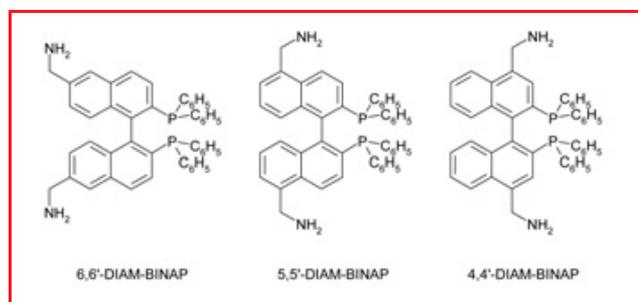


Figure 3 - Structure des différents diam-BINAP synthétisés.

Le concept développé avec les « polyNAP » reposait au départ sur l'utilisation d'un enchaînement polymère non réticulé de masse molaire suffisante pour éviter tout phénomène de solubilisation et préserver une accessibilité élevée des sites catalytiques. De manière à évaluer l'influence de la nature des bras espaceurs et cerner aux mieux les différents paramètres qui gouvernent l'activité catalytique des copolymères, différents polyamides et polyurées comprenant une dizaine de motifs BINAP ont été préparés (figure 4).

Malgré des conversions quantitatives et des excès énantiomériques convenables lors d'une première utilisation dans les réactions d'hydrogénation de  $\beta$ -cétoesters, les polyamides n'ont conduit qu'à de très faibles conversions et des excès énantiomériques médiocres après recyclage. De même, les

polyurées avec des groupements espaceurs flexibles permettent d'obtenir des excès énantiomériques élevés, mais ils sont difficilement recyclables (tableau I).

Ce sont les matériaux obtenus par polycondensation du 6,6'-diam-BINAP avec les diisocyanates les plus rigides (2,6-toluène-d-isocyanate) qui se sont avérés les plus efficaces et les plus aisément manipulables. Des excès énantiomériques tout à fait comparables à ce qui avait été obtenu en solution y compris avec des « turn over number » (TON) élevés (supérieurs à 1 000) ont été observés pour l'hydrogénation asymétrique de cétones, de  $\beta$ -cétoesters ou de substrats éthyléniques (tableau II).

Le 6,6'-diam-BINAP a également été immobilisé sur silice par greffage covalent [11] (figure 5). A partir du précurseur  $[RuCl_2(benzène)]_2$ , le complexe de ruthénium a été testé pour l'hydrogénation asymétrique de l'acétoacétate de méthyle avec une conversion quantitative et un bon excès énantiomérique de 98 % qui diminuent respectivement jusqu'à 86 % et 54 % après trois recyclages.

L'autre domaine d'application des matériaux hybrides en catalyse asymétrique concerne les bis-oxazines. Ces ligands azotés ont un très large domaine d'applications [12] telles que la substitution allylique, Diels Alder, oxydation allylique, réduction Mukayama Aldol etc. Ils conduisent généralement

Tableau I - Réduction du méthyl acétoacétate par une polyamide, deux polyurées et  $[Ru(C_6H_6)Cl_2]_2$ .

		$[RuCl_2(C_6H_6)L^*]Cl$ $H_2$ 40 bars, S/C : 1000 MeOH, 50°C		
		Polyamide	Polyurée	Polyurée
		R =	R =	R =
1 <sup>ère</sup> utilisation	Conv. (%) ee (%)	100 99	52 88	97 > 99
2 <sup>e</sup> utilisation	Conv. (%) ee (%)	4 78	3 30	53 > 99

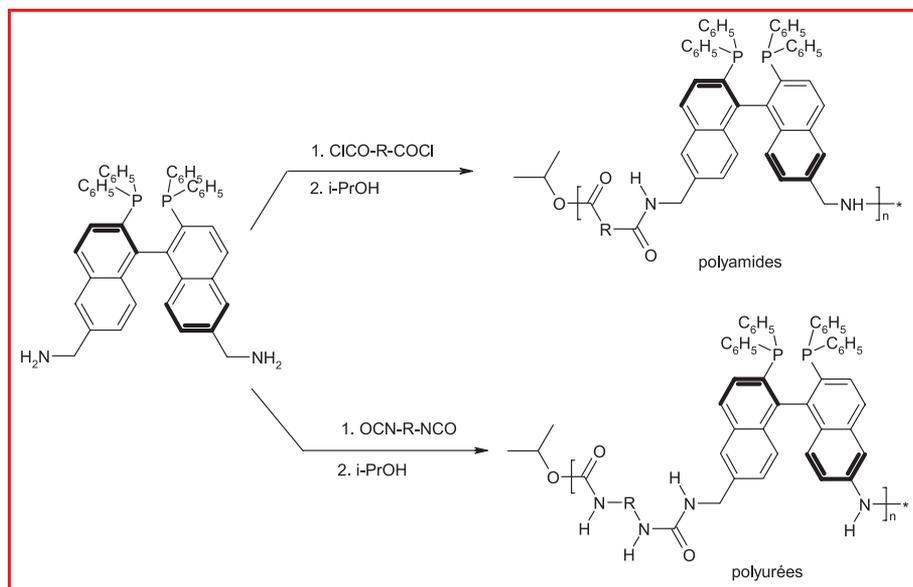


Figure 4 - Préparation des polyNAP.

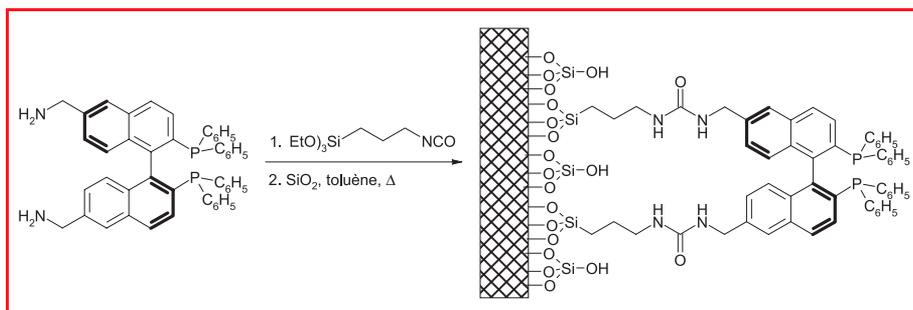


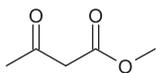
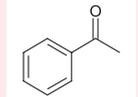
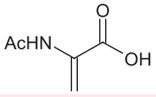
Figure 5 - Immobilisation du DIAM-BINAP sur silice.

à de très bonnes énantiosélectivités mais ont comme limitation de devoir être utilisés en quantité élevée (5 à 10 % par rapport au substrat) dans la plupart des cas.

Il est donc particulièrement nécessaire de trouver un système permettant le recyclage. Dans ce cas particulier, la technologie de polymérisation linéaire n'a pas conduit à des résultats satisfaisants. Avec des propriétés mécaniques médiocres, les polyuréthanes obtenus avec des indaBOX ont été difficilement manipulables. En outre, les performances en terme de conversion se sont avérées nettement inférieures à celles obtenues en solution. Un matériau hybride, silice organique, a été préparé et sa structure a été optimisée au niveau du taux de fonctionnalisation et de la passivation du support inorganique (figure 6). Ainsi, le groupement silanol pouvant agir comme acide Bronsted a été protégé par des groupements triméthyl-silyl-éther. Le matériau final a permis d'atteindre les sélectivités obtenues en solution et a été recyclé sans perte d'activité ni de sélectivité (tableau III).

