

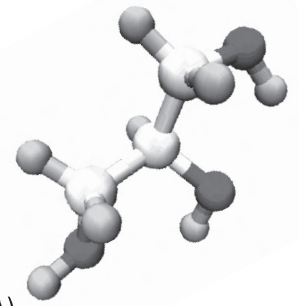
l'actualité chimique

Mensuel - Janvier 2008 - N° 315

La chimie des aliments et du goût
Les carbonates organiques
Le béton : de la chimie à l'ouvrage

Dossier :
molécules interstellaires
et photochimie dans l'espace





Au sein de l'Institut National de la Recherche Agronomique,
le Département **Caractérisation et Elaboration des Produits Issus de l'Agriculture (CEPIA)**

a pour mission d'acquérir des connaissances sur les matières premières agricoles et sur leurs transformations afin d'aider à l'innovation dans les secteurs de l'agroalimentaire, des biotechnologies et de la chimie verte.

Une Démarche intégrée en chimie verte :

Le potentiel de la diversité des matières agricoles végétales et des agents biologiques est exploré selon plusieurs orientations :

- ◆ la caractérisation des (macro)molécules et de leurs assemblages, des tissus aux produits élaborés ;
- ◆ le fractionnement physique et/ou enzymatique des produits récoltés ;
- ◆ l'intensification des productions et la fonctionnalisation des produits par voie biotechnologique (enzyme et micro-organisme) ;
- ◆ la formulation à partir des produits intermédiaires associant des approches chimiques, enzymatiques et physiques.

Une organisation en pôles de compétences :

Des pôles de compétences réunissent des équipes du Département CEPIA qui fonctionnent en collaboration avec des partenaires de la recherche, de l'enseignement supérieur et du transfert.

Dans le domaine de la chimie verte, il s'agit des pôles :

- Biopolymères et céréales (Nantes)
- Lignocelluloses (Reims)
- Enzymes et fermentation (Toulouse, Marseille)
- Lipochimie (Toulouse)

Des Outils ouverts au partenariat académique et industriel :

- ◆ La plateforme expérimentale Lipochimie INRA/ENSIACET de Toulouse est le point de croisement des compétences en recherche expérimentale et le transfert en milieu industriel. Elle est dédiée à la production et à la transformation des lipides des plantes oléo-protéagineuses (colza, crambe, ricin, tournesol, pastel...) en agromolécules à différents usages : biolubrifiants, agrosolvants, ingrédients cosmétiques....
- ◆ La plateforme instrumentale Biopolymères de Nantes, équipée en spectrométrie de masse, microscopie, résonance magnétique nucléaire, est dédiée à l'analyse de haut niveau des biopolymères dans les structures biologiques natives et les produits formulés (gels, émulsions, mousses...)

126 scientifiques œuvrent en chimie verte dans le Département CEPIA.

Ils sont impliqués dans de nombreux projets européens ou nationaux :

- ◆ Réseau d'excellence européen : BIONERGY, Surmonter les barrières au développement des bioénergies ;
- ◆ Projets européens intégrés : NILE Nouvelles améliorations pour la production de bioéthanol lignocellulosique ; BIORENEW : Technologies blanches pour la valorisation de produits issus des polymères végétaux ;
- ◆ Projets de l'Agence Nationale pour la Recherche : GENOBODIES, Etude du stockage de l'huile et des protéines chez *A. thaliana* et *B. napus* ; ECOCOMPOSITE, Mise au point d'une méthodologie inverse d'éco-conception de polymères à renforts lignocellulosiques

Le programme interdisciplinaire «**Chimie Pour le Développement Durable**» du CNRS a pour objectif de mettre la chimie au service du développement durable, en fédérant toutes les disciplines autour d'une chimie «pensée autrement», accompagnant des changements de concepts et de pratiques. 4 réseaux de recherche rendent ce programme opérationnel.

Le département CEPIA de l'INRA a rejoint le réseau 1 qui a pour objectif **d'intégrer une approche sociétale rénovée de la chimie: les ressources renouvelables comme matières premières et sources de nouveaux produits et matériaux**

Il regroupe des laboratoires de recherche publique autour des aspects chimiques et non énergétiques dans un concept de valorisation de la plante entière.

<http://cpdd.cermav.cnrs.fr/>

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny
Rédactrice en chef adjointe :
 Séverine Bléneau-Serdel
Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal
Webmestre : Jérémie Meyer de Ville
<http://www.etage-13.com>

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny,
 Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et
 formation : Michel Boyer et Katia Fajerweg,
 TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de
 la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça
 marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Chimie des
 aliments et du goût : H. This, A propos de : Bernard
 Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel,
 Actualités de la SFC et Agenda : Roselyne Messal,
 Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-
 Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, N. Capron-
 Joubert, C. Cartier dit Moulin, H. Chalopin-Méjean,
 J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon,
 J. Fournier, F. Lafuma, J.-F. Lambert, N. Moreau,
 A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, E. Soulié,
 H. Toulhoat, M. Verdagner, P. Vermeulin, C. Viel,
 D. Vivien, D. von Euw

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la
 Maison de la Chimie

L'Actualité Chimique bénéficie du soutien du
 Ministère de la Culture et de la Communication
 (Délégation générale à la langue française et
 aux langues de France)

Publication analysée ou indexée par :
 Chemical Abstracts, 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 : redaction@lactualitechimique.org
<http://www.lactualitechimique.org>

Directeur de la publication : Olivier Homolle,
 président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquette articles : e-Press, Casablanca
 Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca
 (Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design
<http://www.magdesign.info>

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, <http://www.edif.fr>
 Index des annonceurs : p. 32

© SFC 2008 - Tous droits réservés
 Dépôt légal : janvier 2008

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'ar-
 ticle 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'ar-
 ticles 41, que les copies et les reproductions strictement réser-
 vées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilis-
 ation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et
 les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2008 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Membres de la SFC (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SFC, Nadine Colliot
 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
 Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61
adhesion@sfc.fr

Prix de vente au numéro : 20 € (port inclus)

Le dossier I à XXIV

Molécules interstellaires et photochimie dans l'espace

Introduction, par S. Leach et E. Amouyal , coordinateurs	II
La formation de molécules dans le milieu interstellaire. À la recherche des mécanismes de formation de la molécule H ₂ sur les grains de poussière interstellaire : l'expérience FORMOLISM, par J.-L. Lemaire , J.-H. Fillion , F. Dulieu , A. Momeni , S. Baouche , L. Amiaud et V. Cobut	III
Photolyse de petits hydrocarbures : une source de radicaux pour la chimie du carbone dans l'espace, par S. Boyé-Péronne et D. Gauyacq	X
La photochimie des cyanopolynes : étape clé de la chimie interstellaire ?, par I. Couturier-Tamburelli , A. Coupeaud , Z. Guennoun , N. Piétri et J.-P. Aycard	XV
Photochimie dans les atmosphères planétaires : à la recherche de la matière prébiotique, par M.-C. Gazeau , M. Schwell , A. Jolly , Y. Bénilan , I. Kleiner et F. Raulin	XIX

Éditorial 2

La SFC et *L'Actualité Chimique* vous souhaitent une « Bonne année 2008 ! », par **O. Homolle** et **P. Rigny** 2

Chroniques 4

Communication de la chimie	
Parlez-vous « chimie » ?, par R.-E. Eastes	4
La chimie pour un développement durable	
Le Grand Lyon et... la chimie pour un développement durable, par B. Sillion	4

A propos de 6

Aromaticité : un ou deux serpents dans l'Ouroboros de Kekulé ?, par **C. Cartier dit Moulin** et **M. Hasler** 6

Chimie des aliments et du goût 7

La chimie des aliments et du goût, par **H. This**
 Histoire d'une pièce d'argent, par **H. This** 9

Comment ça marche ? 12

Dix milliards de tonnes par an de béton . De la chimie à l'ouvrage, par **P. Pichat** 12

Recherche et développement 19

Les carbonates organiques : une famille de composés méconnue, par **C. Vriet** et **Z. Mouloungui** 19

Industrie 28

Wacker Chemie : une entreprise performante. Pourquoi ?, par **G. Schorsch** 28

En bref 34

Livres et médias 36

Agenda 38

Actualités de la SFC 40



Couverture :

L'amas d'étoiles NGC 3603 situé au bout de la Voie Lactée, autour duquel se trouvent des nuages de gaz et de poussières interstellaires.

Crédits photo : NASA, ESA et Hubble Heritage (STScI/AURA)-ESA/Hubble Collaboration.

La SFC et *L'Actualité Chimique* vous souhaite « Bonne année 2008 ! »

C'est bien volontiers que j'ai accepté l'invitation de *L'Actualité Chimique* à présenter mes vœux de Nouvel An à ses lecteurs par la voie de cet éditorial.

Et c'est une excellente opportunité d'un premier contact convivial avec tous les membres de la Société Française de Chimie qui m'ont élu à sa présidence en novembre dernier et que je tiens ici à remercier vivement de leur confiance.

En ce début d'année, je souhaite à chacun d'entre vous une excellente année 2008, pleine de satisfactions sur le plan personnel comme dans la vie professionnelle. Puisse 2008 être également une excellente année pour nous tous chimistes : scientifiques, chercheurs, enseignants et industriels. En ce tout début de mandat, vous me pardonnerez de ne pas encore pouvoir vous donner une vision claire, ni a fortiori un schéma détaillé, de mon action future comme président de la SFC. Les membres du Bureau et moi-même, nous le ferons très prochainement dans les colonnes de *L'Actualité Chimique*.

Sachez toutefois que ce mandat sera placé d'une part sous le signe du développement de la SFC, ainsi que d'un élan et des changements correspondants qui s'avèreront nécessaires, mais dans la continuité et en continuant à bâtir sur tout ce qui a déjà été fait jusqu'à présent. Il sera d'autre part placé sous le signe du dialogue et du rapprochement étroit entre science, enseignement et industrie : dans notre discipline et compte tenu des challenges que nous devons tous relever, aucun de ces trois acteurs ne peut vraiment avancer sans les deux autres. Comme industriels de la chimie, nous avons besoin des chercheurs pour inventer et rendre possible le futur, comme des enseignants pour former les chimistes compétents, ambitieux et motivés de demain ! Les possibilités d'améliorations et de progrès sont immenses : « *The biggest room in the world is the room for improvement!* ».

Tous ensemble, nous devons travailler aux défis que nous pose la société dans nos pays industrialisés, dans le sens d'un vrai développement durable, et démontrer ainsi que notre chimie, qui nous passionne tous tant, loin d'être la source de tous les problèmes, est – et surtout doit être toujours davantage – créatrice de solutions pour répondre à ces défis, à ceux d'aujourd'hui comme à ceux de demain et d'après-demain. L'avenir de la chimie en France est celui que nous lui donnerons. Parce qu'elle manifeste bien cette volonté de travailler ensemble, l'élection d'un industriel à la tête d'une société savante comme la SFC me semble être de bon

augure, et croyez bien que je ferai tout mon possible pour répondre aux attentes qui sont les vôtres. Et dans cette idée d'une véritable culture du dialogue, n'hésitez surtout pas à faire part de vos idées ou de vos souhaits : cette société est la vôtre ! Avec à nouveau tous mes meilleurs vœux pour vous-même et pour vos proches.

Chers lecteurs, le rédacteur en chef de votre revue reprend maintenant la plume pour remercier notre nouveau président d'avoir emprunté nos colonnes pour se présenter à vous, reconnaissance bien appréciée du rôle que *L'Actualité Chimique* joue dans notre communauté. Je vous souhaite à mon tour une excellente année 2008 et saisis cette occasion pour vous inciter à rester proches de notre revue, à ne pas vous restreindre dans vos commentaires à *L'Actualité Chimique* – même s'ils devaient être critiques. C'est – c'est une évidence mais répétons-la – grâce aux contacts avec les lecteurs que la revue s'enrichit.

Je souhaite vous faire part de deux innovations, dont vous verrez les manifestations dans ce premier numéro de 2008. D'abord, vous noterez la création d'une nouvelle rubrique, « Chimie des aliments et du goût », qui veut (et va y réussir) rapprocher les sciences chimiques de notre vie quotidienne, dans ce qu'elle peut avoir d'agréable. Bien sûr (qui va s'en étonner ?), nous avons demandé à notre collègue Hervé This de l'animer et nous lui sommes extrêmement reconnaissants d'avoir bien voulu accepter parce que (nous a-t-il avoué) il apprécie *L'Actualité Chimique*, par son contenu, mais aussi par le rayonnement dont elle bénéficie.

Deuxième innovation : vous allez trouver régulièrement dans nos numéros des « chroniques » : certains collègues connus pour la pertinence (parfois l'impertinence) de leur réflexion vous feront part de leurs impressions sur l'actualité. Ces « chroniques » reflèteront les points de vue de leurs auteurs et la rédaction s'interdit de les censurer : même si nous ne les souhaitons pas « sulfureuses », nous sommes prêts à affronter des surprises, dont nous voyons avant tout le côté stimulant.

Tout ceci est dans l'espoir que vous continuerez tous à cultiver la lecture de *L'Actualité Chimique* – même si cela devait devenir un peu « addictif ». C'est là notre vœu le plus cher pour 2008, après bien sûr celui du bonheur – personnel et professionnel – de tous nos lecteurs.



Olivier Homolle
Président de la SFC



Paul Rigny
Rédacteur en chef

L'Union des professeurs de physique et de chimie et la Société Française de Chimie

Un pont entre l'enseignement et la recherche

Pour connaître nos activités,
le bulletin, le forum...

<http://www.udppc.asso.fr/>
secretariat.national@udppc.asso.fr

Rejoignez l'association

ADHÉREZ

ENVOYEZ DES ARTICLES
lebup.secretaire@udppc.asso.fr

ABONNEZ-VOUS AU BUP

PARTICIPEZ AU CONGRÈS
Rouen : 27-30 octobre 2008

Consultez BupDoc sur la Toile



<http://udppc.asso.fr/bupdoc/index.php>

Siège social et courrier

44, boulevard Saint-Michel - 75270 PARIS CEDEX 06

Le site de l'Udppc (adhésion et abonnement à partir du site)

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

Secrétariat administratif (adhésion et abonnement)

☎ 01 43 25 61 53 ☎ 01 43 25 28 83



Points de vue concis et incisifs sur des questions critiques dans la vie de la chimie, les chroniques reviendront avec la régularité de l'inspiration de leurs auteurs dans chacun de nos numéros « à rubriques ». Ce mois-ci, nous lirons ainsi Richard-Emmanuel Eastes, qui nous sensibilisera sur les points de vue modernes sur « la communication en chimie », thème constant de nos préoccupations ; nous aurons aussi le plaisir d'avoir Bernard Sillion pour nous aider à nous y reconnaître dans les nombreuses initiatives des uns et des autres sur le front appelé « chimie et développement durable ».

Paul Rigny

Communication de la chimie

Parlez-vous « chimie » ?

Tous les chimistes s'accorderont à le dire : « *Pour parler de la chimie et de son rapport avec la société, l'avoir apprise et pratiquée est une condition nécessaire.* » Mais cette condition est-elle pour autant... suffisante ?

Deux sous-questions transparaissent dans cette interrogation initiale :

- Sommes-nous bien certains qu'il suffit d'être *chimiste**, quel que soit le sens que l'on confère à ce terme, pour pouvoir légitimement prétendre avoir *compris** la chimie ? C'est-à-dire non seulement ses fondements théoriques, ses représentations, ses grandes réactions, ses techniques, ses procédés industriels, ses applications majeures et ses perspectives de développement, mais également ses fondements philosophiques, son histoire, ses paradigmes*, ses révolutions conceptuelles, ses écueils didactiques, ses intrusions sociales et économiques...

- Est-il même suffisant d'avoir *compris* la chimie, au sens large défini ci-dessus, pour pouvoir parler de sa relation* avec la société ? De même que pour réussir sa relation de couple, il est nécessaire d'avoir développé une certaine connaissance de soi et la compréhension de l'autre, peut-on légitimement prétendre contribuer au rapprochement de la chimie et de la société sans avoir placé un minimum d'efforts dans la compréhension attentive, dans l'écoute tolérante, de la société elle-même et de toutes ses composantes ?

C'est parce que nous sommes à peu près sûrs du contraire que nous proposons, à travers le rendez-vous mensuel que constituera désormais cette chronique délibérément provocatrice, des pistes destinées à mieux comprendre les relations ambiguës que la chimie entretient avec la société⁽¹⁾, à travers la compréhension conjointe de la chimie et de la société.

Il ne s'agira pas d'y communiquer la chimie directement, mais bien d'y exposer divers points de vue, thèses et exemples marquants en vue de permettre au lecteur : 1) d'élargir sa perception de la nature de notre discipline, 2) d'aiguiser sa réflexion sur les modalités du dialogue chimie/société, et 3) de trouver des clés d'une communication performante pour son usage individuel. Que le lecteur ne s'inquiète pas outre mesure du ton parfois provocateur que nous nous autoriserons à utiliser : l'objectif de cette chronique ne sera ni de livrer les contradictions internes de la discipline en pâture à ses éventuels détracteurs, ni de lui tenter des procès injustes et intempestifs. Bien au contraire, nous voulons initier une réflexion profonde, impudique et sans tabous, autocritique et volontairement dérangeante, mais toujours bienveillante, pour sortir la chimie de l'impasse « communicationnelle » dans laquelle elle se trouve depuis trop longtemps, pour rechercher des solutions hors des sentiers devenus des autoroutes à force d'être (re)battus, et contribuer à fonder le futur d'une chimie en société.

Richard-Emmanuel Eastes,
le 10 décembre 2007

Ndlr : Un blog sera prochainement créé pour permettre l'instauration d'un débat sur ces questions au sein de notre communauté. Il hébergera les versions longues de ces chroniques, ainsi que vos commentaires, dont des extraits choisis pourront alimenter la rubrique « Courrier des lecteurs » de *L'Actualité Chimique*.

*Dans toutes nos chroniques, chaque terme nécessitant des éclaircissements trop longs pour être fournis sur le moment sera marqué d'une étoile indiquant qu'il pourra être développé dans un texte ultérieur.

⁽¹⁾ Dans le numéro spécial de *L'Actualité Chimique*, 280-281, nov.-déc. 2004 : *Le chimiste et le profane : partager, dialoguer, communiquer, vulgariser, enseigner*, nous parlions avec Bernadette Bensaude-Vincent de leurs « amours sulfureuses ».

La chimie pour un développement durable

Le Grand Lyon et... la chimie pour un développement durable

Réchauffement climatique, diminution des ressources fossiles..., on comprend les interrogations des chimistes du monde entier sur ce que sera la chimie de demain, et en particulier celle des Européens qui vont, de plus, devoir appliquer le nouveau règlement pour la mise sur le marché des produits chimiques (REACH).

On assiste donc à un foisonnement de colloques sur le thème (oserais-je l'écrire ?) un peu « fourre-tout » du développement durable. Lyon a été le théâtre de l'un d'eux, mais sur la base d'une approche globale dans laquelle la réflexion sur l'avenir de la chimie était associée à l'évolution des ressources énergétiques. Sur quelles matières premières se bâtira la chimie de demain ? Agroressources ou renouveau d'une approche pétrochimique ? Quelles échéances pour les éventuelles mutations ? Et quels facteurs pèseront sur ces mutations ? Ces questions ont été débattues à l'initiative d'associations et d'organismes⁽¹⁾ dans un colloque sur invitations très international d'un jour et demi, qui avait en outre la particularité de consacrer la 4^e demi-journée à une rencontre entre des classes de lycées et de collèges et des personnalités du monde scientifique dont deux prix Nobel⁽²⁾ et des grands acteurs du monde industriel.

Pourquoi avoir choisi Lyon et son école de chimie CPE pour une telle manifestation ? Laissons la réponse à Michel Reppelin, vice-président du Grand Lyon, qui a soutenu et ouvert cette manifestation :

« *Je suis très heureux d'ouvrir ce deuxième colloque scientifique de « demain vers une chimie choisie » sur le thème de l'or noir à l'or vert. Un vaste programme pour revoir nos matières premières, un vaste programme pour revoir les réactions, un vaste programme pour entreprendre des synthèses chimiques moins dangereuses. C'est un réel programme de développement durable. Je suis très attaché à cette politique de développement durable. En effet, j'anime au Grand Lyon depuis*



Photo : S. Querbes

Richard-Emmanuel Eastes est agrégé de chimie, responsable du programme Communication-Éducation-Valorisation-Éthique du Département d'Études cognitives à l'École normale supérieure, Président de l'association Les Atomes Crochus et membre du Bureau de la Commission Chimie et Société.

cinq ans ce concept à travers un Agenda 21 qui vient d'être labellisé par le Ministère de l'Environnement. Cet Agenda 21, recueil de fiches actions, est un vrai levier pour progresser. Il a été voté à l'unanimité de notre Conseil de Communauté.