## Matériaux pour la désulfuration ultime du gazole

Tableau II - Réduction du méthyl acétoacétate, de la benzophénone et de l'acide  $\alpha$ -acétamido acrylique avec une polyurée.

Substrat	Catalyseur	Solvant	S/C	conv. (%)	ee (%)
	6,6'-polyNAP-RuBr <sub>2</sub>	MeOH	1000	100 (1 <sup>er</sup> ) 100 (2 <sup>e</sup> ) 100 (5 <sup>e</sup> )	> 99 > 99 > 99
	6,6'-polyNAP-RuBr <sub>2</sub> + DPEDA + <i>t</i> -BuOK	<i>i</i> -PrOH	1000	100	> 99
	6,6'-polyNAP-RuCl <sub>2</sub> -dmf	MeOH	100	95	70

La diminution des composés soufrés dans les coupes pétrolières utilisées comme carburant automobile est une nécessité économique et écologique. C'est pourquoi nous assistons, depuis ces dix dernières années, à un durcissement des réglementations sur les teneurs en soufre des gazoles. Ainsi en Europe, le taux de soufre maximum autorisé est passé de 2 000 ppm (partie par million) en 1996 à 350 ppm en 2000, et il devra être de 10 ppm en 2009 [13]. L'hydrodésulfuration (HDS), étape majeure de l'hydrotraitement, permet d'éliminer les molécules soufrées des coupes pétrolières. L'HDS s'effectue classiquement à des températures allant de 300 à 400 °C et sous des pressions d'hydrogène pouvant varier de 1 à 8 MPa. Les catalyseurs d'hydrotraitement sont des sulfures des métaux de transition du groupe VI (Mo, W), promus par un élément du groupe VIII (Co, Ni) et supportés sur un oxyde réfractaire de grande surface spécifique

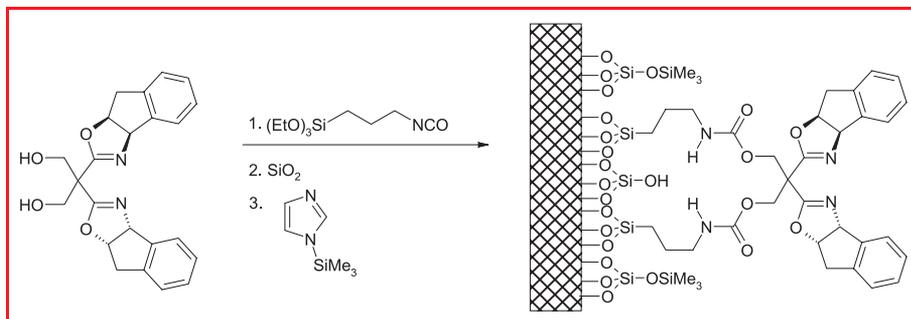
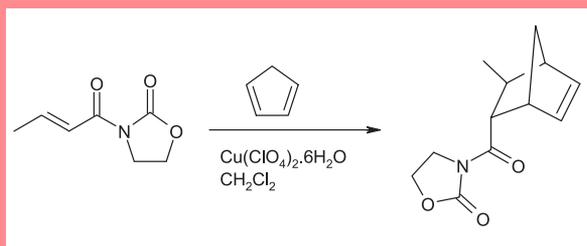


Figure 6 - Immobilisation de l'indaBOX sur silice.

Tableau III - Réaction de Diels Alder catalysée par les indaBOX.



	T (°C)	Recyclages	Conv. (%)	Endo (%)	ee (%)
IndaBOX greffée	20	3	99	85	86
IndaBOX greffée	- 78	3	99	86	92
IndaBOX	- 78	8	100	99	94-98

comme l'alumine. L'industrie pétrolière se trouve donc devant un défi difficile pour faire face aux nouvelles normes. Plusieurs axes de recherche ont été privilégiés ces dernières années afin de faire évoluer les procédés d'hydrodésulfuration des gazoles : le développement de nouvelles phases actives ou de nouveaux supports pour les catalyseurs d'HDS, de nouveaux schémas de procédés des unités d'hydrodésulfuration, et enfin de nouvelles méthodes d'élimination des composés soufrés [14].

Nous avons abordé ce problème en collaboration avec l'Institut de Recherche sur la Catalyse en synthétisant les authentiques et les « métabolites » des produits réfractaires à l'HDS classique [15]. Cette étude a permis de mieux comprendre le phénomène de résistance au catalyseur HDS, mais aussi de mieux connaître ce type de molécules. Nous avons alors pensé qu'il était possible de proposer une alternative à la catalyse hétérogène.

Les molécules réfractaires à l'HDS sont des alkyles dibenzothiophènes, singulièrement des 4,6-dialkyldibenzothiophènes (figure 7). Ces molécules sont planes et possèdent une HOMO relativement élevée, ce qui en fait de bons candidats pour la formation de complexes par transfert de charge avec des accepteurs  $\pi$  (voir encadré 1).

Lorsque de la 2,4,5,7-tétranitro-9-fluorénone (figure 8) est ajoutée à une coupe pétrolière contenant 11 000 ppm de soufre, un complexe de transfert de charge formé entre les molécules soufrées et l'accepteur précipite. Grâce à la sensibilité des interactions de type « donneur-accepteur » aux facteurs géométriques et orbitales [16], l'élimination sélective des dibenzothiophènes (figure 8) réfractaires à l'HDS par rapport aux benzothiophènes est obtenue.

Cependant, cette découverte est loin d'être applicable : d'une part, le 2,4,5,7-tétranitro-9-fluorénone a un caractère explosif potentiel et d'autre part, un procédé industriel dans le domaine de l'industrie pétrolière peut difficilement supporter une étape de filtration. Le premier problème peut être résolu relativement facilement grâce à la modélisation moléculaire et la synthèse organique. Le 4,5-dicyano-2,7-dinitrofluorénone (figure 8) a des propriétés d'accepteurs (niveau de la LUMO) similaires à celles du tétranitrofluorène. Il n'est pas explosif et peut être manipulé sans précaution particulière. Un complexe de transfert de charge a été isolé et une structure RX a pu être obtenue à partir de cet accepteur et du 4,6-diméthylidibenzothiophène qui est un bon modèle de l'ensemble des composés les plus réfractaires (figure 9) [17].

Le second problème (la récupération et le recyclage du complexant) a pu être résolu en fixant l'accepteur sur un matériau insoluble permettant l'utilisation de systèmes en réacteur semi-continu. Le matériau peut être alors régénéré par lavage avec du toluène. Cette idée simple a cependant nécessité de déterminer la structure optimale du matériau et du groupement espaceur, ainsi que la densité de sites maximale utilisable. Ce sont des billes de polystyrène de taille et de porosité contrôlées qui ont été retenues pour favoriser l'interaction avec les coupes pétrolières. Le groupement espaceur le plus efficace (stabilité de la liaison) induisant la plus faible augmentation de la LUMO (force du complexe donneur-accepteur) s'est avéré être le groupement hydrazine (figure 10).