Je suis un élu depuis 1995, mais je viens, et c'est très rare, du monde de l'industrie, de la chimie, de la recherche, puis du développement, et ensuite de la sécurité des procédés.

C'est pourquoi je suis très heureux qu'un tel événement se passe dans notre agglomération lyonnaise, berceau de la chimie. Cette agglomération accueille encore actuellement dans ce domaine une centaine d'établissements, plus de 11 000 emplois, des grands groupes, mais aussi des PME-PMI innovantes, des centres privés de R & D, une importante recherche publique autour du CNRS, et des unités de formation reconnues. Cette industrie chimique locale génère 12 M€ de taxe professionnelle pour notre Communauté urbaine.

80 % des activités chimiques du Grand Lyon sont concentrées dans la Vallée de la Chimie. C'est un énorme potentiel de 750 ha de tènements industriels, c'est plus de 6 500 emplois concentrés sur une dizaine d'entreprises.

70 % des emplois se trouvent en production industrielle, et 30 % en recherche et développement, ce qui représente plus de 2 000 chercheurs sur ce secteur.

Il était donc fondamental que dans le cadre de l'appel à projet sur les pôles de compétitivité, lancé par l'État, le Grand Lyon se mobilise et impulse l'association de grands groupes comme Rhodia, Arkema, Suez, IFP et le CNRS, pour constituer le pôle de compétitivité « Chimie-Environnement ».

Celui-ci a été labellisé le 12 juillet 2005 comme pôle à vocation mondiale.

Ce pôle pèse aujourd'hui très lourd en Rhône-Alpes : 12,5 Mds de chiffre d'affaires, 48 000 emplois directs, plus de 3 000 chercheurs publics et privés, plus de 469 brevets déposés par an, plus de 1 300 publications.

Le Grand Lyon affirme donc ainsi son soutien, via un appui spécifique : une assistance au pilotage et à l'animation du pôle ; une participation directe ou indirecte aux projets de R & D (4,5 M€ sur 2006-2008) ; un soutien direct ou indirect aux implantations (exemple : l'unité mixte de recherche Rhodia-CNRS) ; depuis 2005, un soutien au fonctionnement et à l'animation du pôle.

Mais au-delà du pôle de compétitivité, c'est aussi un soutien beaucoup plus large à la filière chimie-environnement que nous apportons depuis plusieurs années : des chargés de missions sont mobilisés. Nous suivons les reconversions de friches et apportons des crédits de requalification. Nous avons une forte implication dans l'animation des filières. Nous participons tant financièrement qu'humainement aux événements internationaux tels Pollutec.

L'accompagnement que nous apportons à ce colloque d'aujourd'hui est dans la droite ligne de notre politique économique vis-à-vis de la chimie et de l'environnement.

Ce colloque remplit un triple objectif :

- d'une part, il permet de donner une visibilité internationale au potentiel scientifique lyonnais en chimie et environnement, notamment à travers son pôle de compétitivité chimie-environnement ;

- d'autre part, dans le cadre de la structuration d'un futur RTRA (Réseau Thématique de Recherche Avancée en

chimie sur l'agglomération lyonnaise), cette manifestation participe à la reconnaissance de l'excellence académique et universitaire lyonnaise en la matière ;

- enfin, ce colloque constitue un moment unique d'échanges et de débats entre scientifiques, universitaires, chefs d'entreprises et collectivités locales, notamment sur les questions d'image et d'acceptabilité sociétale de la chimie. »

Michel Reppelin

Maire de Collonges au Mont d'Or, vice-président du Grand Lyon, en charge de l'environnement et du développement durable

Ce colloque a permis de montrer que la contribution des activités chimiques à l'effet de serre était négligeable au regard des effets de la production de l'énergie et des transports. Les conférences et débats ont mis en évidence les voies qui s'offraient aux différentes sources de matières premières. En premier lieu, la biomasse avec deux orientations : d'une part la valorisation des structures complexes vers des marchés à haute valeur ajoutée, mais aussi des conversions profondes de la matière lignocellulosique vers de grands intermédiaires et à cet égard, les présentations des collègues chinois ont été très remarquées. En second lieu, le réexamen de la chimie du méthane et des oxydes de carbone a souligné les potentialités pour la production des grands intermédiaires.

On pourra consulter le site de la FFC⁽¹⁾ pour avoir accès aux supports des conférences et certaines feront l'objet de publications dans ce journal.

Bernard Sillion,

le 19 décembre 2007

⁽¹⁾ Ce colloque a été proposé à l'initiative de la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC) et du CNRS.

⁽²⁾ Yves Chauvin, prix Nobel de chimie, et Jean Jouzel, prix Nobel de la paix.

⁽³⁾ www.fcc-asso.fr



EDP Sciences vous rappelle que
tous les membres de la SFC
bénéficient de 30 % DE REMISE,
sur TOUS LES LIVRES du catalogue !

Venez-nous rendre visite sur notre site...

L'éditeur partenaire
des communautés scientifiques

www.edpsciences.org



Bernard Sillion a été directeur de recherche à l'IFP, puis directeur du Laboratoire des matériaux organiques du CNRS à Solaize, président du Groupe Français des Polymères, vice-président de la SFC et rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*.

Aromaticité : un ou deux serpents dans l'Ouroboros de Kekulé ?

Quelle stabilisation énergétique apporte la circulation des électrons autour d'un cycle ? Deux équipes toulousaines⁽¹⁾, du laboratoire de chimie et physique quantique (CNRS/Université Toulouse 3) et du laboratoire de chimie de coordination (CNRS) et un théoricien anglais apportent de nouveaux éléments dans la compréhension du rôle de l'énergie cyclique dans la stabilisation de l'édifice aromatique. Ces travaux intéressent les matériaux du futur tels que les fullerènes et les nanotubes de carbone et ont fait la couverture du *New Journal of Chemistry* de novembre dernier⁽²⁾.

Les hydrocarbures conjugués ont joué un rôle spécial dans les rapports entre chimie et physique quantique. Chaque atome de carbone apporte un électron à un sous-système d'électrons (électrons π) qui se meuvent au-dessus et au-dessous du plan de la molécule. Ces électrons mobiles, délocalisés sur le squelette, ne peuvent pas être décrits en termes de paires électroniques de liaison selon le modèle de Lewis. L'interprétation de leurs propriétés a fait d'emblée appel à des descriptions quantiques. Certaines de ces molécules conjuguées présentent des cycles de taille variable, comme le benzène. En 1865, Kekulé dit avoir eu l'intuition – géniale – de la structure cyclique (hexagonale) de ce dernier à travers un rêve où lui apparut la figure mythologique de l'Ouroboros, serpent symbole de l'infini et de l'éternité, qui se mord la queue. La stabilité du benzène, sa symétrie, l'égalité des longueurs de liaisons C-C dans ce cycle, ont conduit à la production d'un concept à la fois essentiel et flou, celui d'aromaticité (et celui d'antiaromaticité⁽³⁾).

Comme l'a démontré plus tard Hückel, les cycles conjugués à $4n+2$ électrons π délocalisés sont aromatiques, ceux à $4n$ électrons π sont antiaromatiques. Qu'entend-on par là ? Pour expliquer la stabilité particulière des systèmes aromatiques, certains auteurs ont proposé un critère énergétique ; d'autres ont invoqué des propriétés structurales, d'autres enfin des propriétés magnétiques, mises en évidence par la RMN, à savoir l'existence de courants de cycles de part et d'autre de ces anneaux.

Deux équipes toulousaines – l'une de chimistes théoriciens, l'autre de chimistes spécialistes des molécules conjuguées – et un théoricien anglais ont récemment progressé dans la compréhension du rôle de l'énergie cyclique dans la stabilisation de l'édifice aromatique. Pour cela, ils ont développé un nouveau modèle permettant de calculer la part de l'énergie électronique du système provenant véritablement de la circulation des électrons π autour du cycle conjugué, cette part cyclique n'étant qu'une faible partie de l'énergie électronique totale.

Les chercheurs ont proposé un nouveau modèle où le cycle est décrit comme un anneau $A \circ B$ construit à partir de deux fragments A et B, connectés par deux liaisons, $A \frown B$ et $A \smile B$. Le cycle est abordé à partir d'une double coupure. L'énergie de délocalisation des électrons π entre A et B est alors décomposée en trois contributions :

- (i) une contribution de la délocalisation électronique par le pont supérieur $A \frown B$ avec aller-retour des électrons entre A et B,
- (ii) une contribution analogue par le pont inférieur $A \smile B$,
- (iii) une contribution purement cyclique E_{cyc} où les électrons de A passent vers B par l'un des ponts et reviennent sur A par l'autre pont (et réciproquement).

En appliquant cette description à une trentaine de composés aromatiques, non aromatiques ou antiaromatiques, les auteurs ont montré que l'introduction de cette double coupure conduit à des valeurs cohérentes et faciles à calculer de la part cyclique de l'énergie. Leurs résultats montrent également que cet effet cyclique n'exige pas l'égalité des liaisons C-C, contrairement à

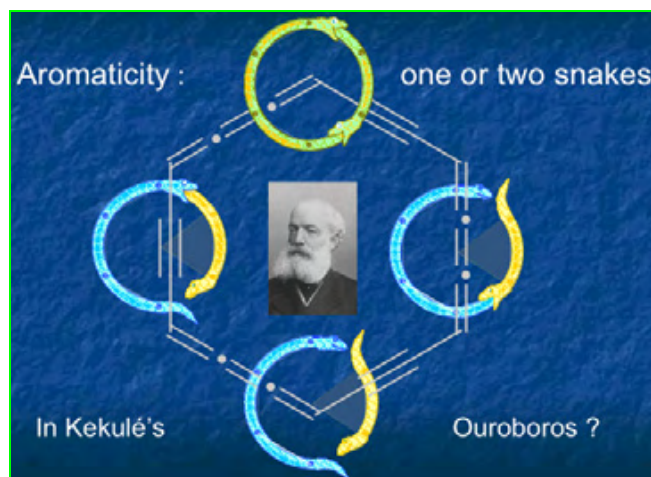


Illustration réalisée par Rémi Chauvin pour illustrer la couverture du *New Journal of Chemistry* paru en novembre dernier (2007, 31, p. 1918-1927, DOI : 10.1039/b710550a), reproduite avec l'aimable autorisation de Jean-Paul Malrieu, Christine Lepetit, Mickaël Gicquel, Jean-Louis Heully, Patrick W. Fowler, Rémi Chauvin et The Royal Society of Chemistry.

ce que l'on croit trop souvent. De plus, ce modèle donne de bien meilleurs résultats que celui proposé antérieurement par Breslow, qui ne faisait intervenir qu'une seule coupure du cycle et qui surestimait l'énergie cyclique réelle.

Sur un mode imagé, le modèle de Breslow était la transcription de l'Ouroboros de Kekulé, tandis que ce nouveau modèle, faisant intervenir une *double coupure*, suggère une vision de l'Ouroboros sous la forme de *deux serpents* mordant chacun la queue de l'autre.

Cette nouvelle approche, qui permet de mieux comprendre le rôle de l'énergie cyclique dans la stabilisation des systèmes aromatiques est importante car de nombreux matériaux du futur (fullerènes, nanotubes de carbone, feuillets de graphites...) ou des matériaux futuristes (comme les carbo-benzènes en filigrane sur la *figure*) présentent des cycles aromatiques.

Christophe Cartier dit Moulin et Martine Hasler
Département de chimie du CNRS, Communication

- (1) Contacts chercheurs : Jean-Paul Malrieu, Laboratoire de chimie et physique quantique, Toulouse (UMR 5626), malrieu@irsamc.ups-tlse.fr
Christine Lepetit, Laboratoire de chimie de coordination, Toulouse (UPR 8241), christine.lepetit@lcc-toulouse.fr
- (2) Malrieu J.-P., Lepetit C., Gicquel M., Heully J.-L., Fowler P.W., Chauvin R., *New J. Chem.*, 2007, 31(11), p. 1918.
- (3) Un hydrocarbure est dit aromatique quand il satisfait les conditions suivantes : 1) présence d'un composé cyclique avec des liaisons π conjuguées ; 2) chaque atome du cycle comporte une orbitale p perpendiculaire au plan de la molécule ; 3) les orbitales p se recouvrent, le cycle étant plan ; 4) la délocalisation des électrons π entraîne une diminution de l'énergie. Si les trois premiers critères sont satisfaits mais que la délocalisation entraîne une augmentation de l'énergie, l'hydrocarbure est dit antiaromatique.

Chimie des aliments et du goût : une nouvelle rubrique de *L'Actualité Chimique*

On le dit souvent : les Français deviennent, particulièrement, susceptibles lorsque l'on touche à ce qu'ils ont dans leur assiette. D'abord en ce qui concerne la qualité sanitaire de ce qu'ils mangent : quelle diligence des professionnels, voire des politiques, s'impose pour éviter que tel ou tel risque, tel soupçon de *Listeria*, telle trace difficilement détectable de dioxine, tel becquerel, ne provoque une révolution ! Mais en France, cette susceptibilité se tourne en curiosité gourmande – ô combien ! – car en pensant « assiette », on pense vite « gastronomie ».

Notre mission, à *L'Actualité Chimique*, est de promouvoir la science et particulièrement les sciences chimiques. Nous voici donc en présence d'une situation idéale : pénétrer les intelligences de nos lecteurs par le biais de la gastronomie et plus généralement de l'alimentation, puisque nous sommes tous si désireux d'en savoir plus sur ces thèmes, mais en profiter pour leur faire connaître la puissance (et les beautés) de la chimie – et satisfaire en plus leur curiosité scientifique.

Une seule condition pour réussir cette entreprise : confier la mission à un médiateur de talent. Nous avons le grand plaisir d'entraîner dans cette aventure Hervé This, directeur de l'équipe INRA de gastronomie moléculaire et animateur du groupe français Chimie des aliments et du goût de la Société Française de Chimie. Son enthousiasme et sa compétence nous assurent qu'à l'écoute à la fois des lecteurs et des chercheurs actifs dans le domaine, il animera cette nouvelle rubrique, « **Chimie des aliments et du goût** », et saura en faire l'un des points forts de la revue, l'un de ceux que les lecteurs cherchent aussitôt en ouvrant la dernière parution.

Paul Rigny

La chimie des aliments et du goût

Hervé This

Un constat terrible

Il y a quelques années, un constat terrible avait été fait lors de la recension du *Who's who in Food Chemistry* publié par Springer : alors que les Allemands, Anglais, Espagnols, Italiens... se comptaient, pour chaque pays, par centaines ou milliers, dans ce livre, les Français étaient moins d'une trentaine [1] ! Ce fut le départ de la construction du groupe français « Chimie des aliments et du goût », qui vise à constituer une communauté active.

Depuis, les informations venues de l'Europe (EuCheMS) ont été transmises à tous ceux qui se sont inscrits dans ce groupe, et un moment fort de l'activité du groupe a été le congrès européen Euro Food Chem XIV, organisé à Paris fin août 2007, à la demande de la Food Chemistry Division de l'EuCheMS. Les membres de la SFC en étaient informés par l'annonce faite dans *L'Actualité Chimique* [2], tandis que les membres du groupe l'étaient par courriel⁽¹⁾.

Une communauté nécessaire

Évidemment, on ne manquera pas de se demander pourquoi les Français étaient si peu nombreux à se déclarer spécialistes de « food chemistry ». Dans un précédent numéro de *L'Actualité Chimique*, le rédacteur en chef posait la question – lancinante ! – dans son éditorial, mais des décennies de réflexion au sein de la SFC n'ont pas trouvé la solution.

Plus modestement, j'ai enquêté à propos de la « chimie des aliments », notamment auprès des très nombreux collègues de l'INRA, et j'ai obtenu des réponses surprenantes ; par exemple : « *je suis agronome de formation, pas chimiste* », ou encore : « *je suis biochimiste, pas chimiste* », ou « *je fais de la physico-chimie*. »

Oui, mais à ce compte, qui fait vraiment de la « chimie » ? Braconnot ne faisait-il pas œuvre de chimiste quand il découvrit la pectine ? Et Liebig, quand il analysait la viande ? Et Pasteur, qui aurait vraiment mérité de se dire biochimiste ? Et... arrêtons de dresser d'inutiles et néfastes barrières disciplinaires qui, au fond, s'apparentent à celles que les États

dressent entre les peuples : ne sont-elles pas là pour assurer une forme de protectionnisme, surtout en temps de crédits de recherche limités ? Ce qui compte avant tout, n'est-ce pas la connaissance ? À ce titre, la chimie supramoléculaire est exemplaire, parce qu'elle rend floue la différence entre la chimie la plus organique et la biologie d'une part, et entre la chimie et la physique d'autre part : le grand écart, penserait-on, si l'on restait dans une vision disciplinaire de la science.

Pour en revenir à la « chimie des aliments et du goût » – terminologie qui a été choisie pour éviter celle de « chimie des aliments » –, ne pourrait-on pas proposer un plus grand œcuménisme en admettant dans notre communauté tous ceux qui se préoccupent de phénomènes (c'est cela, la science, a dit notre grand « patron » Antoine Laurent de Lavoisier) relatifs aux aliments en ayant en vue les transformations moléculaires ? On ne combattrait pas, ainsi, la faible tendance associative de nos concitoyens, mais au moins, pourrions-nous disposer de compétences plus larges.

Arrêtons-nous sur la terminologie un instant : pourquoi pas seulement « chimie des aliments » ? La question avait été longuement débattue avec Jean-Marie Lehn, qui restait choqué que l'on dise en anglais « *let's grab food* », au lieu de « *allons déguster un met délicieux* » (je caricature à dessein).

Pour poser la question, il n'est pas inutile de nous demander ce que nous mangeons. Certainement pas des nutriments ! Ce fut une grave erreur de Marcellin Berthelot que de le croire, négligeant le fait que nous sommes des êtres forgés par des millions d'années d'évolution biologique, laquelle nous a dotés d'un appareil sensoriel (afin de détecter les ingrédients comestibles, d'éviter les aliments dangereux, toxiques ou contaminés, etc.). De ce fait, les aliments sont sélectionnés non pas sur la base d'une table... de composition (sans jeu de mot), mais sur celle d'une stimulation des récepteurs sensoriels. Ils le sont aussi sur la base d'une culture alimentaire : peut-on expliquer autrement que le même munster, qui plaît tant aux Alsaciens, rebute des Asiatiques qui, de leur côté, se délectent de ce fruit « puant » que l'on nomme le durian ? En tout cas, la clé d'une rationalité alimentaire ne se trouve pas dans les molécules constitutives.



D'autre part, le mot « aliment » est très insuffisant, parce qu'il y a tout le travail de la cuisine entre la carotte dans le champ et les carottes râpées sur la table... pour prendre un exemple sans traitement thermique ! Si l'on ajoute la composante culinaire, l'écart est encore plus grand.

De ce fait, on ne doit sans doute pas mettre dans le même panier les ingrédients et les mets ; c'est une simplification dommageable intellectuellement (la science ne vise-t-elle pas, notamment, à donner un éclairage sur le monde, en « distinguant » ce qui doit être distingué, et en « rapprochant » ce qui doit l'être ?) que de confondre les ingrédients et les préparations culinaires (j'évite donc, ici, la terminologie « préparations alimentaires », que je récusé pour les raisons données plus haut). Bref, je propose de distinguer, parmi toutes les études de chimie qui s'intéressent à ce que nous mangeons : celles qui sont consacrées aux ingrédients alimentaires, celles qui sont consacrées aux transformations culinaires, celles qui sont consacrées aux procédés de transformation industrielle (souvent bien différents des transformations culinaires), et enfin celles qui sont consacrées aux interactions des mets et des récepteurs sensoriels. Et voilà pourquoi nous sommes arrivés à « chimie des aliments et du goût ».

Il y aurait une autre distinction à faire, entre science et technologie, pour notre groupe comme pour la SFC, mais c'est une autre discussion : la science produit des connaissances nouvelles, en cherchant les mécanismes des phénomènes, alors que la technologie se charge de trouver des applications de ces connaissances. On rappelle que les « sciences appliquées » n'existent pas, comme l'a si bien dit (et répété jusqu'à l'exaspération) Pasteur toute son existence : « *Non, mille fois non, il n'existe pas une catégorie de sciences auxquelles on puisse donner le nom de sciences appliquées. Il y a la science et les applications de la science, liées entre elles comme le fruit à l'arbre qui l'a porté* » [3]. Mais c'est là une autre question.