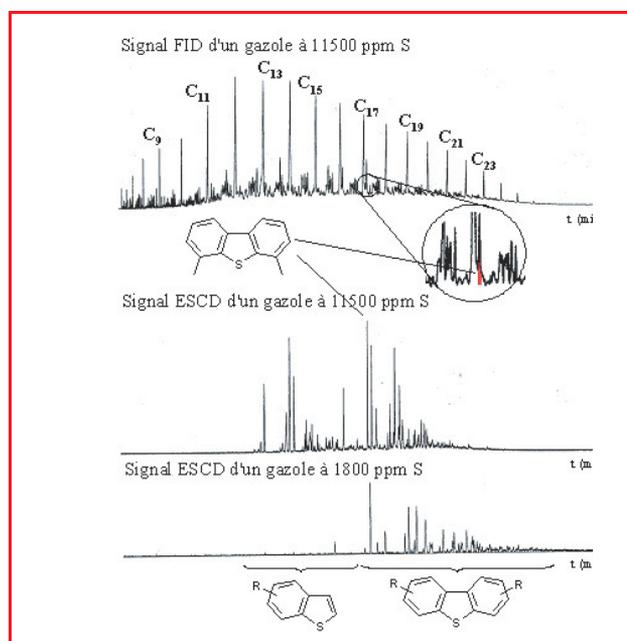


Figure 7 - Analyse de la composition d'un gazole durant le procédé d'hydrodésulfuration par chromatographie gazeuse. Détection classique : signal FID et détection spécifique au soufre : signal ESCD.

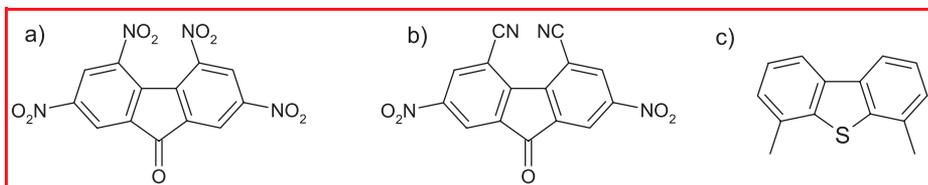


Figure 8 - Structures des accepteurs  $\pi$ : 2,5,5,7-tétranitro-9-fluorénone (a) et 4,5-dicyano-2,7-dinitrofluorénone (b) et du 4,6-diméthyl dibenzothiophène (c).

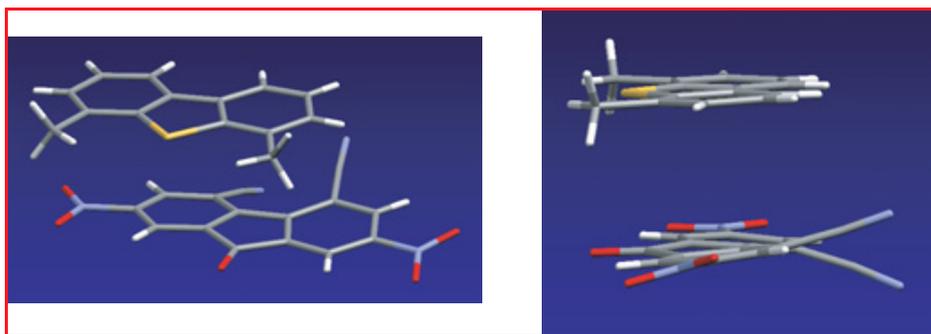


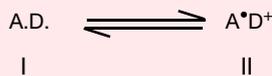
Figure 9 - Structure RX du complexe à transfert de charge entre la 4,5-dicyano-2,7-dinitrofluorénone et le 4,6-diméthyl dibenzothiophène [17].

### Encadré 1

#### Les complexes à transfert de charge

La formation de complexes à transfert de charge (CTC) résulte de l'interaction entre un donneur d'électrons et un accepteur d'électrons. Mulliken a proposé une classification de ces composés donneurs et accepteurs en fonction de leur structure électronique [1]. Trois types de donneurs sont recensés selon qu'ils possèdent un doublet électronique libre (donneur n), des électrons appariés (donneur  $\pi$ ), ou bien des électrons célibataires (radicaux libres). De même, les accepteurs sont classés selon qu'ils possèdent des orbitales vacantes ( $\nu$ ), des électrons appariés (accepteur  $\pi$ ) ou un nombre impair d'électrons (radicaux libres).

Lors de la formation d'un complexe à transfert de charge, il y a généralement apparition d'une coloration (voir figure). Le complexe à transfert de charge peut être décrit comme une interaction intermédiaire entre la liaison covalente ou ionique et les liaisons de Van der Waals. Ainsi, le complexe entre un donneur D et un accepteur A est un hybride de résonance entre un agrégat I et une forme ionique II, la forme ionique étant le résultat du transfert électronique d'un électron du donneur vers l'accepteur :



L'apparition d'une nouvelle bande dans le spectre UV du complexe est attribuée à la transition électronique entre l'état fondamental, décrit comme un mélange des entités I et II avec la forme I prédominante, et le premier état excité, formé d'un mélange contenant le composé II en majorité. La



De gauche à droite : solution dans le  $\text{CHCl}_3$  de 4,6-diméthyl dibenzothiophène, de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (accepteur  $\pi$ ) et mélange des deux solutions.

transition électronique entre ces deux niveaux d'énergie apparaît comme un transfert de charge d'où la dénomination de ce type de complexes.

Les CTC peuvent également être décrits par une approche orbitalaire. En étudiant des complexes à transfert de charge non colorés, Dewar a montré qu'il était possible d'interpréter ce phénomène de complexation par un simple transfert électronique de l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HOMO) du donneur, vers l'orbitale vacante la plus basse en énergie (LUMO) de l'accepteur.

[1] Mulliken R.S., Person W.B., *Molecular complexes, a lecture and reprint volume*, Wiley, New York, 1969.

Ces matériaux ont été utilisés pour éliminer les composés soufrés présents dans les coupes pétrolières après des étapes d'hydrodésulfuration plus ou moins poussées (gazole à 350 et 50 ppm S). Ces résultats préliminaires ont été obtenus en batch, mais nos partenaires industriels ont pu valider ces matériaux en colonne avec 100 recyclages sans variation notable de l'efficacité et de la sélectivité. Le succès de cette étude nous a incité à étendre cette approche à l'élimination des composés azotés.

Les composés azotés contenus dans les coupes pétrolières ont des structures aromatiques voisines de celles des composés soufrés (indole, carbazole), mais aussi de type pyridine, quinoléine. Ces composés ont un effet négatif sur les catalyseurs, limitant leur efficacité et leur durée de vie. Leur élimination est un problème difficile, d'une part parce qu'ils sont présents en quantité plus faible (300 à 900 ppm), mais aussi parce que leur élimination doit se faire, pour être utile, en amont de tout procédé catalytique et de façon très sélective afin de limiter au maximum l'adsorption non sélective par le support, paramètre crucial pour l'industrie pétrolière. Il est bien évidemment possible de former un CTC avec des accepteurs de même type que ceux utilisés pour la désulfuration ultime. Dans ce cas néanmoins, cette formation ne peut être suffisamment sélective puisque le niveau des HOMO des composés soufrés et de nombreux polyaromatiques contenus dans les coupes pétrolières sont très proches.

Le contrôle de l'ensemble des paramètres du matériau nous a permis de résoudre ce problème en mettant à profit la plus grande hydrophilie des composés azotés. L'association d'un matériau à caractère hydrophile, le polyméthacrylate de glycidyle (figure 10), et d'un accepteur avec une HOMO élevée nous a permis de préparer un matériau très sélectif des composés azotés (figure 11). L'élimination quasi complète de ces hétérocycles azotés a permis de réaliser l'hydrodésulfuration des coupes gazole à température plus basse et/ou de façon plus rapide [18].

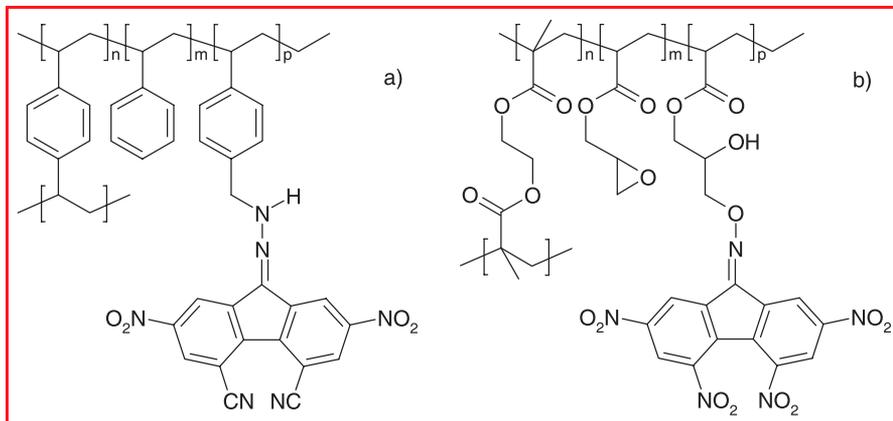


Figure 10 - Structure des matériaux pour l'adsorption sélective des composés sulfurés (a) et des composés azotés (b) présents dans les coupes pétrolières.

césium présent comme polluant lors des étapes de rinçage des installations et d'autre part, la séparation actinides/lanthanides requise dans le cadre des procédés de gestion ultime des déchets.

### Séparation césium/sodium

Produits en faible quantité au cours de la réaction de fission de l'uranium dans un réacteur nucléaire, les radioisotopes du césium présentent une grande mobilité dans l'environnement. Dans ce contexte, l'élimination sélective du césium des effluents contenant d'importantes quantités de sel de sodium ou de potassium, issus

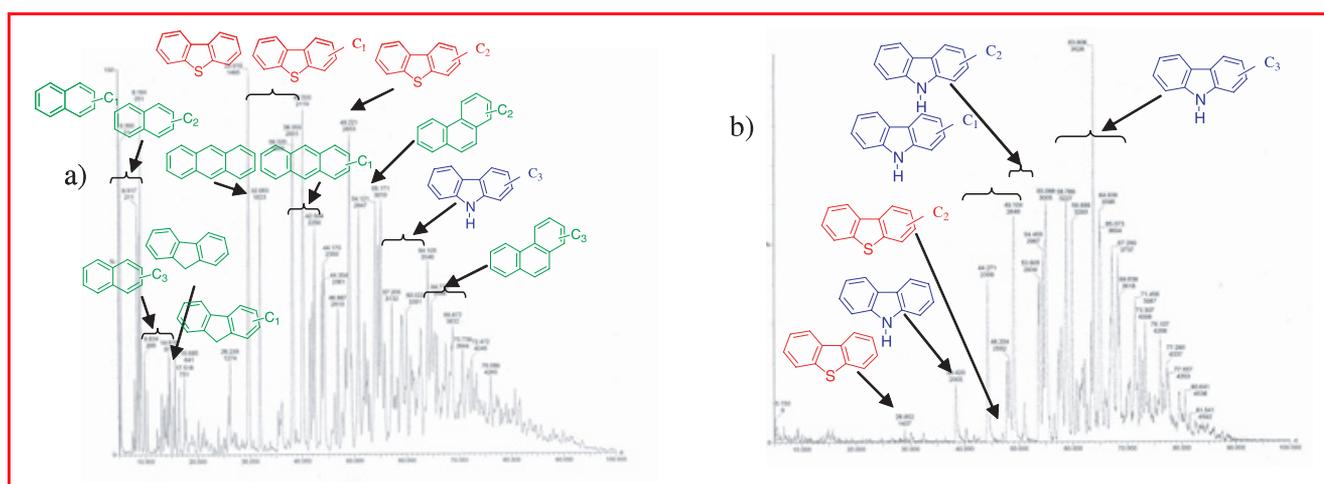


Figure 11 - Analyse GC/MS des composés piégés par les matériaux hydrophobes (figure 10a) et hydrophiles (figure 10b) dans une coupe pétrolière Straight-Run comportant 360 ppm d'azote et 13 600 ppm de soufre.

Bien évidemment le développement réel de tels procédés dépend de la volonté d'innovation des industriels eux-mêmes, de leurs objectifs et de leurs choix économiques. Néanmoins dans ces deux exemples, les objectifs ont été atteints. Une option sur licence du brevet original (CNRS) a été cédée à un consortium IFP et Total.

### Matériaux et nanosystème pour la séparation d'ions

Séparer des ions entre eux (l'hydrométallurgie au sens large) est une activité très largement répandue dans l'industrie. Les préoccupations écologiques et économiques actuelles ont renouvelé l'intérêt des chimistes de synthèse pour cette problématique. Historiquement, la compréhension des interactions entre ions et molécules est le succès fondateur de la chimie de coordination [19] et de la chimie supramoléculaire [2]. Les besoins d'élimination des traces ou de séparation d'ions de propriétés très voisines générés dans l'industrie nucléaire ont été un puissant stimulant (financier mais aussi intellectuel) pour l'évaluation des technologies issues de la chimie supramoléculaire dans ce domaine.

Nous nous sommes intéressés à deux domaines liés à cette problématique : d'une part la séparation de traces de

notamment des opérations de décontamination, est l'une des préoccupations majeures de l'industrie nucléaire.

La première idée que nous avons évaluée était relativement simple puisqu'elle consistait à préparer un polyuréthane incorporant des éther-couronnes de taille adaptée (éther 21-couronne 7) pour piéger le césium sélectivement par rapport aux autres alcalins. Des matériaux hybrides silice/polyuréthane ont été préparés par condensation d'éther-couronnes fonctionnalisés, de diisocyanates et de silice [20]. Bien que de sélectivité tout à fait intéressante, la production de ce type de matériau à l'échelle industrielle s'est avérée sinon impossible, du moins très difficile et très onéreuse.

Ce matériau ne pouvant être retenu, nous nous sommes tournés vers les résines formophénoliques déjà connues pour avoir une certaine sélectivité pour le césium. Nous avons amélioré cette sélectivité en testant une grande variété de phénols et d'aldéhydes comme monomères. Après optimisation des paramètres qui gouvernent les propriétés physico-chimiques des copolymères synthétisés (température, nature de la base, ratio aldéhyde/phénol...), l'utilisation de résorcinol et de formaldéhyde en présence de soude à basse température a conduit à un matériau sélectif du césium vis-à-vis du sodium [21]. Dans un deuxième temps, nous avons amélioré la sélectivité en faveur du césium en

préorganisant les motifs réSORCINOL autour du cation. L'objectif étant de créer des cavités de dimensions et de polarité compatibles avec le césium, nous avons appliqué la technique d'empreinte moléculaire pour étudier l'influence d'un gabarit sur la sélectivité.