Quelle communication pour notre groupe ?

Comment faire vivre notre groupe Chimie des aliments et du goût ? Il y a mille façons, mais notamment, il y a cette invitation du rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*. Une aubaine, qui me fait rougir de honte : lors de ma thèse intitulée « La gastronomie moléculaire et physique », qui visait (à la demande de l'Académie des sciences) à établir la nouvelle discipline qu'était la « gastronomie moléculaire », j'avais affiché les cinq objectifs suivants : (1) explorer les recettes ; (2) recueillir et tester les dictons culinaires ; (3) inventer des

mets nouveaux en se fondant sur les objectifs (1) et (2) ; (4) introduire en cuisine de nouveaux ustensiles, ingrédients, méthodes ; et (5) utiliser l'attrait du public pour montrer que la science est une activité merveilleuse.

Il n'y a rien à regretter, et les cinq objectifs restent honorables... mais comment ne pas avoir vu que les objectifs (3) et (4) sont de nature technologique... ? Ce qui était un comble, alors que l'on voulait créer une nouvelle discipline scientifique ! Et que l'objectif (5) n'a rien à voir avec la science : il s'agit de communication, sur fond d'idéalisme politique.

Qu'importe, surtout en ce moment : alors que les jeunes dédaignent les carrières scientifiques, l'effort de communication doit être intensifié (en le séparant de l'activité scientifique proprement dite). Et si l'on n'attrape pas des mouches avec du vinaigre, il est également vrai que des matières intellectuelles, fussent-elles les plus belles, méritent d'être rendues appétissantes, comestibles et digestes ! Je pense à la communication au grand public, mais aussi aux étudiants... et pourquoi pas à nos collègues ? C'était cela, notamment, l'idée de Paul Rigny : faire état de travaux scientifiquement rigoureux, sous une forme attrayante.

Notre rédacteur en chef me décerne le titre de « médiateur de talent »... Je le remercie, évidemment pour le « de talent », mais j'hésite à accepter le « médiateur » : ne sommes-nous pas tous des médiateurs ? Lors des conférences (je pense ici aux conférences scientifiques) que nous faisons, pendant les séminaires scientifiques, quand nous écrivons des articles scientifiques, ne sommes-nous pas sans cesse en train de communiquer, d'expliquer ce que nous faisons ? D'ailleurs, je me déssole souvent que, même dans ces cadres scientifiques, nous ne puissions qu'excessivement rarement montrer ce qui fait la beauté de la science : le détail de calcul, la belle équation différentielle rencontrée au coin d'une expérience... Oui, nous faisons bien souvent de la médiation... et nous pourrions même penser, si nous suivons Lavoisier, que la science et la communication se confondent : « *L'impossibilité d'isoler la nomenclature de la science, et la science de la nomenclature, tient à ce que toute science physique est nécessairement fondée sur trois choses : la série des faits qui constituent la science, les idées qui les rappellent, les mots qui les expriment [...]. Comme ce sont les mots qui conservent les idées, et qui les transmettent, il en résulte qu'on ne peut perfectionner les langues sans perfectionner la science, ni la science sans le langage.* » Oui, selon Lavoisier, la science est bonne quand les mots pour le dire sont bons... et c'est à ce titre, et seulement à celui-ci, que j'accepte avec reconnaissance les éloges de Paul Rigny.

Appel à communication

Nous voici donc arrivés au projet proprement dit, pour cette nouvelle rubrique : montrer de la chimie moderne, au sens large du mot « chimie », à propos d'« aliments » et de goût, dans une acception large des termes, sous une forme appétissante, comestible et digeste. Naturellement, à la demande de la rédaction, je me laisserai aller à m'enthousiasmer pour les confitures, les soufflés, les bouillons de carottes, la couleur verte des haricots verts, la béarnaise, le poulet rôti... puisque ce sont les thèmes scientifiques que nous étudions dans l'équipe INRA de gastronomie moléculaire. Comme dans le texte qui suit, je m'efforcerai de toujours terminer par une question simple, en vue d'encourager le dialogue : dans une vie antérieure, j'ai rêvé (activement !) que la revue *Pour la Science* devienne un centre actif d'échanges scientifiques, un peu comme le faisait le Père Mersenne,

lequel mettait en relation Descartes, Pascal, Fermat et de nombreux mathématiciens de ce siècle ; ici, j'espère que cette nouvelle rubrique contribuera à forger une nécessaire communauté.

Rubrique, et non chronique ! Je serais ravi que des collègues viennent me prendre la plume pour présenter leurs propres études, faire état de leurs passions dans ce domaine merveilleux qu'est la « chimie des aliments et du goût ». Vive la chimie !

Note et références

- (1) L'inscription à ce groupe est libre : il suffit d'envoyer un courriel à Hervé This en indiquant coordonnées et thèmes de recherche.
- [1] This H., *L'Act. Chim.*, fév. 2003, p. 59.
- [2] *L'Act. Chim.*, mars 2007, 306, p. 64.
- [3] Pasteur L., Pourquoi la France n'a pas trouvé d'homme supérieur au moment du péril : article publié dans a) le *Salut public*, Lyon, mars 1871, et b) la *Revue Scientifique*, Œuvres complètes, tome 7, 22 juillet 1872, 2^e série.

Histoire d'une pièce d'argent

Hervé This

Le cuivre n'est pas inutile pour faire les confitures... mais n'est-il pas toxique ?



Photo : S. Bléneau Serdel.

À l'invitation du rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*, ce texte inaugure donc une série qui montrera les beautés de la chimie dans notre alimentation.

Alimentation ? Nous ne sommes pas encore lancés que le mot « alimentation » doit nous arrêter, tout comme nous arrêterait le mot *food* en anglais. C'est parce que ces mots conviennent mal que le groupe Chimie des aliments et du goût a été créé sous ce nom, sous l'égide de la Société Française de Chimie : la chimie (je parle ici de la science expérimentale qui porte ce nom, pas des applications de celle-ci) trouve trois fois sa place, d'une part entre le commerçant qui nous procure les produits végétaux et animaux, et notre organisme d'autre part.

La première fois, c'est dans la connaissance des produits qui, vus du côté de la cuisine, seront plutôt des ingrédients (du latin *ingredi*, « entrer dans »). La deuxième fois, c'est lors de la transformation culinaire, qui produit des mets, des plats, plutôt que des aliments. La troisième fois, c'est dans le trajet qui mène de l'assiette à l'estomac. Pour chaque étude, la chimie s'associe à des sciences différentes : la première fois avec l'agronomie, la zoologie, la biologie ; la deuxième, avec la physique pour former la gastronomie moléculaire ; la troisième, avec la physiologie humaine (physiologie sensorielle, physiologie générale, toxicologie...).

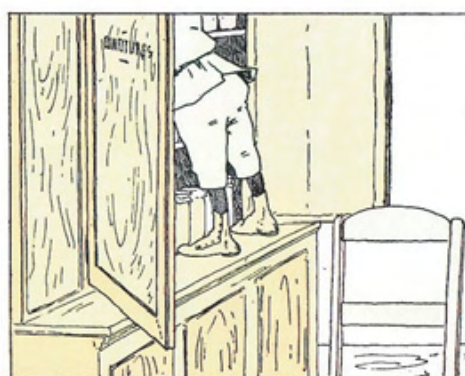
Tout cela est bien abstrait, et rien ne vaut l'exemple ; parlons donc de l'exemple des confitures. Merveilleuses confitures, sucrées, délices d'adultes, chapardages d'enfants !

La question posée par un collègue chimiste et ami est : « Une pièce d'argent posée au fond de la bassine en cuivre est-elle utile lors de la réalisation des confitures ? »

Du simple, avant le compliqué

Analysons la question au premier ordre. Nous admettons que les fruits sont des tissus végétaux, composés comme on le sait de cellules, lesquelles sont limitées par une membrane cellulaire faite de phospholipides, laquelle est renforcée par une paroi. Au premier ordre, l'intérieur des cellules est fait d'eau. D'eau qui a du goût (nous reviendrons un jour sur ce terme), mais d'eau. La paroi, elle, est un superbe assemblage, composé essentiellement de celluloses, d'hémicelluloses et de « pectines ».

Oui, la description est chimiquement très rudimentaire ; mais pourquoi entrer dans les détails quand ce n'est pas nécessaire ? À quoi bon savoir que la paroi est composée de trois parties, dont une est la lamelle moyenne, formation la plus externe de chaque cellule, donc commune à deux cellules contiguës, riche en substances pectiques, assurant la cohésion des cellules entre elles ? À quoi bon savoir que la



· Mais l'opération pour laquelle il se sentait vraiment né, c'était la soustraction qu'il exécutait avec un brio et une sûreté de mains tout à fait dignes d'éloges, dans l'armoire de madame sa mère qui avait parfois le mauvais goût d'en témoigner quelque mécontentement.

Illustration issue de l'ouvrage *L'idée fixe du Savant Cosinus* de S. Christophe et G. Colomb (Armand Colin, 1959).

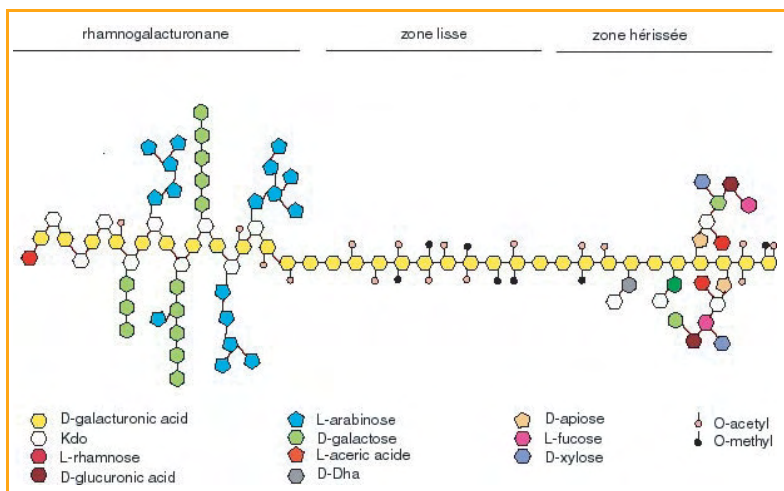


Figure 1.

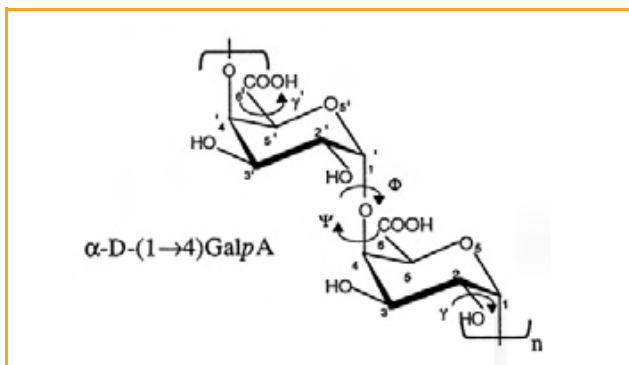


Figure 2 - La liaison entre deux résidus d'acide galacturonique.

paroi primaire, mince, souple, hydrophile, peu dense et de faible résistance mécanique, élaborée par les jeunes cellules en croissance, est principalement composée d'un réseau lâche de fibres cellulosiques et d'hémicelluloses, enchâssées dans une matrice amorphe d'autres polysides ? Ou encore que la paroi secondaire, épaisse, compacte, rigide et très résistante, mécaniquement inextensible, est construite par dépôt de cellulose en couches orientées, avec de la lignine incrustée ?

Bien sûr, il y a le plaisir de la connaissance, et cette envie rentrée d'encyclopédisme qui est en nous tous, mais il faut aussi considérer qu'entrer dans de telles considérations nous éloigne de notre sujet : la confiture ! La question du cheminement, qui opposait Descartes et Montaigne (la « méthode », c'est le chemin, droit pour Descartes, musardant pour Montaigne), reste évidemment d'actualité, et j'ai beau aimer beaucoup la méthode des *Essais*, il me faut quand même admettre que les informations précédentes sur la constitution des végétaux sont ici inutiles, voire gênantes.

Il s'agit surtout de savoir extraire les composés « pectiques », de faire prendre les confitures et de leur donner une composition qui assure la conservation des gels formés. Pectine : le mot a été lâché plusieurs fois, parce que c'est la clé de la compréhension du phénomène, due au chimiste français Henri Braconnot (Commercy, 29 mai 1780-Nancy, 15 janvier 1855) qui découvrit en 1825 la molécule qui fait prendre les confitures.

Cette fois, l'information est pertinente : ni les hémicelluloses, ni les celluloses ne répondent à la question de

la confiture, et seules les pectines sont en cause. Comment font-elles prendre la confiture ? Il faut la connaissance de la constitution chimique de la molécule pour répondre à la question.

Les pectines

Les pectines sont présentes dans les végétaux à des teneurs qui atteignent une dizaine de grammes par kilogramme de tissu frais. Ce sont des hétéropolysides à teneur élevée (30-35 %) en résidus d'acide α -D-galacturonique. Plus précisément, les molécules de pectines sont une succession de zones dites lisses et de zones dites hérissées.

Les zones lisses (ou chaîne principale non ramifiée) sont constituées d'homogalacturonanes ou de rhamnogalacturonanes (figure 1). Les homogalacturonanes sont des enchaînements linéaires de résidus d'acide D-galacturonique (acide 3,4,5,6-tétrahydroxy-tétrahydro-pyran-2-carboxylique), liés en α -(1→4) en conformation 4C_1 . Les liaisons entre les résidus d'acide galacturonique sont axiale-axiales (figure 2), ce qui conduit à donner aux molécules d'homogalacturonanes une conformation hélicoïdale droite, avec un pas de deux ou trois monomères par tour.

Tous les 80 à 100 résidus, la chaîne homogalacturonique est interrompue par des unités L-rhamnopyranose (6-méthyl-tétrahydro-pyran-2,3,4,5-tétraol), formant des chaînes rhamnogalacturoniques. Ces chaînes seraient constituées de répétitions du motif dimère $[-\rightarrow 4]-\alpha$ -D-GalA-(1→2)- α -L-Rha-(1→). Selon l'origine de la pectine, la proportion de rhamnose substitué est variable : 10 à 50 % pour les pectines de carotte, 60 % pour celles de betterave.

D'autre part, les zones dites hérissées sont riches en rhamnogalacturonanes où sont greffées des chaînes latérales composées d'oses neutres (principalement d'arabinose et de galactose) qui s'organisent de façon complexe, avec des degrés de polymérisation et de ramification pouvant être importants (figure 1).

Attardons-nous sur les résidus d'acide galacturonique, qui peuvent être estérifiés par du méthanol : le degré de méthylation (DM) est le nombre de groupes estérifiés pour cent résidus d'acide galacturonique. Précision chimique inutile, encore ? Non, car la gélification de solutions de pectines dépend de leur DM. Nous verrons plus loin que ceux qui voudront utiliser des pectines commerciales pour confectionner des confitures devront ainsi bien distinguer les pectines « hautement méthoxylées » (pectine HM), de DM supérieur à 50 %, des pectines de DM inférieur à 50 %, faiblement méthoxylées (pectine LM), et des acides pectiques ou pectates, quand le DM est inférieur à 5 %.

Autre précision importante pour comprendre la prise des confitures : certaines pectines contiennent une quantité notable d'acide acétique. Les groupes hydroxyle secondaires des résidus d'acide galacturonique peuvent être estérifiés par de

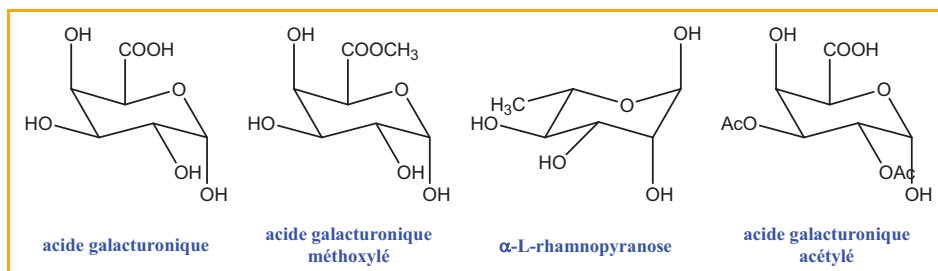


Figure 3.

l'acide acétique en O-2 ou en O-3. On définit de même un degré d'acétylation (DA) comme la proportion de résidus d'acide galacturonique acétylés pour 100 résidus. Les DA sont généralement faibles : de l'ordre de 7 à 13 % pour la carotte, avec une valeur élevée de 30 % dans la betterave.

Enfin : la prise

Comment les confitures prennent-elles (dans les bons cas) ? Les informations précédentes nous le disent. D'abord, les résidus d'acide galacturonique sont soit sous la forme protonée, neutre, en milieu acide, soit sous une forme carboxylate, négativement chargée, quand le pH est supérieur. Puisque la gélification nécessite l'association de pectines, on comprend que la neutralisation des groupes carboxylate soit utile : d'où l'usage culinaire, empiriquement sain (pour une fois !), qui veut que l'on ajoute du jus de citron dans les confitures afin de les faire prendre. À ce propos, notons que les chimistes habitués aux pH-mètres et autres indicateurs ne devraient pas se fier à leur bouche pour estimer le pH des fruits : le même vinaigre, de pH égal à 2 ou 3, imbuvable, devient parfaitement agréable quand on lui ajoute une forte quantité de sucre ; l'acidité perçue en bouche n'est pas proportionnelle à l'acidité mesurée par le pH.

D'autre part, notons que la gélification dépend du degré de méthylation : les gels de pectines hautement méthoxylés se forment par empilement des groupes méthoxyle, à la faveur des interactions hydrophobe et des liaisons hydrogène, tandis que les gels de pectines à faible DM s'établissent en présence de cations divalents ou polyvalents, qui forment des ponts entre les parties négativement chargées des molécules (plus précisément, les cations divalents forment des ponts entre groupes acide carboxylique de résidus d'acide galacturonique situés sur des parties séparées des molécules).

D'où l'usage de bassines en cuivre : cet usage est justifié chimiquement... mais malsain : que de ravages a fait le vert-de-gris, avant que ne s'impose l'acier inoxydable en cuisine !

À ce propos, il serait souhaitable que nos concitoyens les plus effrayés par la chimie aient connaissance des pratiques culinaires anciennes : dans le temps, les pots en terre (qui se brisaient) ont été avantageusement remplacés par le fer... mais ce dernier rouillait. D'où l'usage du cuivre... qui se vert-de-grisait. D'où l'étamage... qui ne tenait pas à la chaleur et qu'il fallait renouveler. Enfin l'acier inoxydable vint... et la cuisine devint plus facile, grâce aux progrès de la chimie – en l'occurrence de la métallurgie.

Pourquoi le cuivre est-il alors resté en usage dans les confitures ? Parce que ses ions divalents font merveille, comme le montre la merveilleuse expérience suivante : chauffons une pomme avec du sucre et de l'eau jusqu'à l'ébullition, puis divisons le mélange en deux parties égales, que l'on répartit dans deux bécchers. Dans l'un des bécchers, ajoutons du sulfate de cuivre, et laissons l'autre préparation nature. Puis chauffons un peu, laissons refroidir, et observons : alors que la préparation nature reste liquide, l'autre, verte (et toxique) est dure et prise ! Oui, décidément, la connaissance de la chimie éclaire bien des mystères culinaires.

Progressons : comment nous débarrasser de ces ions cuivre toxiques ? Remplaçons-les par des ions calcium, puisque ceux-ci sont réputés « bons pour nos os ». Comment ? Le chimiste qui sait où s'approvisionner n'aura pas de difficultés à répondre à la question, mais à la maison ? Je propose d'attaquer une coquille d'œuf par du jus de citron ou du vinaigre : lorsque l'effervescence cesse, la solution est chargée d'ions calcium.

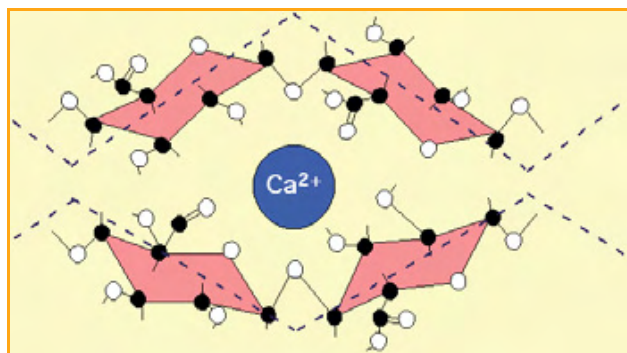


Figure 4 - Dans les modèles « boîte à œufs », du calcium divalent peut se lier à neuf atomes électronégatifs et assurer ainsi la liaison entre deux chaînes de pectine.