Ainsi, les propriétés ionosélectives des résines I et II obtenues par copolymérisation de réSORCINOL et d'acétaldéhyde en présence de soude ou de césine (figure 12) ont mon-

nucléaire française. Du point de vue de leurs propriétés chimiques, actinides et lanthanides constituent deux familles très proches avec des rayons ioniques voisins et dont l'état d'oxydation le plus stable est +III en solution aqueuse. Pour ces derniers, les polyaminoacides (EDTA, DTPA, TTHA...) présentent des constantes d'association très élevées avec les métaux lourds en général, les actinides et les lanthanides en particulier (de  $10^{15}$  à  $10^{23}$ ). Plus important, ces constantes

sont relativement différentes en fonction du numéro atomique des lanthanides ( $K_{Gd}/K_{La} = 955$  pour le DTPA), d'où une forte sélectivité.

Des nombreux procédés de séparation étudiés, l'extraction liquide-liquide semble à ce jour la technique la plus prometteuse mais n'a pas encore abouti à un procédé global satisfaisant [24]. Bien que moins étudiés, les matériaux greffés ou imprégnés offrent des perspectives intéressantes quant à l'évolution des procédés d'extraction solide-liquide.

A partir d'un monomère comportant le motif DTPA, nous avons synthétisé un matériau en utilisant la technologie de l'empreinte ionique (figure 14) (voir encadré 2). Après une réaction d'acylation de l'aminostyrène avec le dianhydride de DTPA, le monomère difonctionnel est copolymérisé avec de l'éthylstyrène et du divinylbenzène en présence de nitrate de gadolinium, puis lavé par une solution d'acide chlorhydrique pour éliminer le gabarit. Afin d'évaluer l'influence de l'effet d'empreinte, le polymère « non imprimé » a été synthétisé dans les mêmes conditions en présence de nitrate de sodium.

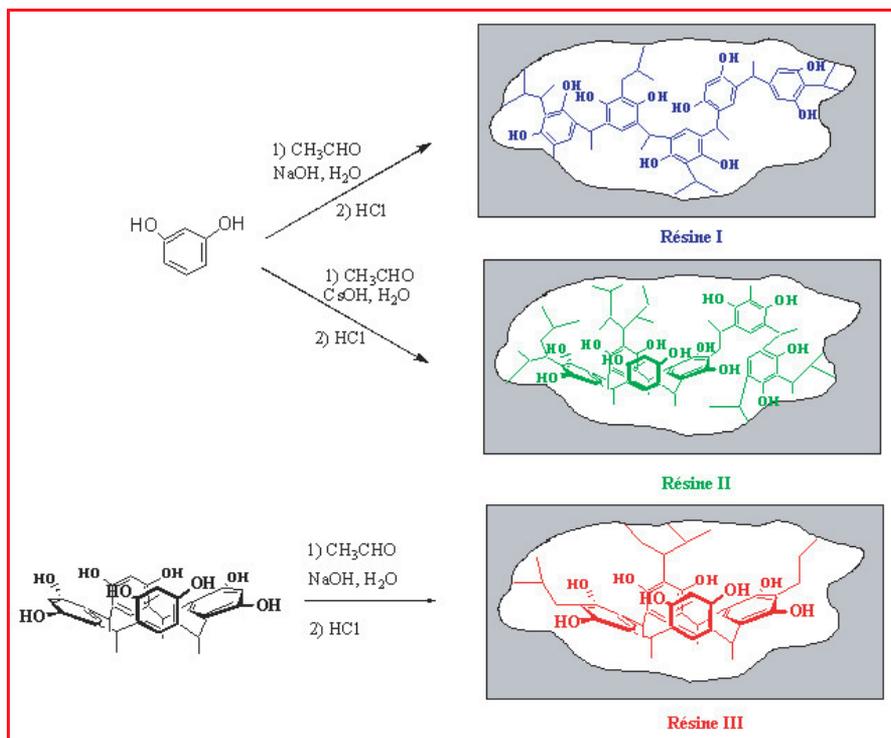


Figure 12 - Synthèse des résines réSORCINOL-acétaldéhyde non imprimées (résine I), imprimées avec le césium (résine II) et de la résine calix[4]résorcinarène-acétaldéhyde (résine III).

tré des sélectivités différentes en faveur du césium, trois fois plus élevées dans le cas du matériau imprimé au césium. Ces résultats peuvent être expliqués par la présence de structures de type calix[4]résorcinarène dans la masse du polymère qui ont été mises en évidence par RMN du solide [22]. Ces macrocycles sont en effet de très bons complexants du césium en milieu aqueux basique, le récepteur de conformation cône ayant une cavité de taille parfaitement adaptée à celle du cation, celui-ci étant stabilisé à la fois par interactions  $\pi$  avec les cycles aromatiques et par interactions électrostatiques avec les quatre oxyanions du macrocycle partiellement déprotoné. Nous l'avons utilisé dans des procédés de nanofiltration-complexation [23].

La comparaison de la sélectivité vis-à-vis du césium obtenue avec la résine II, synthétisée par copolymérisation du calix[4]résorcinarène et de l'acétaldéhyde en présence de soude (figure 9) avec les résines I et II a confirmé l'effet de l'organisation supramoléculaire sur la sélectivité des résines échangeuses d'ions vis-à-vis du césium par l'augmentation du coefficient de distribution du cation (figure 13).

### Séparation lanthanides/actinides

Comme la séparation césium/sodium, le problème de la séparation des lanthanides et des actinides mineurs (américium et curium) en fin de cycle de retraitement du combustible nucléaire reste un des enjeux majeurs pour l'industrie

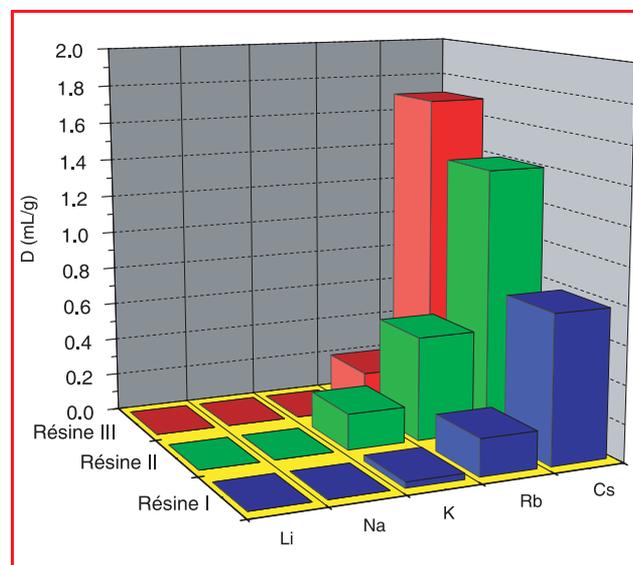


Figure 13 - Comparaison des coefficients de distribution des résines I, II et III.

Extraction après 24 h de contact avec une solution équimolaire ( $10^{-1}$  mol/L) de  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  et  $Cs^+$ , pH 3,5. Les concentrations initiales ( $C_i$ ) et finales ( $C_f$ ) sont déterminées par ICP-AES.  $D = ((C_i - C_f)/C_f) \times (m/V)$ , m : masse de résine et V : volume de solution.