Et la pièce d'argent, dans toute cette histoire ? Je vous laisse deviner la réponse, en fournissant toutefois deux potentiels chimiques standard : celui du couple Cu^{2+}/Cu , égal à +0,34 V, et celui du couple Ag^+/Ag , égal à 0,80 V.

Bibliographie

- McNeil M., Darvill A.G., Fry S.C., Albersheim P., Structure of plants cell walls of plants, *Annual Review of Biochemistry*, **1984**, 53, p. 625.
- Roland J.C., Visualisation des polysaccharides au niveau structural, *Les polymères végétaux*, B. Monties et coll. (eds), Paris, **1980**, p. 30.
- Raven P., Evert R., Eichhorn S., *Biology of Plants*, W.H. Freedman and Co, New York, 7^eed., **2005**.
- Massiot P., Thibault J.-F., Rouau X., Les pectines et les fibres de carotte, *Cahier scientifique et technique*, **1989**, IAA septembre, p. 727.
- Aspinall G.O., Chemistry of cell-wall polysaccharides, *The Biochemistry of Plants*, J. Preiss (ed.), Academic Press, New York, **1980**, p. 457.
- Voragen A.G.J., Pilnik W., Thibault J.F., Axelos M.A.V., Renard C., Pectins, *Food polysaccharides and their applications*, A. Stephen (ed.), Marcel Dekker, New York, **1995**, p. 287.
- Braccini I., Grasso R., Pérez S., Conformational and configurational features of acidic polysaccharides and their interactions with calcium ions: a molecular modeling investigation, *Carbohydrate research*, **1999**, 317, p. 119.
- Pérez S., Mazeau K., Hervé du Penhoat C., The three-dimensional structures of the pectic polysaccharides, *Plant Physiol. Biochem.*, **2000**, 38, p. 37.
- Renard C., Crépeau M.J., Thibault J.F., Structure of repeating units in the rhamnogalacturonic backbone of apple, beet and citrus pectins, *Carbohydrate Research*, **1995**, 275, p. 155.
- Jarvis M.C., Structure and properties of pectin gels in plant walls, *Plant Cell Wall Environment*, **1984**, 7, p. 153.
- Ralet M.-C., Crépeau M.-J., Buchholt H.-C., Thibault J.-F., Polyelectrolyte behaviour and calcium binding properties of sugar beet pectins differing in their degrees of methylation and acetylation, *Biochemical Engineering Journal*, **2003**, 16, p. 191.
- BeMiller J.N., An introduction to pectins: structure and properties, *Chemistry and Function of Pectins*, M.L. Fishman, J.J. Jen (eds), American Chemical Society, Washington, **1986**, p. 2.
- Powell D.A., Morris E.R., Gidley M.J., Rees D.A., Conformations and interactions of pectins. II. Influence of residue sequence on chain association in calcium pectate gels, *J. of Molecular Biology*, **1982**, 155, p. 517.
- Walkinshaw M.D., Arnott S., Conformations and interactions of pectins. II. Models for junction zones in pectinic acid and calcium pectate gels, *J. of Molecular Biology*, **1981**, 153, p. 1075.



Photo : L. Monier

Hervé This

est physico-chimiste dans l'équipe INRA de gastronomie moléculaire* et directeur scientifique de la Fondation « Science et culture alimentaire » de l'Académie des sciences.

* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 214, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris.
Courriel : herve.this@paris.inra.fr
www.inra.fr/la_sciences_et_vous/apprendre_experimenter/gastronomie_moleculaire
www.inra.fr/fondation_sciences_culture_alimentaire

Dix milliards de tonnes par an de béton

De la chimie à l'ouvrage

Philippe Pichat

Résumé Le béton peut être considéré comme un produit chimique composite. Employé dans l'habitat et nombre d'infrastructures, ce matériau participe largement au développement urbain rapide. Pour répondre aux constantes demandes des utilisateurs, la chimie et le génie des procédés contribuent à l'amélioration de ses caractéristiques finales et à la diminution de ses contraintes de fabrication et d'utilisation.

Mots-clés Béton, ciment, chaux, agrégat, adjuvant, chimie, génie des procédés, innovation.

Abstract **Ten billions of tons of concrete every year**
Concrete is a composite material enabling the construction of buildings and infrastructure ever more essential to a rapidly urbanizing world. Chemistry and chemical engineering have greatly improved the final characteristics of concrete, reducing the limitations on its use in construction, despite builders' constantly escalating requirements.

Keywords Concrete, cement, lime, aggregate, admixture, chemistry, chemical engineering, innovation.



Du béton performant... pendant plus de deux mille ans ! (photo : P. Pichat).

Le béton est un matériau synthétique constitué d'agréments (sable, cailloux) réunis entre eux au moyen d'un liant [1-2]. Il est moins connu que les sciences et techniques chimiques qui ont eu, ont, et auront sans doute un rôle essentiel pour expliquer ses propriétés et pour les faire évoluer. C'est la raison de cet article.

Notre vie quotidienne bénéficie d'ouvrages en béton aux fonctions variées : habitat individuel et collectif ; production, stockage et distribution de biens y compris l'énergie ; transport (routes, ponts, tunnels, parkings, chemins de fer, canaux, ports) ; soins médicaux ; enseignement, formation et recherche ; loisirs, sports ; administration publique.

Ces ouvrages font largement appel au béton, compte tenu des propriétés qu'il offre : plasticité initiale permettant de construire des ouvrages de formes adaptées aux besoins ; résistances mécaniques élevées ; isolation thermique, phonique, tenue au feu ; imperméabilité à l'eau ; durabilité.

Une caractéristique remarquable du béton est la flexibilité – non seulement technique, mais aussi économique – avec laquelle il est capable de remplir ces fonctions d'usage. En d'autres termes, le béton offre des rapports performances/coûts adaptables aux besoins.

Historique

À l'époque romaine, la vie quotidienne bénéficiait déjà d'ouvrages en béton dont la pérennité n'est plus à prouver ; c'est ainsi que dans le département du Gard, à Sommières, la RN 110 utilise un pont romain qui a environ deux mille ans ! Le béton romain était fabriqué avec de la chaux éteinte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) mélangée à un pulvérulent siliceux (SiO_2) (cendres volantes issues d'un volcan...) et de l'eau. Suite aux invasions barbares des III^e et IV^e siècles et à la désagrégation de l'Empire romain, ce savoir-faire fut ensuite perdu pendant de nombreuses générations.

L'utilisation de houille début XIX^e permit de porter à 1 450 °C un mélange spécifique de calcaire et d'argile (aluminosilicate) que l'on trouvait en particulier à Portland (Angleterre) et d'obtenir un silicate tricalcique, $(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$, le principal constituant du ciment « Portland ». Son emploi est plus souple que celui du ciment romain et c'est avec lui que sont fabriqués actuellement la majorité des bétons, d'autant plus que la résistance à la flexion peut-être améliorée par des armatures en acier. Le succès du béton doit aussi beaucoup à d'autres produits issus des sciences et techniques chimiques : les « adjuvants », des réactifs chimiques qui à faible dose améliorent sensiblement les caractéristiques du béton.

Enjeux économiques et principaux acteurs

Les utilisations du béton rappelées précédemment concernent les collectivités, les entreprises comme les

particuliers. Au total, environ dix milliards de tonnes de béton fabriquées à partir de deux milliards de tonnes de ciment Portland sont utilisées dans le monde par des entreprises internationales telles que Holcim, Cemex, Lafarge, Itali Ciment-Italia. Un béton peut contenir jusqu'à 30 % de ciment.

En 2006, en France, 43 millions de m³ de béton prêt à l'emploi ont été utilisés, ainsi que deux millions de tonnes de fer à béton pour les ouvrages d'art (~ 100 kg/m³) et 100 000 tonnes d'adjuvants (~ 0,2 kg/m³).

Le tableau suivant donne un aperçu du prix indicatif de ses différents composants :

Agrégats	Ciment Portland	Acier	Adjuvants	Béton prêt à l'emploi
7-30 €/t	100 €/t	500 €/t	800 €/t	80 €/m ³

Le béton : « comment ça marche ? »

Concepts

Il est coûteux au point de vue main d'œuvre de « monter » un mur avec des pierres qui doivent être préalablement choisies, préparées, voire taillées. Il est moins coûteux et plus rapide de couler un béton obtenu en mélangeant agrégats, ciment et eau en une pâte plastique restant déformable un certain temps. Cette propriété de plasticité permet de mettre en place cette pâte dans des moules où elle durcit progressivement et devient une roche synthétique proche des « poudingues » que l'on trouve dans la nature.

Les agrégats peuvent être :

- des « cailloux », lorsqu'ils ont des dimensions de l'ordre du cm ;
- des sables, lorsqu'ils ont des dimensions de l'ordre du mm ;
- des « fillers », appelés plus communément fines, lorsqu'ils ont des dimensions de l'ordre du micron.

Ils sont généralement utilisés simultanément dans des proportions qui seront indiquées dans la suite du texte.

La fabrication d'un béton implique la maîtrise de réactions physico-chimiques qui ont lieu à l'échelle microscopique et macroscopique, c'est-à-dire à l'échelle de l'ouvrage.

Mécanismes et réactifs physico-chimiques

Deux types de liants sont principalement utilisés : le ciment romain, obtenu avec une chaux, et le ciment Portland.

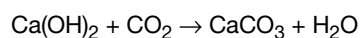
La chaux

• Chaux aériennes

La chaux dite « vive » est obtenue en chauffant un calcaire à une température de l'ordre de 900 °C. La réaction peut être représentée par l'équation :



La chaux durcit au contact du gaz carbonique contenu dans l'air, d'où son nom de « chaux aérienne ». Il y a reformation du carbonate de calcium à l'origine de la chaux :



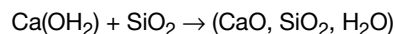
Ce liant présente un certain nombre d'inconvénients :

- il n'est pas facile d'hydrater complètement les particules de chaux vive CaO en Ca(OH)₂, contrairement à ce que l'on pourrait croire. Lorsqu'il n'en est pas ainsi, dans l'ouvrage monolithique, la chaux vive s'hydrate à retardement en

hydroxyde de calcium (CaO + H₂O → Ca(OH)₂) et augmente de volume, en causant une pression importante qui provoque des fissurations dans le béton ;

- la vitesse de durcissement sous l'influence du gaz carbonique de l'air est lente, particulièrement si la masse de béton est épaisse.

Ainsi qu'évoqué précédemment, les Romains, en ajoutant à de la chaux éteinte des cendres volantes siliceuses provenant de volcans, fabriquèrent un liant minéral hydraulique, capable de faire prise à l'abri de l'air et même sous l'eau. On peut représenter la réaction par l'équation :



Il y a formation de tobermorite (*figure 1*) que l'on trouve d'ailleurs aussi dans la nature, indice de stabilité.

La réaction est lente à des températures de l'ordre de 20 °C ; elle est par contre sensiblement plus rapide avec des températures de l'ordre de 30 °C que l'on trouve sur le bassin méditerranéen une partie de l'année. Un avantage considérable de ce liant est sa pérennité. Sur tout le territoire de l'ancien Empire romain, on trouve des ouvrages (ponts, aqueducs, réservoirs, égouts...) dans un état de conservation remarquable, y compris lorsqu'ils étaient en contact avec de l'eau, qu'elle soit non minéralisée, « minérale », salée, chaude, usée...

Au XX^e siècle, la production d'énergie thermique au moyen de charbon très finement broyé, et non plus en morceaux, a eu pour résultat de rendre disponibles des quantités considérables de cendres volantes, plus de 500 millions de t/an dans le monde. Ce sont de très fines particules ayant une composition similaire à celle d'une cendre volante de volcan. Le handicap du béton romain (faible vitesse de prise), obtenu en mélangeant des cendres volantes avec de la chaux, devient un avantage en technique routière : il permet de « reprendre » pendant quelques jours une chaussée mise en place sans endommager les propriétés du béton [3].

Le ciment Portland

Au début du XIX^e siècle, plus particulièrement en Angleterre, on trouvait du charbon de qualité, capable de fournir des températures beaucoup plus élevées que celles rencontrées auparavant avec du bois. En chauffant ainsi un mélange de

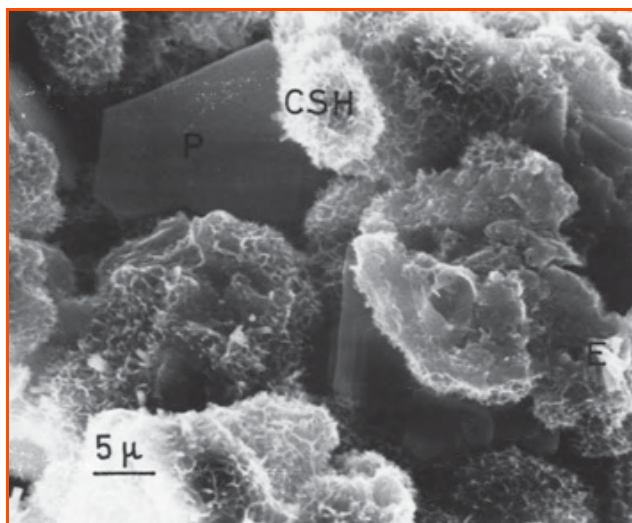
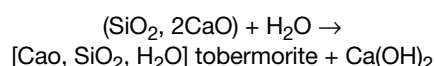
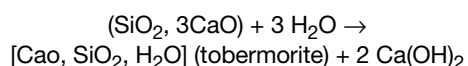
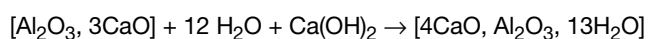


Figure 1 - Tobermorite (photo prise au microscope électronique à balayage).

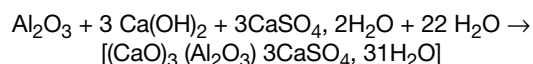
calcaire et d'argile (silice, alumine, oxyde de fer), on obtient, à environ 1 450 °C, des blocs de « clinker » (pierre artificielle) très différent du produit pulvérulent (la chaux) obtenu en calcinant le calcaire. La production de 1 kg de clinker nécessite environ 800 kcal et s'accompagne d'un rejet dans l'atmosphère d'environ 0,5 kg de CO₂. Il se forme du silicate tricalcique (CaO)₃ SiO₂ et, dans une plus faible proportion, du silicate bicalcique (CaO)₂ SiO₂, un aluminato-ferrite tétracalcique Al₂O₃, Fe₂O₃, 4CaO, un aluminato tricalcique Al₂O₃, (CaO)₃. En concassant, puis en broyant finement ce clinker, on dispose d'une colle capable de faire prise, à l'abri de l'air et même sous l'eau. Effectivement, au contact de l'eau, ces composés donnent naissance à des molécules hydratées selon les réactions suivantes :



La chaux provenant de l'hydratation des silicates de calcium permet d'hydrater l'aluminato tricalcique en aluminato tétracalcique. On peut représenter la réaction par l'équation :



Ce liant initial avait un gros inconvénient : la vitesse de prise était difficilement reproductible car trop sensible aux conditions de travail (température, agitation...). Elle était soit lente, soit quasi immédiate, et il était alors difficile de mettre en place le béton qui était partiellement durci. On trouva qu'en ajoutant environ 4 % de gypse (sulfate de calcium hydraté, CaSO₄, 2H₂O), la vitesse de prise se régula. On explique cette action par la formation d'un sulfo-aluminato de calcium (ettringite) autour des particules de clinker, ce qui tempère la vitesse de la réaction. À cette dose, le gypse est consommé en 15-18 heures. On peut représenter la réaction par l'équation :



On trouve d'ailleurs de l'ettringite dans la nature, indice de sa faible solubilité.

Topologies des réactions d'hydratation du ciment Portland et du ciment romain

Les réactions d'hydratation de ces deux ciments sont notablement différentes [4].

- Ciment Portland

Une particule de ciment Portland contient tous les éléments nécessaires pour produire des silicates hydratés, comme il a été vu précédemment. Les phénomènes d'hydratation se déroulent avec formation de pré-hydrates constituant une couche protectrice plus ou moins stable. Sa durée de vie est très variable : presque nulle par exemple en présence de chlorure de calcium, qui joue le rôle d'accélérateur, et longue avec les phosphates, borates, certaines matières organiques... qui jouent le rôle de retardateur.

Il en résulte une période dite « dormante » où apparemment rien ne se passe, mais qui permet la mise en place des mortiers et bétons.

La destruction de cette couche dormante peut provenir :
- d'une modification lente de sa texture (par polycondensation de la silice dans le cas de silicates tricalciques + molécules d'eau) ;
- d'une modification de son équilibre chimique avec la solu-

tion qui, elle, a évolué. C'est le cas de l'ettringite quand il n'y a plus de SO₄²⁻ en solution par suite de la formation de celle-ci. Dans les deux cas, la particule n'est plus enrobée par sa « couche protectrice » et sa réaction avec les molécules d'eau peut reprendre.

- Ciment romain

En présence de molécules d'eau, les réactions ont lieu entre des particules de nature chimique différente (silice, chaux) ; une particule seule ne peut pas donner le silicate de calcium hydraté. La silice ne contient pas de chaux, la chaux hydratée ne contient pas de silice ! En conséquence, au point de vue génie des procédés, un mélange très soigné est nécessaire et, toutes conditions égales par ailleurs, pendant une période plus longue qu'avec le ciment Portland. Il n'y a pas de « période dormante », mais les réactions sont si lentes que tout se passe lors des premières heures comme s'il n'y avait pas de réactions chimiques et, de ce fait, on a le temps de bien mettre en place le béton.

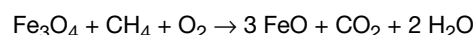
Par ailleurs, la relative simplicité du mélange initial et des réactions chimiques dont il est le siège évite la chaîne complexe d'interactions que l'on observe avec le ciment Portland. Cela pourrait être l'origine de la bonne pérennité du ciment romain.

Ces observations topologiques pourraient expliquer pourquoi le ciment Portland, contrairement au ciment romain, fait prise facilement, d'où son usage répandu auprès d'utilisateurs n'ayant pas reçu de formation technique poussée et non équipés pour effectuer des mesures. Une autre raison de son succès, par rapport au ciment romain, est une vitesse de prise plus élevée et moins sensible au froid.

Les agrégats

Le ciment Portland est essentiellement mélangé à des granulats, pour des raisons économiques (coût de l'ordre de 100 €/t, prix des granulats de l'ordre de 10 €/t), mais aussi pour des raisons techniques puisque les retraits et expansions, qui ont lieu pendant le durcissement du ciment seul, prohiberaient son utilisation à l'état pur pour de nombreux usages.

Le ciment Portland est généralement gris. Pour les applications où il est apparent, on peut lui préférer du ciment blanc, obtenu en réduisant le Fe₃O₄ présent dans le clinker par du méthane, et dont le prix est sensiblement plus élevé que celui du Portland. La réaction partielle peut se représenter par l'équation simplifiée :



L'hydratation du ciment Portland conduit à la formation, pendant des années, de chaux libre dont la solubilité n'est pas négligeable (1,85 g/L). Lorsqu'un béton est au contact d'eau renouvelée (pluie par exemple), la chaux se dissout et un certain affaiblissement du béton se produit, ce qui le distingue du béton romain qui, toutes conditions égales par ailleurs, ne relâche pas de chaux libre.

Cette caractéristique du ciment Portland représente par contre un avantage lorsque le béton est armé de barres et/ou de fibres d'acier. En effet, l'acier a tendance à « rouiller », à se corroder, en quadruplant de volume au contact de l'oxygène, de l'humidité et du gaz carbonique de l'air. Cette tendance est combattue pendant des années par la chaux libre libérée lors de l'hydratation du ciment Portland, à condition que l'épaisseur et la compacité du béton soient telles que le gaz carbonique de l'air ait des difficultés à pénétrer le béton et à neutraliser la chaux. Mais à la longue, l'armature en acier peut finir par être corrodée et perdre ainsi ses qualités mécaniques [5]. La chaux libérée par l'hydratation du ciment

Portland peut être en partie fixée en tobermorite par l'addition des cendres volantes de charbon, ce qui a pour résultat d'améliorer les performances mécaniques du béton.

Au point de vue propriétés physiques, les agrégats (granulats) doivent résister à l'écrasement et à l'usure par frottement lors de la confection du béton par mélange. Ils doivent présenter par ailleurs une faible porosité.

Pour ces raisons, les granulats proviennent dans la mesure du possible de roches dures compactes et saines, siliceuses, gréseuses, calcaires. Ces roches ne doivent pas contenir de calcaires tendres, de feldspaths, de schistes, d'argile source d'alumine, de sulfate de fer (pyrite), de gypse... qui, à retardement, peuvent former dans un milieu solidifié des composés expansifs du type ettringite. Ces derniers, rappelons-le, créent des pressions considérables dans la structure durcie. Les agrégats ne doivent pas contenir des substances telles que matières organiques, phosphates, borates... susceptibles de perturber (retarder...) la formation des silicates et des aluminates.

Dans de nombreux ouvrages sur le béton, on lit que les agrégats doivent être inertes. La réalité est plus complexe.

Autour des agrégats, on observe une zone de pâte hydratée spécifique : « l'auréole de transition » (figure 2). Il est souhaitable que celle-ci ne donne pas naissance à retardement à des composés expansifs, friables, dont le résultat serait l'affaiblissement des liaisons ciment-agrégat.

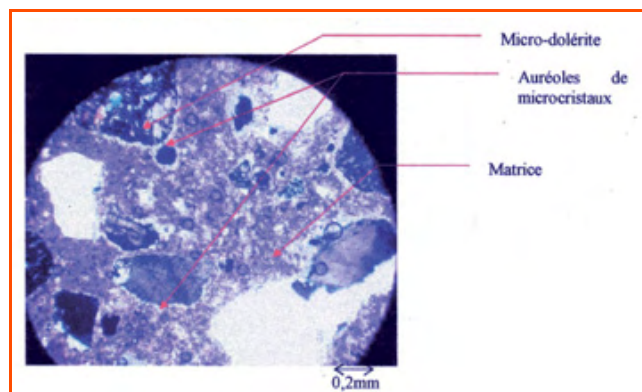


Figure 2 - Étude classique d'une lame mince (échantillon R-122 en lumière polarisée).

L'auréole de transition à environ 15 microns de largeur et s'observe sur environ 60 % des joints de grain.

L'eau

L'eau a un rôle chimique essentiel, en étant le réactif qui permet de transformer des chaux, des silices, des silicates, des aluminates et des aluminates pulvérulents anhydres en silicates et aluminates hydratés, principaux constituants du liant romain et du liant Portland. Il y a également de manière générale de l'eau adsorbée en surface des particules.

Dans un mélange malléable de liant et d'agrégats, l'eau libre en excès par rapport à l'eau chimiquement liée a aussi un rôle mécanique important en permettant la formation d'une pâte fluide, capable de remplir le moule où elle durcira.

L'eau ne doit pas contenir de substances susceptibles de perturber l'hydratation des silicates et des aluminates anhydres ; la solidification/stabilisation de résidus dangereux au moyen de liants hydrauliques a constitué un véritable défi à ces règles [6].

Aspects granulométriques

Ils concernent les dimensions et les formes des granulats utilisés pour confectionner du béton. Plus les granulats seront

rapprochés, et plus faible sera la quantité de liant nécessaire à remplir les vides et à provoquer l'adhésion des granulats.

Ces objectifs doivent être compatibles avec la nécessité de disposer d'un béton facile à homogénéiser par mélange, à transporter sans ségrégation appréciable et à mettre en place.

La figure 3 apporte des précisions sur la granulométrie d'un ciment Portland, d'un sable et d'un gravillon mélangés avec de l'eau et le béton en résultant. On observe que les fines particules proviennent principalement du ciment Portland et du sable. La fabrication d'un tel béton peut être facilitée par l'utilisation de « réactifs chimiques », appelés adjuvants par les bétonniers et leurs clients, et sur lesquels nous reviendrons.

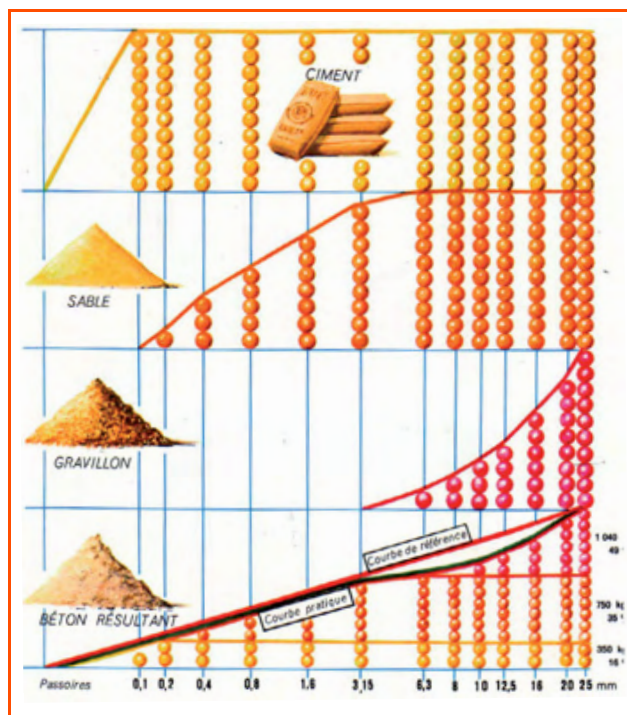


Figure 3 - Quelques exemples de granulométrie.

Porosité d'un béton et influence sur ses performances

Pour des raisons mécaniques, une quantité d'eau en excédent par rapport à celle qui a servi à transformer des silicates, aluminates anhydres en silicates, aluminates hydratés, doit être utilisée pour fabriquer du béton. Cette eau excédentaire s'évapore au cours du durcissement du béton, créant un réseau de vides au cœur du béton : les pores capillaires.

Un directeur de laboratoires cimentiers disait volontiers que le béton pourrait être comparé à du fromage de gruyère, aux nombreuses cavités. Sous sa direction, nous avons réussi à diminuer le nombre et les dimensions des cavités.

Béton imprégné de polymères

Des essais menés sur du béton soulignent l'importance cruciale de la porosité sur les propriétés physico-chimiques du béton durci. Après séchage à 105 °C, ce dernier a été mis sous vide dans une enceinte dans laquelle on a injecté un monomère additionné d'un catalyseur de polymérisation et un agent réticulant. Le mélange pénètre dans ces conditions au cœur du béton ; la polymérisation étant effectuée dans une étuve.

Tableau I - Essais et résultats comparés de bétons imprégnés de polymères.
 R_C : résistance à la compression, R_F : résistance à la friction (R_{C0} et R_{F0} : béton non imprégné).

Éléments à imprégner	Agents imprégnant	R_{C0}	R_C	R_C/R_{C0}	R_{F0}	R_F	R_F/R_{C0}	R_{C0}/R_{F0}	R_C/R_F
Mortier 1/3CPA 325 SETE Sable normal	Styrène + agent réticulant	400	1450	3,5	65	410	6,3	6,2	3,5
Béton CPA 325 Lafarge HTS 350 kg m ³	Méthacrylate de méthyle + agent réticulant	520	1040	2	75	185	2,5	7	5,6

qui ne fournissaient pas d'informations granulométriques précises sur les particules les plus fines. Le choix de la bonne granulométrie peut être facilité par les informations fournies par un granulomètre à laser [7].

Méthodologies et contrôles

La résistance à la compression du béton imprégné par rapport au béton non imprégné pouvait être augmentée de 300 % environ ! (tableau I). En montrant que la porosité du béton était un paramètre essentiel – ce qui n'était pas évident en 1972 –, ces résultats ont contribué à inciter les bétonniers à s'intéresser davantage aux sciences et techniques chimiques. Ces derniers ne cherchèrent plus à diminuer la porosité du béton *a posteriori* et à un coût relativement élevé, mais en utilisant un moindre pourcentage d'eau. Le résultat a été obtenu en ajoutant au mélange initial quelques pour mille d'un adjuvant plastifiant fluidifiant.

Apport des adjuvants fluidifiants plastifiants

Leur rôle est d'augmenter la fluidité d'un béton, toutes conditions égales par ailleurs, ce qui permet de diminuer la proportion d'eau à usage mécanique dans le mélange.

Des lignosulfonates d'ammonium, de calcium et de sodium – sous-produits de la fabrication de la pâte à papier – sont les adjuvants dont on a la plus longue expérience. Ils agissent comme des dispersants de nature électrocinétique. Étant adsorbés par les particules des agrégats, les lignosulfonates qui sont anioniques apportent une charge négative sur ces particules, amenant des interactions répulsives qui sont à l'origine de la diminution de la viscosité du système. Plus récemment, on a utilisé des éthers polycarboxyliques modifiés qui jouent le même rôle.

Autres types d'adjuvants

D'autres types de molécules sont capables de modifier sensiblement les propriétés d'un béton frais et/ou durci, comme par exemple :

- des accélérateurs de prise, tel le chlorure de calcium qui permet d'obtenir des résistances mécaniques élevées à court terme (intéressant par temps froid) ;
- des tensio-actifs entraîneurs d'air, permettant la création de pores fermés qui améliorent la protection contre les cycles gel/dégel ;
- des agents moussants pour préparer des bétons légers, présentant un coefficient d'isolation thermique amélioré ;
- des retardateurs de prise, utilisés dans le bétonnage par temps chaud, pour le transport sur de longues distances de béton.

C'est là un domaine où la chimie a beaucoup apporté et peut sans doute encore beaucoup apporter.

Les particules fines

On a vu précédemment qu'il était possible de réduire la porosité d'un béton en diminuant la quantité d'eau « mécanique ». Cela peut également se faire en introduisant dans la formulation des particules fines qui viennent occuper les interstices laissés vacants par les grosses particules. On utilise actuellement de fines particules de silice, de calcaire...

Pendant longtemps, on ne disposait guère que de tamis

Le béton décrit précédemment ne peut être utilisé pour construire un ouvrage (pont, tunnel, barrage, réservoir, bâtiment...) que dans la mesure où il permet d'obtenir un matériau aux propriétés physico-chimiques prévues. En d'autres termes, il est essentiel pour l'utilisateur du béton que le produit livré soit bien conforme à celui du modèle qu'il a utilisé dans le calcul de l'ouvrage, ce qui implique de nombreux contrôles portant sur :

- *Les matières premières* : ciment, eau, agrégats (composition, phases minéralogiques...), espèces chimiques nuisibles (par exemple retardateurs de prise : phosphates, borates...), adjuvants, dosage, armatures (barres, fibres).
- *Les modalités du mélange de ces constituants* : types de malaxeur, conditions de malaxage (temps, vitesse de rotation).
- *Le béton frais* : caractéristiques physico-chimiques, teneur en ciment et en eau, composition granulométrique, propriétés rhéologiques en vue de sa mise en place, vitesse de durcissement.
- *La mise en place du béton* : techniques de vibration, de vibro-compaction ou d'auto-placement.
- *Le béton durci* : un béton de ciment Portland obtient généralement 70 % de ses performances au bout de 28 jours, ce qui nécessite des essais mécaniques (résistance à la compression, à la flexion, dureté...), des essais hydrauliques (perméabilité à l'eau sous pression, étanchéité à l'eau), et des essais physico-chimiques (lixiviation, comportement vis-à-vis de l'eau).

Enfin, pour contrôler l'ouvrage en béton, diverses méthodes sont utilisées :

- vérification avec les documents élaborés lors de la conception de l'ouvrage pour s'assurer par exemple qu'il y a suffisamment d'armatures et qu'elles sont agencées convenablement ;
- auscultation dynamique par la propagation d'ondes sonores : la vitesse du son est reliée au module d'élasticité et à la résistance mécanique ;
- analyse physico-chimique du béton en prélevant des échantillons par carottage.

Le nombre de défauts du béton est relativement faible : c'est une indication de la maturité qu'a acquise l'industrie du BTP dans la conception, la fabrication et la mise en place d'ouvrages en béton. Ces résultats considérables n'auraient pas pu être atteints sans la maîtrise d'un ensemble de procédures de contrôle commençant par les matières premières et finissant par l'ouvrage.

Situation actuelle et tendances

L'urbanisation se développe et de nouveaux pays s'industrialisent davantage. La demande d'ouvrages de tous genres en béton devrait donc rester soutenue, y compris pour les bétons à hautes performances (BHP), à très hautes



Du béton accueillant.
(Source : collection technique CIMBETON B50).

performances (BTHP) et à ultra hautes performances (BUHP) (voir *tableau II*) [8]. Le recours à ces bétons de qualité particulièrement élevée permet de moindres dépenses en quantité de béton, donc de fondations, et raccourcit les délais de construction. Des résistances mécaniques plus élevées permettent la construction d'ouvrages de plus grande hauteur et/ou de plus grande portée.

Tableau II - Comparaison de la résistance à la compression.

Type de béton	Résistance à la compression (MPa)
Traditionnel	20-50
BHP	50-80
BTHP	80-100
BUHP	< 120

Ainsi que le lecteur le pressent, ces bétons à hautes performances sont obtenus en utilisant des agrégats sélectionnés pour leurs propriétés mécaniques, en utilisant des adjuvants qui permettent d'abaisser la teneur en eau mécanique tout en facilitant la mise en œuvre, et enfin en soignant les conditions de mélange.

Les entreprises de BTP sont demandeurs de bétons 1) encore moins sensibles aux conditions météorologiques (température), 2) nécessitant encore moins de précautions de transport, en particulier en hauteur, et 3) permettant une cadence plus élevée de rotation des coffrages et des moules.

Le recours à des granulats de béton recyclé devrait se développer, compte tenu des programmes de démolition en cours dans les pays industrialisés et des préoccupations de protection de l'environnement. Des souhaits ont été exprimés pour du béton sans ciment Portland [8].

Il existe également d'autres types de béton, comme le béton au ciment au laitier de haut fourneau ou le béton au ciment alumineux.

Le béton au ciment au laitier de haut fourneau

Le « laitier de haut fourneau » est un coproduit de l'industrie sidérurgique provenant de la fusion des composants minéraux contenus dans le minerai de fer lors de la fabrication de la fonte dans le haut fourneau.

Le refroidissement rapide du laitier fondu, par trempe, le transforme en matériau vitreux, amorphe, qui, une fois broyé finement, présente des propriétés hydrauliques après avoir subi une activation convenable par un agent basique (alcalin ou/et sulfate).

La composition chimique du laitier de haut fourneau est riche en oxyde de calcium (CaO) et de silicium (SiO₂) et, en plus faibles proportions, en oxyde d'aluminium (Al₂O₃) et de magnésium (MgO) ; il contient aussi de faibles quantités d'autres composants. L'hydratation du laitier vitrifié produit essentiellement des silicates de calcium hydratés (CaO.SiO₂.H₂O) et, en plus faible quantité, des aluminates de calcium hydratés (4CaO.Al₂O₃.13H₂O) et des silico-aluminates de calcium hydratés (2CaO.Al₂O₃.SiO₂.8H₂O) s'il subit une activation alcaline, et de l'ettringite (3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O) s'il subit une activation sulfatique ou sulfatocalcique.

Quel que soit l'activant, la progression de l'hydratation, surtout aux jeunes âges, est plus lente que celle du ciment Portland soumis aux mêmes conditions (quantité d'eau, température) et au moins deux fois moins exothermique. De même, la réduction de la porosité est plus faible, ainsi que les résistances mécaniques atteintes jusqu'à 28 jours. En contrepartie, la progression de l'hydratation du laitier est continue sur plusieurs années, donnant des performances intéressantes à long terme.

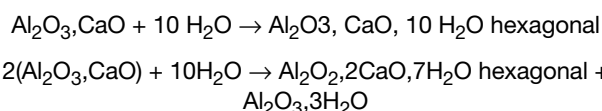
Le ciment au laitier de haut fourneau est un mélange de laitier de haut fourneau vitrifié, de clinker Portland et de sulfates de calcium. Dans ce mélange, le clinker Portland et les sulfates de calcium jouent le rôle d'activant de l'hydraulicité du laitier. Suivant la quantité plus ou moins importante du laitier introduit dans le ciment, ses propriétés s'approchent de celles du laitier activé décrites précédemment ou de celles du ciment Portland.

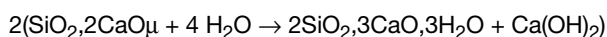
Ce béton est recommandé pour la réalisation des ouvrages exposés en milieux agressifs (eaux pures, eaux acides, chargées en ions chlorures ou en ions sulfates). En effet, d'une part les silicates de calcium hydratés produits par le laitier forment une microstructure plus fine que celle des silicates de calcium hydratés produits par le ciment Portland, plus dense et qui résiste donc mieux aux agressions ; d'autre part, la chaux formée par le ciment au laitier est en quantité négligeable par rapport à celle produite par le ciment Portland, ce qui rend le ciment au laitier moins sensible à la lixiviation.

L'utilisation du ciment au laitier est depuis plusieurs dizaines d'années généralisée dans la construction des fondations de bâtiments, d'ouvrages d'art et de routes (massifs de fondation, pieux, parois moulées, radiers, sous-couches), dans les constructions en milieu marin (quais, ouvrages portuaires) et dans les constructions exposées à des milieux agressifs (installations de traitement des eaux usées, égouts, réservoirs), avec un retour d'expérience favorable.

Le béton au ciment alumineux

On peut aussi fabriquer des bétons avec du ciment alumineux obtenu par fusion de calcaire et de bauxite, d'où son nom courant de « fondu ». Ce ciment renferme principalement 70-80 % d'aluminate monocalcique Al₂O₃.CaO et du silicate bicalcique SiO₂.2CaOβ. Les réactions de prise peuvent être représentées par les équations suivantes :





Cette chaux se combine avec l'alumine hydrate produite (2^e équation).

Ce type de béton bénéficie des propriétés spécifiques à ce type de liant par rapport au ciment Portland : une prise plus rapide et à une température plus basse que pour le ciment Portland, et une meilleure tenue vis-à-vis de certains agents chimiques, du fait de l'absence de chaux libre.

Certains ouvrages en béton ont pour vocation d'être soumis à des températures élevées. Or l'hydroxyde de calcium formé par l'hydratation du ciment Portland commence à perdre de l'eau de constitution vers 400 °C. Il est donc nécessaire de faire appel à un autre type de liant dont l'hydratation se fait sans dégagement de chaux : le ciment alumineux répond aussi à ce besoin.

Les granulats doivent être adaptés à ces conditions d'emploi : la brique concassée entre 350-800 °C, et de la chamotte argile* fortement cuite entre 800-1 200 °C...

Lorsque le béton a pour vocation de supporter des températures atteignant 1 800 °C, on utilise des ciments contenant encore davantage d'alumine (70 %) que précédemment et des granulats encore davantage réfractaires : corindon (Al₂O₃), zircone (ZrO₂).

Ces bétons ont un rôle important, par exemple dans la production d'énergie électrique.

Conclusion

Le béton a été l'objet d'efforts interdisciplinaires commençant dans les carrières d'agrégats et se poursuivant dans sa



Du béton transcendant...

fabrication, son transport et sa mise en place pour constituer un ouvrage [8-11]. Ces efforts ont été effectués à plusieurs échelles : microscopique, macroscopique et macrométrique.

Les sciences et techniques chimiques ont beaucoup apporté et pourraient sans doute apporter encore davantage à une évolution du béton rendue nécessaire par les exigences croissantes de la société civile.

Remerciements

L'auteur remercie tous ceux (nombreux) avec qui il a effectué des travaux sur le béton et ceux qui, plus récemment, ont contribué à améliorer ce texte.