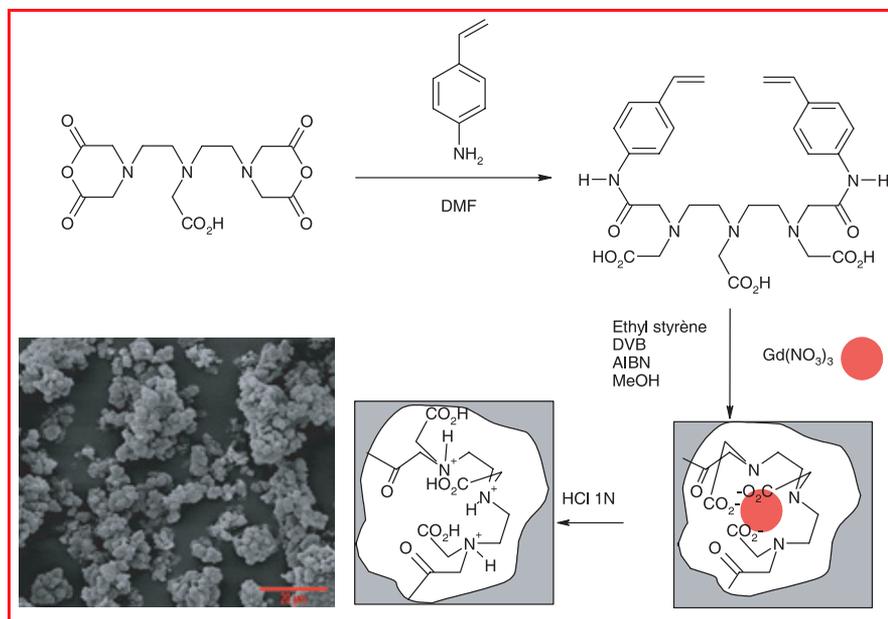


Figure 14 - Synthèse des matériaux par empreintes ioniques.

Dans un premier temps, les sélectivités de nos matériaux ont été déterminées par chromatographie liquide vis-à-vis de la séparation La(III)/Gd(III) (figure 15). L'utilisation des matériaux imprimés au Gd(III) permet une plus nette séparation des deux éléments, démontrant l'intérêt de l'effet d'empreinte. Ainsi, la résolution La(III)/Gd(III) est de 2,4 dans le cas d'une phase stationnaire non imprimée et dans le cas d'une phase stationnaire imprimée au Gd(III), la résolution La(III)/Gd(III) est de 4,2.

De même, les sélectivités en extraction compétitives d'un mélange des deux lanthanides (tableau IV) se sont avérées beaucoup plus prononcées en faveur du matériau imprimé au gadolinium ( $S_{Gd(III)/La(III)} > 20$ ) que ceux préparés en présence de sodium ( $S_{Gd(III)/La(III)} = 6,3$ ). Finalement, la séparation actinides mineurs/lanthanides a été abordée par l'étude de la

## Encadré 2

### L'empreinte moléculaire et l'empreinte ionique

Les techniques d'empreinte moléculaire et d'empreinte ionique sont des méthodes récentes de synthèse de matériaux spécifiques [1]. Elles permettent de synthétiser des matériaux organiques et inorganiques possédant des cavités spécifiques résultant de la polymérisation du monomère autour d'un gabarit. Les interactions mises en jeu sont soit d'ordre covalent, soit non covalent. Un effet de mémoire est généralement obtenu grâce à un fort taux de réticulation permettant de conserver la forme de la cavité et l'agencement des points de complexation après le retrait du gabarit.

Dans l'approche non covalente, le gabarit (ion ou molécule) est mis en contact avec un mélange de monomères portant des groupements fonctionnels capables de complexer le gabarit en un ou plusieurs points de complexation formant ainsi un site de reconnaissance. La complexation peut se faire, par exemple, par liaisons hydrogène, liaisons ioniques ou interactions hydrophobes. Dans le cas de l'approche covalente, des dérivés polymérisables de la molécule cible sont d'abord synthétisés, puis copolymérisés avec le monomère réticulant. Pour libérer les sites, les liaisons entre les monomères et le gabarit doivent être clivées par voie chimique (voir figure).

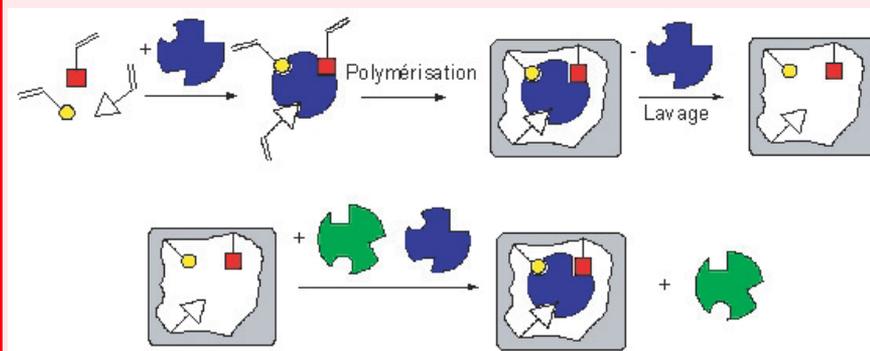


Schéma de principe de synthèse d'un polymère imprimé et d'une extraction sélective.

Le choix du type de liaison covalente est dicté par la méthode de clivage utilisée qui doit s'effectuer dans des conditions douces n'altérant pas la structure du matériau. La combinaison des deux approches peut aussi être employée. Les polymères imprimés présentent en général une grande sélectivité pour leur molécule cible.

Actuellement, l'empreinte moléculaire connaît un grand engouement dû à ses nombreux domaines d'applications. Initialement, les principaux travaux avaient pour but la séparation d'un mélange de molécules [2]. Plus récemment, une extension des applications a permis leur utilisation en synthèse asymétrique [3], comme catalyseurs énantiosélectifs [4], mais aussi comme biosenseurs [5].

- [1] Diederich F., Stang P.J., *Templated Organic Synthesis*, Wiley VCH, Weinheim, 2000.
- [2] a) Berggren C., Bayouh S., Sherrington D., Ensing K., Use of molecularly imprinted solid-phase extraction for the selective clean-up of clenbuterol from calf urine, *J. Chromatogr. A*, 2000, 889, p. 105 ; b) Brunkan N.M., Gagné M.R., Effect of chiral cavities associated with molecularly imprinted platinum centers on the selectivity of ligand-exchange reactions at platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, p. 6217.
- [3] Wulff G., Vietmeier J., Enzyme-analog built polymers. 26. Enantioselective synthesis of amino acids using polymers possessing chiral cavities obtained by an imprinting procedure with template molecules, *Makromol. Chem.*, 1989, 190, p. 1727.
- [4] Locatelli F., Gamez P., Lemaire M., Molecular imprinting of polymerized catalytic complexes in asymmetric catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, 135, p. 89.
- [5] Haupt K., Noworyta K., Kutner W., Imprinted polymer-based enantioselective acoustic sensor using a quartz crystal microbalance, *Anal. Commun.*, 1999, 36, p. 391.

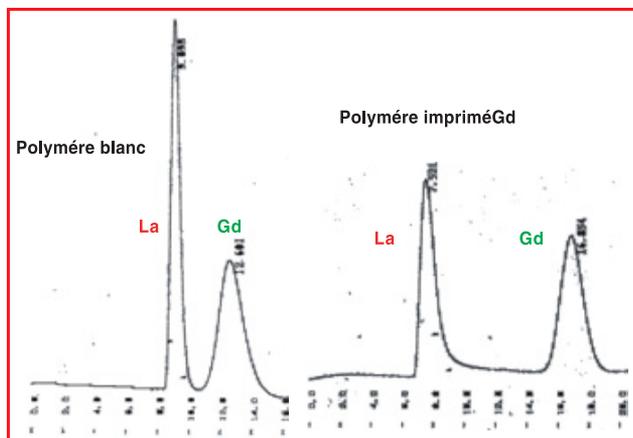


Figure 15 - Chromatogramme de la séparation La/Gd en conditions optimisées par le polymère blanc et le polymère imprimé au gadolinium.