Note et références

- * Chamotte argile : terre cuite ayant des propriétés réfractaires compte tenu de sa composition et de son mode de cuisson.
- [1] Baron J., Sauteray R., *Le béton hydraulique*, Presses de l'École nationale des Ponts et Chaussées, **1982**.
 - [2] Pichat P., Les liants minéraux, *La Technique Moderne*, n° 1, 2, 3, **2001**, p. 23-31.
 - [3] Blondin J., ENDESA France, Division de l'Ingénierie, communication orale, **2006**.
 - [4] Cottin B., The first reactions in cement hydration, *Hydratation and setting of cement, Proceedings of the International Rilem Workshop Dijon (France)*, E. et F.N. Spon (eds), **1991**.
 - [5] voir entre autres à ce sujet la partie « Pierres, mortiers et bétons » du numéro consacré au patrimoine culturel, *L'Act. Chim.*, **2007**, 312-313, p. 11-28.
 - [6] Pichat P., Aller jusqu'au bout de la dépollution. Le traitement ultime des déchets toxiques, *L'Act. Chim.*, **2004**, 277-278, p. 70.
 - [7] Méric J.-P., Mesure en continu de la granulométrie par diffraction d'un faisceau laser, *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, **1972**, 95(67), p. 76.
 - [8] a) Phair J.W., Green chemistry for sustainable cement production and use, *Green Chem.*, **2006**, 8, p. 763 ; b) Annie P.J., Gopalakrishman S., High performance concrete, an overview of research and development, *Metals, Materials and Processes*, **2005**, 17(2), p. 113.
 - [9] Pichat P., *L'innovation*, Chotard et associés, **1989**, p. 27.
 - [10] Remond S., Gallias J.L., A 3 D semi-digital model for the placing of granular materials, *Powder Technology*, Elsevier Science, **2004**, 148(1), p. 56.
 - [11] Roussel A., Sur quelques aspects des nanomatériaux, *L'Act. Chim.*, **2005**, 288, p. 15.



Philippe Pichat

est directeur technique de la société ADT, expert national agréé par la Cour de Cassation*. Il a contribué, d'abord en tant que chef du service Polystructures chez un cimentier, à explorer de nouveaux types de béton bénéficiant des synergies entre les liants traditionnels et des molécules organiques. Il a

ensuite été à l'initiative de la transformation de déchets industriels ultimes, à l'état liquide, pâteux ou pulvérulent, en bétons qu'il ne cesse d'adapter aux besoins [6].

* Société ADT, 18 rue des Tournelles, 75004 Paris.
Courriel : philippe.pichat@wanadoo.fr

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

La rubrique de L'Actualité Chimique qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.

Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles...

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)

Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.



Les carbonates organiques

Une famille de composés méconnue

Christelle Vriet et Zéphirin Mouloungui

Résumé

Carbonate de diméthyle, de diéthyle, d'éthylène, de propylène..., les carbonates organiques sont des molécules que l'on rencontre désormais sans les connaître vraiment. Cette famille de composés organiques est pourtant en plein essor : synthèse chimique, cosmétiques, additifs pour les carburants, électrolytes de batteries électriques, matériaux, sont autant d'applications dans lesquelles ils s'immiscent peu à peu, jusqu'à régner en maîtres parfois, grâce à leurs propriétés physico-chimiques. Les nombreux développements récents ont été considérablement favorisés par l'apparition de nouvelles voies de synthèse. Longtemps produits essentiellement à partir du phosgène, ils peuvent désormais être préparés à partir de nombreuses sources de carbonates (monoxyde et dioxyde de carbone, urée) et *via* des procédés durables, plus respectueux de l'environnement et intégrant le concept de carbone renouvelable.

Mots-clés

Carbonate organique, ester carbonique, transcarbonatation, transestérification, carbonylation.

Abstract

Organic carbonates: a neglected family of compounds

Dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethylene carbonate, propylene carbonate..., organic carbonates are molecules that we can meet nowadays without truly knowing them. However, this family of organic compounds is currently thriving: chemical synthesis, cosmetics, fuel additives, electrolytes for batteries, materials, rank among the applications where they are more and more introduced, sometimes taking over, thanks to their physicochemical properties. The numerous recent developments have considerably been promoted by the emergence of new synthetic pathways. Essentially produced from phosgene for a long time, they can now be prepared from numerous carbonate sources (carbon monoxide and dioxide, urea) and through sustainable processes more environmentally friendly which include the concept of renewable carbon.

Keywords

Organic carbonate, carbonic ester, transcarbonatation, transesterification, carbonylation.

Les carbonates organiques ont franchi les enceintes expérimentales des laboratoires depuis quelques décennies et bénéficient désormais de leur propre section dans l'*Encyclopédie de chimie industrielle Ullmann*, témoin de leur intérêt à l'échelle industrielle. Pourtant, absents des ouvrages de chimie organique, ils demeurent dans un certain anonymat. Les carbonates organiques, dont quelques exemples sont donnés dans le *tableau I*, sont caractérisés par une unité fonctionnelle constituée d'une double liaison carbonyle dont le carbone est lié à deux atomes d'oxygène ; ils ont donc pour formule générale R-O-CO-O-R'.

Dans un premier temps, les publications sur les carbonates organiques, bien qu'en nombre non négligeable, ne traitaient que d'aspects plutôt ténus, faisant généralement état de nouvelles voies de synthèse, souvent fortuites. En 1960, s'intéressant aux dérivés carbonatés des glucides, Hough, Priddle et Theobald ont initié la spécification de la famille des carbonates organiques en établissant les bases d'une nomenclature devenue nécessaire [1] (voir *tableau II*). D'ores et déjà coexistaient deux terminologies, **carbonate** et **O-alkyloxycarbonate**, dont l'emploi est moins déterminé par l'ordre de présence du groupe -O-CO-O- que par la facilité d'utilisation d'une nomenclature additive, selon que le carbonate est cyclisé et/ou symétrique.

Parmi les approches plus généralistes, les carbonates organiques furent tout d'abord décrits par

Tableau I - Quelques exemples de carbonates organiques.

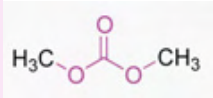
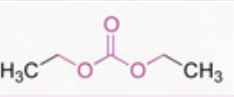
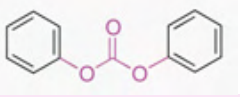
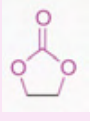
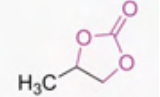
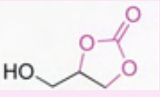
		Numéro CAS	Numéro EINECS
	carbonate de diméthyle	[616-38-6]	[210-478-4]
	carbonate de diéthyle	[105-58-8]	[203-311-1]
	carbonate de diphényle	[102-09-9]	[203-005-8]
	carbonate d'éthylène	[96-49-1]	[202-510-0]
	carbonate de propylène	[108-32-7]	[203-572-1]
	carbonate de glycérol	[931-40-8]	[213-235-0]

Tableau II - Nomenclature des carbonates de glucides (d'après [1]).
X : résidu glucidique ; R : groupement alkyle ou aryle ; n : numéro de l'atome de carbone impliqué.

Formule	Nom
	n-O-(alkyloxycarbonyl)... X
	X X' n, n'-carbonate
	X n ₁ , n ₂ -carbonate

Domaines d'applications des carbonates organiques

Les applications des carbonates organiques sont nombreuses (figure 1). D'un point de vue économique, les plus importantes productions industrielles concernent le carbonate de diméthyle et le carbonate de diphenyle et, dans une moindre mesure, le carbonate de diéthyle, le carbonate d'éthylène et le carbonate de propylène (tableau III). Le carbonate de diméthyle (DMC) est le plus exploité, valorisé surtout pour ses atouts en tant que réactif de substitution [4-5]. Il faut préciser en outre que de nombreux carbonates organiques sont utilisés principalement comme intermédiaires et n'apparaissent donc pas sur le marché.

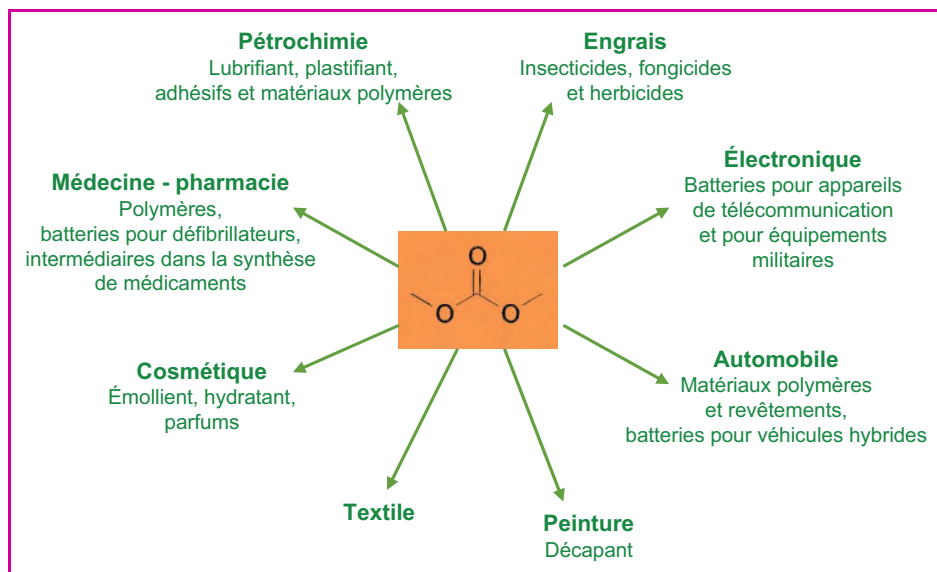


Figure 1 - Principaux domaines d'applications des carbonates organiques.

Tableau III - Production de carbonates organiques.

Carbonate organique	Capacité de production (t/an)	Fabricant
Carbonate de diphenyle	4 000	General Electric, Bayer, BASF, Enichem, SNPE, PPG, Mitecs, Mitsubishi
Carbonate de diméthyle	8 800	Enichem, General Electric, SNPE, Ube, Nanjing Chem. Ind., Hoechst, PPG, Mitsubishi, BASF
Carbonate de diéthyle	-	SNPE, BASF, Bayer, Mitsubishi, Wuxian, Essex. Chem.
Carbonate d'éthylène Carbonate de propylène	-	Nanjing, Tongling, Dow, Degussa, BASF, Arco, Texaco
Carbonate de glycérol	3 000	Ube, Huntsman

Hegarty en 1979 comme les dérivés du dioxyde de carbone CO_2 , via l'acide carbonique H_2CO_3 [2]. C'est ainsi que la synthèse des carbonates par estérification de l'acide carbonique leur a valu l'appellation d'« ester d'acide carbonique » ou plus simplement « ester carbonique ». Ces termes sont fréquemment utilisés et même souvent préférés, car ils font indubitablement référence aux composés organiques, contrairement à la dénomination « carbonate » plus équivoque.

Plus récemment, l'engouement industriel pour les carbonates organiques ainsi que les études éparées du passé ont vraisemblablement conduit à une synthèse des connaissances, réalisée en 1996 par Shaikh et Sivaram, dont le travail reste à ce jour une référence pour cette famille de composés [3].

Solvant

Les carbonates linéaires et cycliques, seuls ou en mélange, sont employés comme solvants polaires aprotiques*. Une des applications majeures consiste à les utiliser comme électrolytes non aqueux dans les batteries au lithium, dont le marché a triplé au cours des dix dernières années. Ces batteries sont des sources d'énergie mobiles pour appareils électroniques portables (téléphones, ordinateurs...), véhicules électriques, etc. Les réactions entre les carbonates organiques et le lithium ont été étudiées par Mogi *et coll.* en 2003 [6] et des brevets récents sont consacrés à ce type d'applications. Les propriétés valorisées sont la constante diélectrique élevée des carbonates cycliques, la faible viscosité des carbonates linéaires, ainsi que leur stabilité vis-à-vis des matériaux constituant l'anode et la cathode. Cela concerne le carbonate d'éthylène, le carbonate de diéthyle et le carbonate de diméthyle. Sont également apparus comme solvants, les carbonates d'alcools gras, utilisés pour la formulation de pesticides [7].

Additif

Les carbonates oléochimiques sont actuellement l'objet de publications de plus en plus nombreuses [8-9]. Sous cette dénomination sont regroupés en particulier les carbonates de dialkyle à chaînes grasses, obtenus à partir d'alcools saturés possédant entre 8 et 18 atomes de carbone. Ils peuvent être utilisés comme lubrifiants ou plastifiants, grâce à leur point d'écoulement faible, leur point d'ébullition et leur point éclair élevés, et leur stabilité chimique [10] ; de manière générale, le groupement carbonate polaire permet d'adhérer efficacement aux surfaces métalliques [11]. Les applications concernent également le domaine des produits cosmétiques [12], en particulier le carbonate de dioctyle, incolore, comme émoullient [8], et les carbonates cycliques, aptes à polymériser, qui entrent dans la composition de produits capillaires [13]. Le carbonate de glycérol est employé comme agent hydratant dans des soins pour la peau ou les cheveux [14], mais aussi comme additif dans les détergents [15] et dans le traitement anti-froissement de textile [16]. Les carbonates organiques peuvent aussi être utilisés comme

émulsifiants et remplacer les huiles de silicone dans les préparations cosmétiques et pharmaceutiques [17]. Certains carbonates ont également trouvé application dans le domaine des arômes, incluant parfums, cosmétiques et alimentation [18-19]. Ils sont aussi utilisés dans les compositions de décapants pour peinture [20] et autres détergents [21], et apparaissent comme additifs dans les carburants pour leur teneur en oxygène [22-26] et dans les adhésifs [27].

Synthon

L'utilisation principale, et certainement la plus ancienne, des carbonates en synthèse organique consiste à protéger les fonctions alcools ; les illustrations sont aussi nombreuses que la chimie des glucides et des acides aminés est vaste. Les carbonates sont obtenus par les réactions de synthèses présentées ci-après, impliquant les groupements hydroxyles. Lorsqu'il s'agit de protéger des groupements hydroxyles proches, vicinaux par exemple, la protection peut être effectuée par formation d'un carbonate cyclique. La déprotection est réalisée par hydrolyse basique des carbonates [28].

La chimie des carbonates organiques est dominée par les attaques nucléophiles, soit sur les atomes de carbone de la fonction carbonyle, soit en α du groupement carbonate, selon les mécanismes $B_{AC}2$ (substitution nucléophile bimoléculaire, clivage acyle) et $B_{AL}2$ (substitution bimoléculaire, clivage alkyle) indiqués *figure 2*. Néanmoins, contrairement à ce que suggèrent ces schémas réactionnels, la distinction n'est pas aussi évidente et l'alkylation a souvent lieu *via* un intermédiaire alkoxy-carbonylé [5]. De plus, il a été montré récemment que des éthers peuvent aussi être obtenus par décarboxylation de carbonates organiques. Ainsi, les carbonates sont principalement utilisés comme agents d'alkoxy-

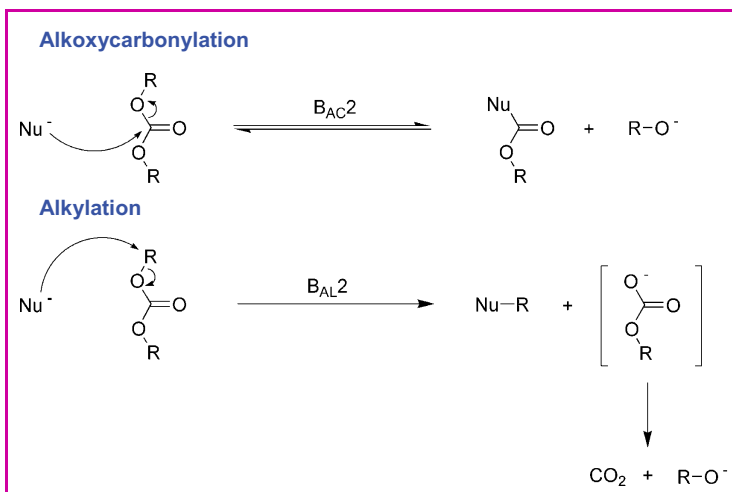


Figure 2 - Substitutions nucléophiles par les mécanismes $B_{AC}2$ et $B_{AL}2$.

carbonylation (*figure 3a*) ou d'alkylation (*figure 3b*), en particulier avec les alcools et les amines.

En synthèse, les carbonates organiques, notamment le carbonate de diméthyle, sont tout particulièrement utilisés pour remplacer avantageusement les agents alkylants toxiques tels que les halogénures de méthyle et le sulfate de diméthyle [4-5, 29]. Rappelons également les atouts de la transcarbonatation (*encadré 1*) qui a aussi été exploitée pour établir des liaisons glycosides, *via* la formation d'un carbonate entre deux glucides, puis décarboxylation [30]. Des carbonates de di- et trinucleosides ont été synthétisés de façon similaire [31]. Les carbonates sont également des intermédiaires réactionnels dans la synthèse de médicaments [32-37], pesticides, insecticides, acaricides et fongicides [38-40] et herbicides [41]. L'hydrolyse de carbonates cycliques par voie enzymatique permet d'obtenir de

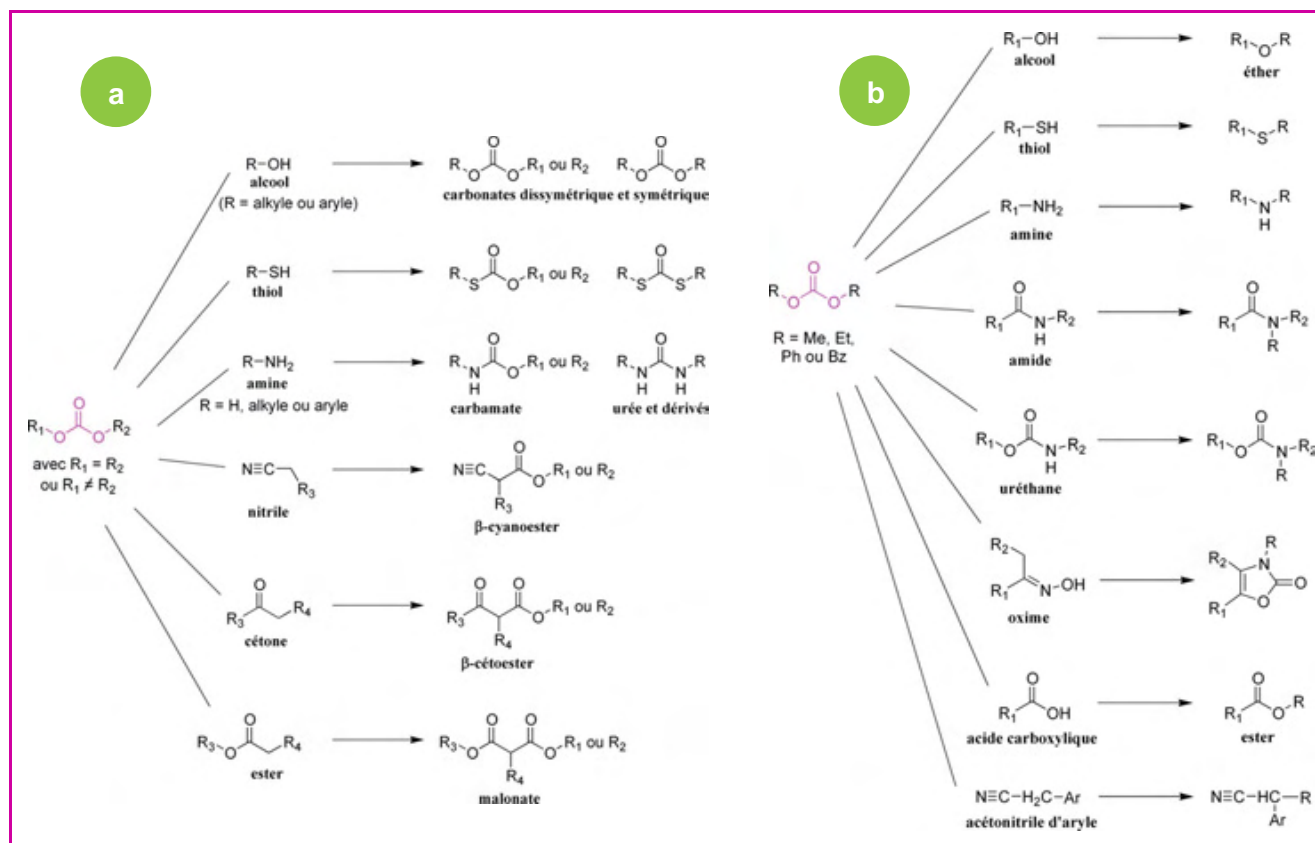


Figure 3 - Réactions a) de carbonylation, b) d'alkylation par les carbonates organiques.

manière énantiosélective des diols, utilisés pour la synthèse de composés biologiquement actifs [42-44]. Récemment, des groupements carbonates ont été formés sur des supra-molécules (calixarène et porphyrine), dont l'intérêt est l'obtention de molécules hôtes avec des groupements réactifs hydrophiles [45]. Enfin, l'élaboration de tensioactifs possédant un motif carbonate fait partie des applications convoitées [46]. L'usage des carbonates en synthèse organique a également été avantageusement exploité dans le domaine de la lipochimie (encadré 2).