Détection par réfractomètre,  $T^\circ = 293 \text{ K}$ , débit =  $0,4 \text{ mL/min}$  ; a)  $[\text{HNO}_3] = 0,05 \text{ M}$ , b)  $[\text{HNO}_3] = 0,02 \text{ M}$ .

Tableau IV - Extraction après 24 h de contact avec une solution équimolaire ( $10^{-4} \text{ mol/L}$ ) de Gd(III) et de La(III), pH 3,5.

Les concentrations initiales ( $C_i$ ) et finales ( $C_f$ ) sont déterminées par ICP-AES. a)  $\%E = ((C_i - C_f)/C_i) \times 100$  ; b)  $S_{\text{Gd/La}} = D_{\text{Gd}}/D_{\text{La}}$  avec  $D = ((C_i - C_f)/C_i) \times (m/V)$ , m : masse de résine et V : volume de solution ; c)  $S_{\text{rel}} = S_{\text{imprimé Gd}}/S_{\text{blanc}}$ .

Polymère	$\%E_{\text{Gd}}^{\text{a)}$	$\%E_{\text{La}}^{\text{a)}$	$S_{\text{Gd/La}}^{\text{b)}$	$S_{\text{rel}}^{\text{c)}$
Blanc	58	12	6,3	> 3,2
Imprimé Gd	22	< 1,5	> 20	

séparation  $^{241}\text{Am}/^{152}\text{Eu}$ , éléments facilement détectables et quantifiables par spectrométrie gamma. Comme observé pour la séparation Gd(III)/La(III), la sélectivité de séparation Am(III)/Eu(III) est significativement meilleure pour le matériau imprimé comparé à celle du matériau non imprimé [25].

### Séparation isotopique

L'utilisation des concepts de la chimie supramoléculaire pour la préparation des matériaux a déjà permis des résultats spectaculaires et aussi des applications particulièrement intéressantes dans le domaine de la séparation d'ions. Ces thèmes ont bien évidemment un caractère relativement appliqué, mais nous avons ces derniers temps cherché à transposer ces concepts et ces matériaux à une problématique très séduisante mais dont l'intérêt pratique est beaucoup moins évident : la séparation isotopique des métaux stables. En effet, parallèlement au développement de la chimie organique qui évolue vers la recherche de molécules de plus en plus élaborées et de plus en plus pures, l'accès à des isotopes stables d'éléments métalliques représente le stade ultime de la purification de ces métaux [26]. Considéré comme l'un des problèmes techniques les plus difficiles à résoudre, l'enrichissement isotopique repose principalement sur les différences des propriétés physico-chimiques que présentent les isotopes d'un même élément (inégalité de masse, différence

de spin, variation de charge ou autres propriétés nucléaires). Ces effets isotopiques résultent surtout des écarts de masse des noyaux atomiques et de leur conséquence sur les énergies vibrationnelles ou rotationnelles qui les caractérisent. Ils sont généralement faibles mais permettent néanmoins des fractionnements notables, voire des séparations complètes d'éléments. Ainsi, l'enrichissement en isotopes  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  de même que la séparation isotopique  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$  sont des procédés industriels, même si les méthodes mises en jeu présentent des inconvénients dus à la complexité des moyens mis en œuvre, au coût et aux dimensions des installations, ou à la dépense énergétique [27].

La mise au point de systèmes de séparation efficaces et énergétiquement plus abordables est donc un défi scientifique jusqu'à présent peu ou pas relevé par la communauté scientifique. Pourtant, dans le domaine de l'analyse, le marquage froid peut apporter de nombreuses informations, notamment vis-à-vis de certaines spectroscopies (RMN, Mossbauer...). Dans le domaine des matériaux, les propriétés magnétiques, semi-conductrices et conductrices des isotopes sont souvent différentes. Dans le domaine du nucléaire civil, certains isotopes du gadolinium peuvent être utilisés comme poison neutronique spécifique. Enfin, beaucoup de phénomènes et de propriétés originales restent à découvrir.

Il existe quelques résultats dans la littérature qui montrent que la discrimination des isotopes est possible à l'aide de complexants issus de la chimie supramoléculaire. Par exemple, le Kryptofix B221 fixé sur résine de Merrifield a été utilisé pour l'enrichissement isotopique du zinc avec un coefficient  $\alpha(^{70}\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$  de 1,008 [28]. De même que pour la séparation inter lanthanides, nous avons testé un copolymère EDTA-mono(acétamidostyrène)/DVB/éthylstyrène imprimé au gadolinium pour la séparation isotopique du gadolinium par chromatographie qui permet d'atteindre un coefficient de séparation  $\alpha(^{160}\text{Gd}/^{155}\text{Gd})$  de  $1,0088 \pm 0,0035$  (figure 16).

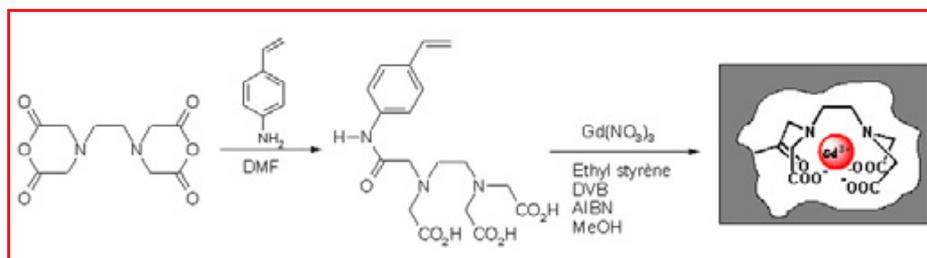


Figure 16 - Synthèse de matériaux pour la séparation isotopique par empreinte ionique.

Bien évidemment, nous sommes encore loin d'une valeur utilisable pour préparer des échantillons d'isotopes stables purs en quantité utile. Néanmoins, nous appliquons maintenant des technologies voisines à la séparation des isotopes du cuivre. La chimie s'est développée parallèlement à l'obtention des degrés de pureté de plus en plus élevés. La pureté isotopique peut être le prochain stade.

### Conclusion

Les exemples décrits dans cet article abordent des thématiques très différentes, ils ont cependant en commun d'utiliser la synthèse organique comme outil principal d'accès à des matériaux définis à l'échelle de la molécule et à l'échelle micrométrique. Faute de place, nous n'avons pas

détaillé les techniques de polymérisation qui permettent de contrôler la régularité et les tailles de particules (de 1 µm à 500 µm), la taille des pores (de l'ordre de 100 nm) et la surface spécifique. Ces techniques sont connues, mais jusqu'à maintenant peu utilisées dans le domaine des matériaux fonctionnels. Afin de préparer ces matériaux, des stratégies de synthèse originale et des méthodologies innovantes ont été recherchées, comme lors de la synthèse de molécules naturelles et/ou d'intérêt biologiques. Elles représentent, à notre avis, des exemples qui illustrent la contribution des chimistes de synthèse à la science des matériaux à propriétés définies.