Polymères

Les carbonates organiques interviennent de deux façons : ils sont soit utilisés pour la synthèse de polymères

(réactifs), soit formés lors de réactions de polymérisation (produits). Dans le premier cas, la réactivité des carbonates est mise à profit, comme agents de réticulation notamment ; elle s'accompagne soit de la destruction du motif carbonate, soit de sa conservation (ouverture d'un carbonate cyclique par exemple). La polymérisation par ouverture de chaîne carbonate a également été accomplie par voie enzymatique, au moyen de lipases [47]. Dans le cas de l'élaboration de polycarbonates, ce sont les réactions de synthèse des carbonates organiques qui sont utilisées, en particulier la transestérification, qui permet de surcroît d'obtenir des polymères avec des groupements hydroxyles terminaux, utilisés pour la synthèse d'hydroxyuréthanes. On procède ainsi à la formation de revêtements par réticulation, sans avoir recours aux isocyanates, plus dangereux [48].

Encadré 1

La transcarbonatation ou l'échange de carbonate

Ce n'est pas une voie de synthèse au sens strict puisque les carbonates organiques sont utilisés comme réactifs pour obtenir d'autres carbonates organiques. La transcarbonatation est en effet une réaction d'échanges de groupements entre un carbonate organique et un composé hydroxylé ; c'est une réaction réversible, analogue à la transestérification. La conversion d'un carbonate en un autre carbonate résulte de l'attaque nucléophile de l'atome de carbone du groupement carbonate par l'atome d'oxygène de la fonction alcool. L'emploi de catalyseur permet d'orienter la réaction en faveur du carbonate recherché. Cette réaction d'échange obéit à deux règles : 1) l'alcool le plus nucléophile remplace le composé moins nucléophile. Ainsi, la réaction entre un carbonate de diaryle et un alcool entraîne la formation de carbonate de dialkyle et de phénol, moins nucléophile ; 2) lorsque les caractères nucléophiles sont équivalents, le composé le plus volatile est remplacé par le composé hydroxylé moins volatile. Un carbonate de dialkyle se forme donc à la place du carbonate de dialkyle de moindre masse molaire présent initialement. L'alcool libéré, de point d'ébullition inférieur à l'alcool utilisé comme réactif, est éliminé par distillation.

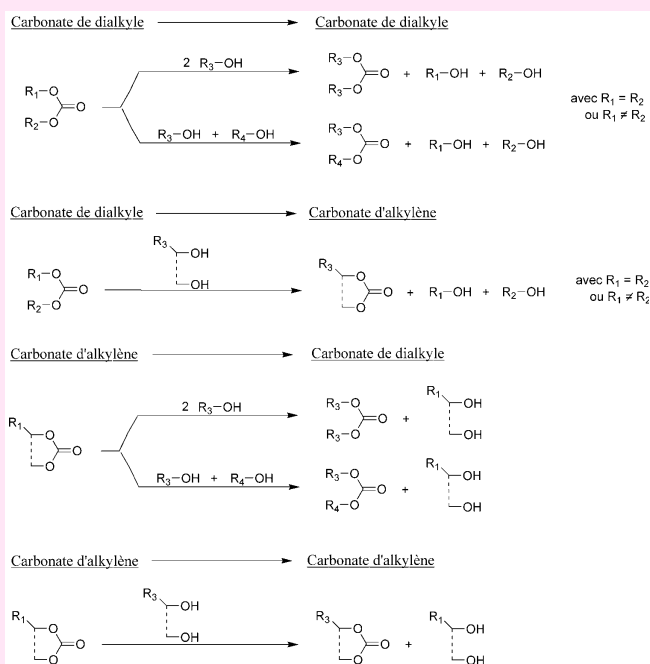
Les réactions d'échange de carbonates avec les composés hydroxylés peuvent être classées en quatre catégories, en fonction de la nature des carbonates donneurs, ou réactifs, et des carbonates formés. La complexité des systèmes réactionnels varie selon le type de réaction, en fonction des propriétés des réactifs. Ainsi, la conversion de carbonates de dialkyle en carbonates d'alkylène consiste à faire réagir des composés hydrophiles, en l'occurrence des polyols, avec des composés lipophiles tels que les carbonates de dialkyle. La nature du catalyseur joue donc un rôle crucial dans l'efficacité du système réactionnel, *via* la mise en contact des réactifs.

Ces réactions d'échange de carbonates sont d'autant plus attractives qu'elles entraînent la co-génération d'alcools économiquement intéressants. C'est le cas notamment de l'éthylène glycol et du propylène glycol libérés lorsque les carbonates d'éthylène et de propylène sont utilisés respectivement comme sources de carbonates. En outre, peu de carbonates d'alkylène sont disponibles commercialement. Le développement de la carbonatation à partir de composés polyhydroxylés génère des composés plurifonctionnels, le premier étant le carbonate de glycérol [1-4]. Les structures cyclocarbonates obtenues laissent entrevoir leur application en **chimie de substitution**, en tant que réactifs donneurs de carbonates mais aussi comme synthons. De surcroît, alors que le carbonate d'éthylène et le carbonate d'alkylène sont issus de la pétrochimie, le carbonate de glycérol, en revanche, provient de la transformation de matière végétale. C'est le premier carbonate organique à cinq chaînons issu des alcools polyhydriques, dont le développement en réactivité et transformation fait l'objet de nos recherches académiques, technologiques et industrielles.

Cas particulier : la transcarbonatation à partir de carbonates inorganiques

La transformation de carbonates métalliques en carbonates organiques a été relativement peu étudiée. Certaines réactions ont toutefois été effectuées à partir de carbonates et d'hydrogénocarbonates de métaux alcalins et d'argent. L'alkylation des carbonates métalliques est principalement réalisée avec des halogénures d'alkyle. Des agents de transfert de phase tels que les éthers-couronnes sont également utilisés ; ils permettent de surmonter les problèmes de solubilité des carbonates inorganiques dans les solvants organiques. Le catalyseur réagit avec l'anion carbonate et forme un intermédiaire soluble dans le solvant organique, dans lequel se déroule alors la substitution nucléophile avec un bromure d'alkyle par exemple. On obtient ainsi des carbonates de dialkyle avec des résultats probants.

- [1] Yoo J.-W., *Valorisation du glycérol. Mise au point d'un procédé de carbonatation du glycérol en carbonate de glycérol et synthèse du glycidol*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, **1998**.
- [2] Mouloungui Z., Yoo J.-W., Gachen C.A., Gaset A. G.V. (ONIDOL), *Process for the preparation of glycerol carbonate from glycerol and a cyclic organic carbonate, especially ethylene or propylene carbonate*, EP 0739888, **1996**.
- [3] Vriet C., *Généralisation de la carbonatation aux substrats polyhydroxylés. Synthèse de carbonates cycliques, linéaires et mixtes à partir d'érythritol, de xylitol et de sorbitol*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, **2005**.
- [4] Vriet C., Mouloungui Z., *Chemical substitution with organic carbonates: polyhydric carbonates as new carbonate donor reagents, media, and multifunctional bioproducts*, 1st European Chemistry Congress, Budapest, Hongrie, **2006**.

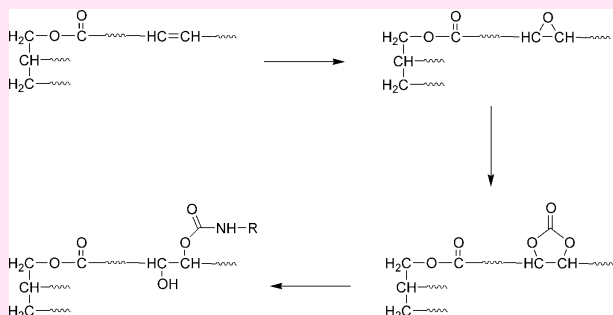


Encadré 2

Transformation des triglycérides Exploitation des motifs cyclocarbonates en lipochimie

Les triglycérides sont les constituants principaux des huiles végétales. Ils sont composés de chaînes d'acides gras couplées au squelette glycérol. Ces chaînes carbonées peuvent présenter une ou plusieurs insaturation(s). Ces doubles liaisons ont été exploitées pour insérer des groupes époxydes. Ainsi sont commercialisées des huiles de soja, colza, ricin, époxydées, servant de bases oléochimiques à la préparation industrielle de polyuréthanes.

La réaction entre un oxirane et le CO₂ conduit à la formation d'un carbonate cyclique à cinq chaînons. Ensuite, au contact d'une fonction amine, le groupement carbonate génère la formation d'uréthane (ou carbamate) [1].



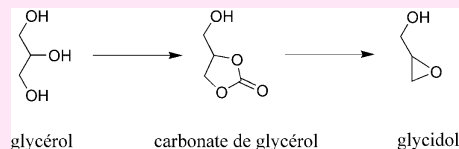
Il s'agit d'une voie de synthèse nouvelle qui présente l'avantage crucial d'offrir l'accès à des réseaux polyuréthanes à partir d'huile végétale, sans avoir recours aux isocyanates, réactifs dangereux et toxiques.

Étudiés dans les années 1930, les polycarbonates ont surtout été l'objet de nombreuses recherches dans les années 1990. Ils sont désormais répandus, par exemple dans les résines pour la fabrication de supports de données optiques (CD et DVD), comme matériaux utilisés par les industries de l'automobile, de l'éclairage, de la photographie et l'optique, etc. [28, 49-50]. Les polymères constituant certains casques de sport font également partie des applications recensées [28]. Ce sont souvent autant des considérations environnementales telles la biocompatibilité, la faible toxicité et la biodégradabilité des polycarbonates que leurs propriétés physico-chimiques qui motivent leur utilisation. Leur production industrielle est estimée à plus d'un million de tonnes par an [8]. En outre, les polycarbonates peuvent être modifiés par réaction chimique. La réaction de polycarbonates avec des amines, par exemple, a permis d'obtenir des polycarbamates, utilisés comme transporteurs moléculaires, dont l'efficacité prometteuse devrait assurer leur développement dans ce domaine d'application émergent [51].

Synthèse des carbonates organiques

Les groupements carbonates sont généralement obtenus par réaction entre une ou plusieurs fonction(s) alcool et un donneur de carbonate(s) ou de carbonyle(s), à l'instar de la phosgénation qui demeura longtemps la voie de synthèse hégémonique des carbonates organiques (et le reste encore dans certains cas). Mais la toxicité du phosgène ainsi que les problèmes inhérents de stockage, de transport et de manipulation ont entraîné la diversification des sources de carbonates. De plus, parallèlement à la transformation des alcools en carbonates, sont apparus d'autres types de réactions, plus

Le glycérol est un co-produit majeur de l'industrie oléochimique, issu des activités de transformation des triglycérides. L'hétérocyclisation du glycérol en carbonate de glycérol fait partie d'une nouvelle filière de valorisation du glycérol. Les études menées sur la réactivité du carbonate de glycérol ont abouti à la mise au point d'un procédé catalytique de synthèse du glycidol [2-3]. Par opposition, la production industrielle du glycidol fait intervenir des procédés laborieux de synthèse et de purification à partir d'alcool allylique d'origine pétrochimique.



En lipochimie, les carbonates organiques cycliques ont donc permis le développement de nouvelles voies de transformation, contribuant ainsi à conférer aux intermédiaires une plus grande valeur ajoutée. Ces deux exemples, la préparation de polyuréthane d'une part, et la synthèse du glycidol d'autre part, illustrent les nouvelles cascades de réactions qui peuvent être envisagées par l'intermédiaire des carbonates organiques. Les potentialités de ces molécules réactives laissent envisager la disponibilité de nouveaux réactifs en chimie de substitution, et notamment l'intensification des produits à haute teneur en motifs cyclocarbonates.

- [1] Tamami B., Sohn S., Wilkes G.L., Incorporation of carbon dioxide into soybean oil and subsequent preparation and studies of nonisocyanate polyurethane networks, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92, p. 883.
- [2] Yoo J.-W., Mouloungui Z., The catalytic synthesis of the glycidol from the glycerol carbonate in the presence of zeolite A, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, A. Galameau *et coll.* (eds), **2001**, 135, p. 757.
- [3] Yoo J.-W., Mouloungui Z., The catalytic synthesis of the glycidol from the glycerol carbonate in a thermal fluid of the thin film in a discontinuous reactor or a continuous reactor, 6th International symposium on hydrothermal reactions & 4th International conference on solvo-thermal reactions, Kochi, Japon, **2000**, p. 237.

ou moins alambiquées. À partir des réactifs précurseurs de carbonates, les différentes méthodes de synthèse ne seront ici que sommairement décrites, l'objectif étant surtout d'appréhender leurs évolutions et d'indiquer les tendances les plus récentes en matière de préparation de carbonates organiques.



Quelques objets mettant en œuvre les carbonates organiques (casques, visières, CD, DVD...).

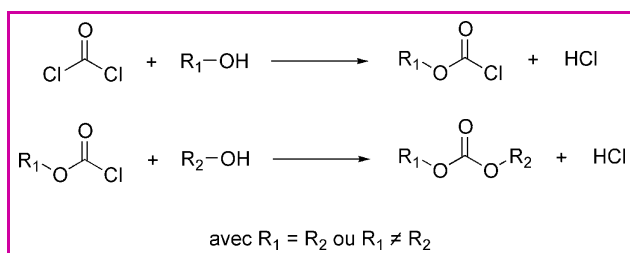


Figure 4 - Schéma général de la phosgénation des alcools.

Le phosgène et ses dérivés

Le phosgène COCl_2 (ou chlorure de carbonyle) intervient en synthèse organique principalement par réaction entre son centre électrophile, l'atome de carbone, et les atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre. L'accessibilité des doublets électroniques et l'encombrement stérique du centre nucléophile sont donc déterminants quant à la réactivité des groupements fonctionnels correspondants.

La réaction du phosgène avec les alcools fut découverte en 1833 par Dumas. Les produits obtenus sont les chloroformiates et les carbonates, respectivement en une et deux étapes, comme indiqué *figure 4*. Puis en 1883, Nemirowsky décrit la synthèse d'un carbonate cyclique, le carbonate d'éthylène, issu de la réaction entre l'éthylène glycol et le phosgène. Nombre de molécules ont depuis été soumises à la phosgénation. À l'échelle industrielle, le phosgène demeure la source de carbonyle la plus employée, soit dans 80 % des applications. Le carbonate de diéthyle est ainsi produit par phosgénation de l'éthanol avec un rendement supérieur à 99 % [52]. Les exemples de réaction entre le phosgène et les fonctions alcools sont nombreux. Généralement, le composé hydroxylé est dissous dans un solvant ou un mélange de solvants anhydres tels que le dichlorométhane, le chloroforme, le benzène ou le toluène. La réaction a lieu à température ambiante ou à une température inférieure en présence d'une base, principalement la pyridine, qui joue le rôle de catalyseur nucléophile. La purification est ensuite effectuée par lavages successifs (neutralisation de la pyridine et élimination des sels formés) puis distillation ou recristallisation [3, 53]. Les carbonates de diaryles sont aussi préparés par phosgénation d'alcools aromatiques. Cependant, la réaction du phosgène avec les dérivés phénoliques est plus lente qu'avec les alcools aliphatiques. Il est également possible d'obtenir des carbonates cycliques par phosgénation de composés dihydroxylés. Ainsi, la réaction du phosgène, avec en particulier des 1,2-, 1,3- ou 1,4-diols, engendre des carbonates cycliques, avec respectivement cinq, six ou sept chaînons. Toutefois, l'action du phosgène avec les 1,4-diols ne donne que de très faibles rendements en monomère cyclique [54] ; plus les fonctions alcools sont éloignées, plus la formation de polymères est importante. Lorsque le diol appartient à un cycle, comme par exemple dans le cas des glucides, les carbonates cycliques à cinq chaînons sont obtenus à partir de deux hydroxyles vicinaux, qu'ils soient en position *cis* ou *trans*. Les carbonates cycliques à six chaînons sont plus rares, mais peuvent être synthétisés avec de bons rendements.

En conclusion, les procédés de phosgénation présentent des avantages par leurs hauts rendements en carbonates et le caractère quasi universel de la réaction sur les groupes hydroxyles, ce qui explique que le phosgène soit longtemps resté le réactif traditionnel pour l'obtention des carbonates

organiques. Néanmoins, la toxicité des substances chimiques impliquées, le phosgène mais aussi les solvants utilisés et l'acide chlorhydrique coproduit, ainsi que les conditions opératoires drastiques relatives à la manipulation du phosgène demeurent des inconvénients majeurs. Malgré leur efficacité, les réactions de phosgénation sont donc des voies de synthèse en sursis, en attendant le développement d'alternatives compétitives.

Les succédanés du phosgène

Afin de pallier les difficultés de mise en œuvre d'un gaz, des substitués liquides ou solides sont parfois préférés au phosgène. Les composés exploités sont le diphosgène (ou chloroformiate de trichlorométhyle), liquide, et le triphosgène (ou bis(trichlorométhyle)carbonate), solide (*figure 5*). L'intérêt de ces molécules, comme leur utilisation, reste toutefois limité car leur emploi présente nombre des inconvénients des procédés de phosgénation traditionnels. Le CDI, ou 1,1'-carbonyldiimidazole, est également un remplaçant efficace du phosgène, solide à température ambiante et moins toxique. Néanmoins, ces trois réactifs sont issus du phosgène, ce qui ne fait que déplacer en amont les problèmes liés à la mise en œuvre du phosgène. De surcroît, le coût élevé du CDI est un frein supplémentaire à son utilisation.

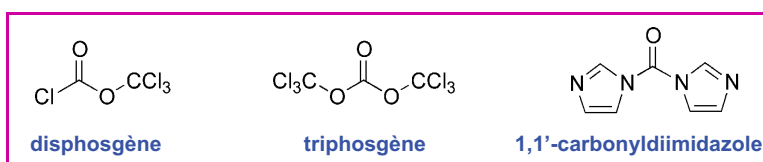


Figure 5 - Les succédanés du phosgène.

L'urée

La réaction entre l'urée et les alcools, ou carbamoylation, qui conduit à des carbamates, a été découverte par Paquin en 1946 [55]. Si l'on prolonge la réaction, l'alcool réagit alors avec le carbamate et forme un carbonate organique. Les deux étapes (*figure 6*) peuvent être effectuées séparément ; les carbamates comme les carbonates sont obtenus avec de hauts rendements. Les catalyseurs utilisés sont choisis afin d'éviter, ou de minimiser, la décomposition des carbamates en acide isocyanique (*figure 7*). La synthèse de carbonates cycliques est possible à partir de 1,2- et 1,3-diols et du glycérol [56-57]. En revanche, la synthèse de carbonates aromatiques à partir des phénols et d'urée n'a fourni aucun résultat concluant. Comme précédemment, la réaction produit des carbamates, mais du fait du caractère nucléophile insuffisant des composés aromatiques, les carbamates d'aryle formés se décomposent en phénol et acide isocyanique. La décomposition peut néanmoins être atténuée ou ralentie par certains catalyseurs et par l'emploi de solvants apolaires. La nature des substitués joue également un rôle : plus le groupement est électrodonneur, plus la formation de carbonate est rapide.

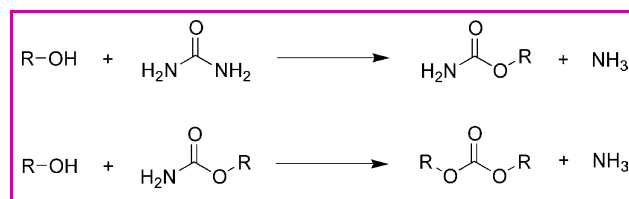


Figure 6 - Synthèse de carbonates par alcoololyse de l'urée.

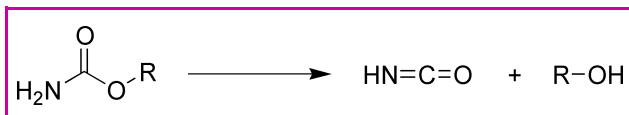
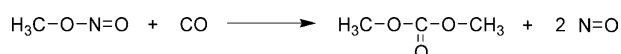


Figure 7 - Décomposition des carbamates.

En conclusion, l'urée est un réactif donneur de carbonyle efficace pour la production de carbonates organiques à partir des composés hydroxylés, hormis les alcools aromatiques. De surcroît, il est important de préciser que l'urée est produite par réaction entre l'ammonium NH_3 et le dioxyde de carbone CO_2 . Dans ce cas, le CO_2 intervient donc comme matière première dont est issue l'urée. La consommation de CO_2 constitue ainsi un atout supplémentaire pour cette voie d'accès aux carbonates organiques. De plus, l'ammoniac coproduit par l'alkoolyse de l'urée peut notamment être exploité pour la synthèse de l'urée. De tels procédés, habilement intégrés, présentent donc une approche intéressante en termes d'économie d'atomes.