## Références

- [1] Smith K., *Solid Supports and Catalysts in Organic Synthesis*, Ellis Horwood, New York, 1992.
- [2] Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [3] Schwab G.M., Rudolph L., Catalytic cleavage of racemates by *d*- and *l*-quartz, *Naturwissenschaften*, 1932, 20, p. 363.
- [4] a) Knowles W.S., Sabacky M.J., Catalytic asymmetric hydrogenation employing a soluble optically active rhodium complex, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1968, p. 1445; b) Kagan H.B., Dang T.P., Asymmetric catalytic reduction with transition metal complexes. I. Catalytic system of rhodium(I) with (-)-2,3-0-isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane, a new chiral diphosphine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, p. 6429.
- [5] Dumont W., Poulain J.C., Dang T.P., Kagan H.P., Asymmetric catalytic reduction with transition metal complexes. II. Asymmetric catalysis by a supported chiral rhodium complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, p. 8295.
- [6] Bayston D.J., Travers C.B., Polywka M.E.C., Synthesis and evaluation of a chiral heterogeneous transfer hydrogenation catalyst, *Tetrahedron: Asym.*, 1998, 9, p. 2015.
- [7] Hashiguchi S., Fujii A., Takehara J., Ikariya T., Noyori R., Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by chiral ruthenium(II) complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, p. 7562.
- [8] ter Halle R., Schulz E., Lemaire M., Heterogeneous enantioselective catalytic reduction of ketones, *Synlett*, 1997, p. 1257.
- [9] Berthod M., Mignani G., Woodward G., Lemaire M., Modified BINAP: the how and the why, *Chem. Rev.*, 2005, 105, p. 1801.
- [10] ter Halle R., Colasson B., Schulz E., Spagnol M., Lemaire M., « Diam-BINAP », a highly efficient monomer for the synthesis of heterogeneous enantioselective catalysts, *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, p. 643.
- [11] Lamouille T., Thèse de doctorat, *Nouveaux catalyseurs hétérogènes dérivés du BINAP : application en catalyse biphasique*, Lyon 1, 2001 (2001LYO10165).
- [12] Rechavi D., Lemaire M., Enantioselective catalysis using heterogeneous bis(oxazoline) ligands: which factors influence the enantioselectivity?, *Chem. Rev.*, 2002, 102, p. 3467.
- [13] Directive 2003/17/EC du Parlement européen, 3 mars 2003.
- [14] Breyse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet C., Vrinat M., Perot G., Lemaire M., Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges, *Catalysis Today*, 2003, 84(3-4), p. 129.
- [15] Meille V., Schulz E., Lemaire M., Faure R., Vrinat M., An efficient synthesis of pure 4,6-dimethylidibenzothiophene, *Tetrahedron*, 1996, 52(11), p. 3953.
- [16] Milenkovic A., Loffreda D., Schulz E., Chermette H., Lemaire M., Sautet P., Charge transfer complexes between tetranitrofluorenone and polyaromatic compounds from gasoil: a combined DFT and experimental study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6(6), p. 1169.
- [17] Sévignon M., Macaud M., Favre-Réguillon A., Schulz J., Rocault M., Faure R., Vrinat M., Lemaire M., Ultra-deep desulfurization of transportation fuels via charge-transfer complexes under ambient conditions, *Green Chem.*, 2005, 7, p. 413.

- [18] Macaud M., Schulz E., Vrinat M., Lemaire M., A new material for selective removal of nitrogen compounds from gas oils towards more efficient HDS processes, *Chem. Commun.*, 2002, 20, p. 2340.
- [19] a) Mathey F., Sevin A., *Introduction à la chimie moléculaire des éléments de transition*, X, École polytechnique, Ellipses, Paris, 1991; b) Elschenbroich C., Salzer A., *Organometallics: a concise introduction*, VCH, Weinheim, 1989.
- [20] Favre-Réguillon A., Dunjic B., Dumont N., Lemaire M., Polymeric and immobilized crown compounds, material for ion separation, *Tetrahedron*, 1997, 53(4), p. 1343.
- [21] Favre-Réguillon A., Dunjic B., Lemaire M., Chomel R., Synthesis and evaluation of resorcinol-based ion-exchange resins for the selective removal of cesium, *Solvent Ext. Ion Exch.*, 2001, 19, p. 181.
- [22] Favre-Réguillon A., Dunjic B., Dumont N., Lemaire M., Template effect in cesium selective phenolic resins, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 1998, 32(4), p. 477.
- [23] Sorin A., Pellet-Rostaing S., Favre-Réguillon A., Lemaire M., Cs<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> separation by nanofiltration-complexation with resorcinarene, *Sep. Sci. Technol.*, 2004, 39, p. 2577.
- [24] a) Madic C., Hudson M.J., Liljenzin J.O., Glatz J.P., Nannicini R., Facchini A., Kolarik Z., Odoj R., *European Commission Project Report EUR 19149*, 2000; b) Madic C., Lecomte M., Baron P., Boullis B., Separation of long-lived radionuclides from high active nuclear waste, *C. R. Physique*, 2002, 3, p. 797; c) <http://www.cea.fr/fr/Publications/Clefs46/sommaire.html>
- [25] Vigneau O., Pinel C., Lemaire M., Solid-liquid separation of lanthanide/lanthanide and lanthanide/actinide using ionic imprinted polymer based on a DTPA derivative, *Chem. Lett.*, 2002, p. 202.
- [26] Roth E., Critical evaluation of the use and analysis of stable isotopes, *Pure & Appl. Chem.*, 1997, 69, p. 1753.
- [27] Chemia M., Périé J., *La séparation des isotopes*, Presse Universitaire de France, 1974.
- [28] Nishizawa K., Maeda Y., Kawashiro F., Fujii T., Yamamoto T., Hirata T., Contributions of nuclear size and shape, nuclear mass, and nuclear spin to enrichment factors of zinc isotopes in a chemical exchange reaction by a cryptand, *Sep. Sci. Technol.*, 1998, 33, p. 2101.



S. Pellet-Rostaing



M. Lemaire



A. Favre-Réguillon

**Stéphane Pellet-Rostaing** est chargé de recherches CNRS au Laboratoire de catalyse et synthèse organique\*, dirigé par le professeur **Marc Lemaire**.

**Alain Favre-Réguillon** est maître de conférences au CNAM à Paris\*\*.

\* Laboratoire de catalyse et synthèse organique (UMR CNRS 5181), CPE, Université Claude Bernard Lyon 1, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne.

Tél. : 04 72 43 14 07. Fax : 04 72 43 14 08.

Courriels : stephane.pellet-rostaing@univ-lyon1.fr

marc.lemaire@univ-lyon1.fr

\*\* Laboratoire de chimie organique (UMR CNRS 7084), Conservatoire national des arts et métiers, 2 rue Conté, 75003 Paris.

Courriel : favrereg@cnam.fr

## Les cafés du vivant, cycle 2006 : Nanotechnologies et société

« Nanomonde : quels choix technologiques pour quelle société ? »

Cadre législatif des nanosciences, enjeux, innovation, questions sanitaires et environnementales, impact sur les modes de vie... font parti des sujets qui seront traités au cours du cycle 2006 des « cafés du vivant ».

• Chaque second jeudi du mois de janvier à juin 2006, de 20 h à 22 h, à la Cité internationale universitaire de Paris, Maison internationale, 17 bd Jourdan, 75014 Paris (RER B Cité universitaire).

Renseignements et réservations : citedebats@ciup.fr - Programme : [www.vivagora.org](http://www.vivagora.org) ou [www.ciup.fr](http://www.ciup.fr)