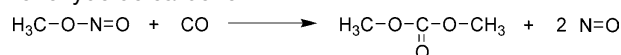
Le monoxyde de carbone et la carbonylation oxydante

La carbonylation oxydante a permis de s'affranchir du phosgène pour transformer les groupements hydroxyles en carbonates organiques. C'est le monoxyde de carbone CO qui est alors utilisé comme source de carbonates. Depuis les années 1960, de nombreuses recherches ont été menées, en particulier afin de développer des sels métalliques jouant le rôle de point d'ancrage avec le ligand monoxyde de carbone. Les principaux catalyseurs sont des composés à base de cuivre, de mercure et de palladium. Cependant, les systèmes réactionnels à base de cuivre ont été privilégiés car ils sont les seuls utilisés comme véritables catalyseurs. L'optimisation de la carbonylation oxydante est surtout motivée par la production de carbonate de diméthyle. Au début des années 1980, Romano *et coll.* ont développé un procédé de carbonylation oxydante du méthanol par un processus catalytique d'oxydoréduction avec le chlorure cuivreux [58], *via* l'oxydation du chlorure cuivreux en méthoxychlorure de cuivre, suivie de la réduction de ce dernier par le monoxyde de carbone (et régénération du catalyseur) :



La formation d'eau est un inconvénient car elle entraîne l'inefficacité de nombreux systèmes catalytiques. Cette voie de synthèse a été améliorée, notamment afin de limiter ou de contrer l'apparition de produits secondaires et, depuis le milieu des années 1980, la carbonylation oxydante remplace la phosgénation pour la production industrielle de carbonate de diméthyle [5]. Des procédés de carbonylation oxydante par catalyse hétérogène existent également. Enfin, de façon plus anecdotique, un procédé de carbonylation électrochimique a été développé pour la production de carbonate de diméthyle. La carbonylation oxydante a aussi été expérimentée afin de synthétiser des carbonates de diaryle. Néanmoins, avec des rendements faibles, des systèmes catalytiques complexes et la formation de produits secondaires, aucun procédé de carbonylation de composé aromatique hydroxylé n'a encore atteint une maturité technologique suffisante pour être exploité. De manière générale, les procédés les plus achevés ne permettent d'accéder qu'à un nombre restreint de carbonates organiques.

Les réactions de type carbonylation oxydante peuvent aussi être mises en œuvre à partir de nitrites d'alkyle et de monoxyde de carbone :



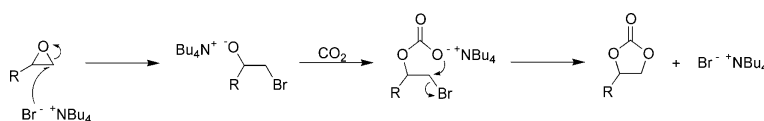
Cette voie de synthèse a été plus spécialement développée pour la production de carbonate de diméthyle. Réalisée en phase gazeuse en présence d'un système catalytique supporté à base de palladium, cette méthode est utilisée à l'échelle industrielle.

Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone fait logiquement partie des sources majeures de carbonates organiques. C'est une matière première disponible en abondance et de plus en plus utilisée. En outre, sa consommation, en l'occurrence par fixation chimique sous forme de carbonate organique, est un avantage stratégique, conférant à ces voies de synthèse qui impliquent le CO_2 un intérêt environnemental en matière d'utilisation des ressources en carbone et de contribution à la réduction de l'effet de serre par le dioxyde de carbone.

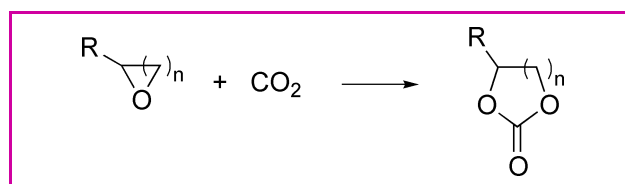
Extension de cycle par insertion du CO_2

La réaction entre le dioxyde de carbone et les éthers cycliques produit des carbonates organiques par extension du cycle. L'exemple le plus achevé est celui de la réaction catalytique entre le CO_2 et les oxiranes qui conduit directement à des carbonates cycliques à cinq chaînons. La synthèse du carbonate d'éthylène fut ainsi réalisée et brevetée dès 1943 [59]. Les principaux travaux effectués sur l'insertion du CO_2 dans les oxiranes et les oxétanes (*figure 8*) visent à modérer les conditions opératoires et à développer des catalyseurs efficaces, notamment les catalyseurs bifonctionnels, associant un ion métallique, accepteur d'oxygène, et un halogénure, pour l'activation des oxiranes. Les nouveaux développements technologiques consistent à travailler en conditions supercritiques CO_2 [60], et/ou à employer des électrolytes (réutilisables) [61]. Cette dernière méthode a permis de transformer de nombreux époxydes en carbonates cycliques à cinq chaînons selon le mécanisme suivant [62] :



Réactions entre CO_2 et alcools

Le dioxyde de carbone peut également fournir directement des carbonates organiques par réaction catalytique avec les groupements hydroxyles, en présence de complexes organométalliques :

Figure 8 - Réaction entre les oxiranes ($n = 1$) ou les oxétanes ($n = 2$) et le dioxyde de carbone.

En outre, afin de synthétiser des carbonates cycliques à partir de dioxyde de carbone, deux voies d'accès particulières ont été exploitées : les réactions avec les alcools propargyliques d'une part (figure 9a) [63], et avec les alcools allyliques d'autre part (figure 9b) [64]. Enfin, l'emploi du CO₂ a permis la transformation de polyol, en l'occurrence le glycérol, en carbonate cyclique, le carbonate de glycérol [65]. Le dioxyde de carbone, utilisé en condition supercritique, joue à la fois le rôle de donneur de carbonate, de solvant et de milieu réactionnel écoresponsable.

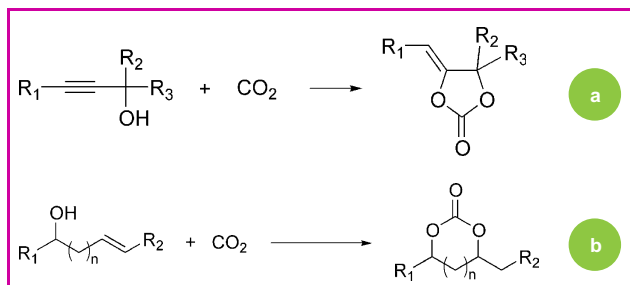
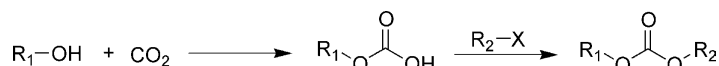


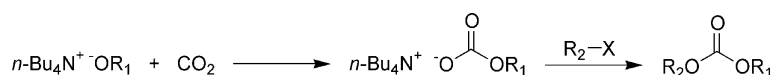
Figure 9 - Obtention de carbonates cycliques par réaction entre le dioxyde de carbone et les alcools a) propargyliques ; b) allyliques.

Réactions via les halogénures d'alkyle

Une voie de synthèse en deux étapes permet d'obtenir des carbonates symétriques ou dissymétriques. Le dioxyde de carbone réagit tout d'abord avec un composé hydroxylé formant un acide carbonique monoalkylé, qui réagit à son tour avec un halogénure d'alkyle, en présence d'une base [66] :

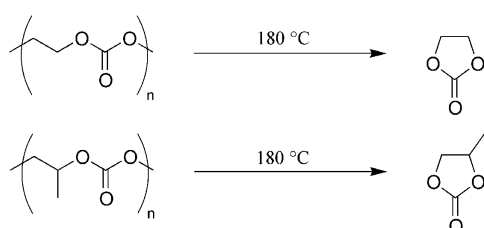


Une variante récente consiste à faire réagir le CO₂ avec un alkoxyde de tétrabutylammonium [67]. La nature de l'anion est d'autant plus importante qu'il permet la solubilisation du carbonate d'alkyle dans la phase organique. Ce dernier réagit ensuite avec un halogénure d'alkyle, formant un carbonate de dialkyle :



La décomposition de polymères (polycarbonates)

Les polymères à motifs carbonates sont également une source de carbonates organiques. Les premiers exemples, décrits dans les années 1930 par Carothers, Hill et Spanagel, concernent l'obtention des carbonates cycliques par des réactions de dépolymérisation [68]. Ces réactions libèrent en général les composés utilisés pour la préparation du polymère. Par exemple, un copolymère dioxyde de carbone-époxyde se décompose en carbonates cycliques, avec des rendements élevés. Si l'on poursuit la décomposition à plus haute température, le carbonate se décompose à son tour en libérant principalement du CO₂ et des époxydes [69] :



Par ailleurs, les réactions entre polycarbonates cycliques et alcools permettent également d'obtenir des carbonates organiques. Il s'agit de procédés catalytiques d'ouverture de chaîne, générant monomères et oligomères [70].

Conclusion

Les dernières décennies ont été riches en innovations, tant pour la synthèse de carbonates organiques que pour leurs applications. Alors que l'impact environnemental prend de plus en plus d'importance, le développement de synthèses moins dangereuses pour l'homme comme pour l'environnement a donné un souffle nouveau à cette famille de composés. Les nouvelles voies d'accès aux carbonates organiques ne sont plus seulement utilisées pour leur préparation, mais désormais intégrées dans des stratégies de synthèse complexes, pour la substitution de motifs dangereux, ou pour la vectorisation ou la production de médicaments, par exemple. Des applications originales apparaissent, comme la carbonatation de supramolécules. D'autres développements ont été suggérés, augurant de prometteuses recherches. Bien qu'ayant déjà conquis de nombreux domaines, la chimie des carbonates organiques reste encore à explorer, et les propriétés physico-chimiques à découvrir et exploiter.

Note et références

- * Solvant polaire aprotique : solvant possédant un moment dipolaire, mais pas d'hydrogène lié à un hétéroatome.
- [1] Hough L., Priddle J.E., Theobald R.S., *The carbonates and thiocarbonates of carbohydrates*, M.L. Wolfrom (ed), 1960, p. 91-158.
 - [2] Hegarty A.F., *Derivatives of carbone dioxide*, I.O. Sutherland (ed), Londres, 1979, p. 1067.
 - [3] Shaikh A.-A.G., Sivaram S., Organic carbonates, *Chemical Reviews*, 1996, 96, p. 951.
 - [4] Ono Y., Dimethyl carbonate for environmentally benign reactions, *Catalysis Today*, 1997, 35, p. 15.
 - [5] Tundo P., Selva M., The chemistry of dimethyl carbonate, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, p. 706.
 - [6] Mogi R., Inaba M., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z., Study on the decomposition mechanism of alkyl carbonate on lithium metal by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *J. Power Sources*, 2003, 119-121, p. 597.
 - [7] Mueninghoff J., Garst R. (Henkel Corporation), *Use of fatty alcohol carbonates as solvents in agricultural formulations*, US 6057267, 2000.
 - [8] Dierker M., Oleochemical carbonates - an overview, *Lipid Technology*, 2004, 16, p. 130.
 - [9] Kenar J.A., Knothe G., Dunn R.O., Ryan T.W., Matheaus A., Physical properties of oleochemical carbonates, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2005, 82, p. 201.
 - [10] Cottle D.L., Knott F. Jr, Young D.W. (Esso Research and Engineering Company), *Synthetic lubricants*, US 2758975, 1956.
 - [11] Gryglewicz S., Oko F.A., Gryglewicz G., Synthesis of modern synthetic oils based on dialkyl carbonates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, p. 5007.
 - [12] Bernecker U., Hollenberg D., Bosmann B. (Henkel Corporation), *Skin or hair care composition includes a combination of a dialkyl carbonate and an aminoalkyl amide to improve the cosmetic properties of keratinic surfaces, especially hair*, US 2002182164, 2002.
 - [13] Brun G., Rollat-Corvol I. (L'Oréal), *Composition cosmétique comprenant au moins un carbonate cyclique particulier*, WO 2004043330, 2004.
 - [14] Gassenmeier T., Löhl T., Ansmann A., Kahre J., Fischer D. (Cognis Deutschland GmbH), *Moisture retaining agent having strong and lasting effect for use in cosmetics, especially for hair care, comprising cyclic carbonate*, DE 19842069, 2000.
 - [15] Löhl T., Behler A. (Henkel KGaA), *Verwendung von 1,3-dioxolan-2-onen in wasch- und reinigungsmitteln*, DE 19826327, 1999.
 - [16] Ward T.L., Benerito R.R., Grafting of cyclic carbonates onto cotton and modified cottons, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, p. 1933.
 - [17] Hensen H., Loehl T., Tesmann H., Kahre J. (Henkel), *Surface-active compositions, especially cosmetics, containing glycerol carbonate as emulsifiant*, DE 19756454, 1999.
 - [18] Boden R.M., Licciardello M. (Internat. Flavors and Fragrances Inc.), *Flavoring with cyclic carbonate*, US 4402985, 1983.
 - [19] Boden R.M., Licciardello M. (Internat. Flavors and Fragrances Inc.), *Use of cyclic carbonate in augmenting or enhancing the aroma or taste of feedstuffs and chewing gums*, US 4405646, 1983.
 - [20] Machac J.R. Jr, Marquis E.T., Woodrum S.A. (Huntsman Petrochemical Corporation), *Paint stripping compositions*, US 6479445, 2002.

- [21] Durbut P., Misselyn A.-M., Broze G. (Colgate Palmolive Company), *Liquid cleaning composition consisting essentially of a negatively charged complex of an anionic surfactant and an amine oxide or alkylene carbonate*, US 8,888,956, **1999**.
- [22] Pacheco M.A., Marshall C.L., Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive, *Energy & Fuels*, **1997**, 11, p. 2.
- [23] Murayama K., Yamashita M., Yoshitake H. (Ube Industries), *Improved diesel fuel combustion system*, EP 0728835, **1996**.
- [24] Shaw G., Ladwig P.K. (Exxon Chemical), *Improved low viscosity aromatic carbonate lubricating oil concentrates*, EP 0448238, **1991**.
- [25] Morris G.E. (British Petroleum Co. PLC), *Process for the production of dihydrocarbonyl carbonates, their use as fuels additives and fuel compositions containing them*, WO 8402339, **1984**.
- [26] Smith H.A. (Dow Chemical Corp.), *Dialkyl carbonates as phase separation inhibitors in liquid hydrocarbon fuel and ethanol mixtures*, US 4380455, **1983**.
- [27] Gruber W., Galinke J., Wegemund B. (Henkel), *Anaerobically hardening adhesives and sealants based on (meth)acrylic esters containing reaction products of glycidyl-(meth)acrylate and half esters containing carbonate groups*, US 4126737, **1978**.
- [28] Parrish J.P., Salvatore R.N., Jung K.W., Perspectives on alkyl carbonates in organic synthesis, *Tetrahedron*, **2000**, 56, p. 8207.
- [29] Tundo P., Perosa A., Green organic syntheses: organic carbonates as methylating agents, *The Chemical Record*, **2002**, 2, p. 13.
- [30] Iimori T., Shibazaki T., Ikegami S., A novel intramolecular decarboxylative glycosylation via mixed carbonate, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, p. 2267.
- [31] Jones D.S., Tittensor J.R., The preparation of dinucleoside carbonates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 21, p. 1240a.
- [32] Matassa V.G., Maduskuie T.P., Shapiro H.S., Hesp B., Snyder D.W., Evolution of a series of peptidoleukotriene antagonists: synthesis and structure/activity relationships of 1,3,5-substituted indoles and indazoles, *J. Med. Chem.*, **1990**, 33, p. 1781.
- [33] Fujiwara Y., Kokuta T., Okada T. (Takade Chemical Ind. Ltd), *Production of iodine compound*, JP 5201931, **1993**.
- [34] Lopez Molina I., Palomo Coll A., Domingo Coto A. (Union Quimica Farmaceutica SA), *Ciprofloxacin bactericide prepn*, ES 2009072, **1989**.
- [35] Shervington L.A., Shervington A., *Guaifenesin*, Academic Press, **1998**, p. 121-164.
- [36] Kobayashi S., Hori M., Wang G.X., Hiramama M., Formal total synthesis of neocarcinostatin chromophore, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, p. 636.
- [37] Carcache D.A., Cho Y.S., Hua Z., Tian Y., Li Y.-M., Danishefsky S.J., Total synthesis of jiadifenin and studies directed to understanding its SAR: probing mechanistic and stereochemical issues in palladium-mediated allylation of enolate-like structures, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 1016.
- [38] Becher H.-M., Sehring R. (C.H. Boehringer Sohn), *O-(4-cyano-3,6-dihalogenphenyl)-carbonate*, DE 2060825, **1972**.
- [39] Hardies D.E., Rinehart J.K. (PPG Industries Inc.), *Herbicidal fluorinated carbonates*, US 4022609, **1977**.
- [40] Adams J.B. Jr (E.I. Du Pont de Nemours and Co.), *Oxime carbonates as fungicides*, WO 9204318, **1992**.
- [41] Gier D.W. (Chemagro Corp.), *Process for killing growing plants*, US 3348939, **1967**.
- [42] Matsumoto K., Fuwa S., Kitajima H., Enzyme-mediated enantioselective hydrolysis of cyclic carbonates, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, p. 6499.
- [43] Matsumoto K., Fuwa S., Shimojo M., Kitajima H., Preparation of optically active diol derivatives by enzymatic hydrolysis of cyclic carbonates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, p. 2977.
- [44] Matsumoto K., Shimojo M., Kitajima H., Hatanaka M., Enzyme-catalyzed enantioselective hydrolysis of 6-membered cyclic carbonates using water-immiscible co-solvent system, *Synlett.*, nov. **1996**, p. 1085.
- [45] Takata T., Takagi H., Furusho Y., Synthesis of calix[4]arene and porphyrin tethering four chiral five-membered cyclic carbonates, *Enantiomer*, **2002**, 7, p. 129.
- [46] Stjern Dahl M., Holmberg K., Hydrolyzable nonionic surfactants: stability and physicochemical properties of surfactants containing carbonate, ester, and amide bonds, *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 291, p. 570.
- [47] Varma I.K., Albertsson A.-C., Rajkhowa R., Srivastava R.K., Enzyme catalyzed synthesis of polyesters, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, p. 949.
- [48] Webster D.C., Crain A.L., Synthesis and applications of cyclic carbonate functional polymers in thermosetting coatings, *Progress in Organic Coatings*, **2000**, 40, p. 275.
- [49] Kurzidim D., Eckel T., Seidel A., Wittmann D. (Bayer AG), *Composition containing aromatic polycarbonate or polyester carbonate or their mixtures useful in the production of housings, etc., e.g. of information technology equipment, e.g. printers, copiers, monitors, and also mobile phones*, DE 10254549, **2004**.
- [50] Suzuki F., Eiha N. (Fuji Photo Film Co Ltd), *Optical unit using plastic lenses*, US 2006046065, **2006**.
- [51] Wender P.A., Rothbard J.B., Jessop T.C., Kreider E.L., Wylie B.L., Oligocarbamate molecular transporters: design, synthesis, and biological evaluation of a new class of transporters for drug delivery, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 13382.
- [52] Buysch H.-J., Carbonic esters, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Ed., Wiley, **2000**.
- [53] Kreutzberger C.B., Chloroformates and carbonates, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th Ed., John Wiley & Sons, **2001**.
- [54] Sarel S., Pohoryles L.A., Ben-Shoshan R., Organic carbonates. IV. Factors affecting formation of homologous cyclic carbonates, *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, p. 1873.
- [55] Paquin A.M., Über umsetzungen von harnstoff mit alkoholen, *Naturforsch.*, **1946**, 1, p. 518.
- [56] Yoo J.-W., Mouloungui Z., *Catalytic carbonylation of glycerin by urea in the presence of zinc mesoporous system for the synthesis of glycerol carbonate*, Park et coll. (eds), **2003**, p. 757-760.
- [57] Claude S., Mouloungui Z., Gaset A., Yoo J.W. (Organisation Nationale Interprofessionnelle des Oléagineux (ONIDOL)), *Method for preparing glycerol carbonate*, US 6025504, **2000**.
- [58] Romano U., Tesei R., Mauri M.M., Rebora P., Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, carbon monoxide and oxygen catalyzed by copper compounds, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **1980**, 19, p. 396.
- [59] Vierling K. (I.G. Farben Industrie AG), *Verfahren zur herstellung von glykolcarbonat*, DE 740366, **1943**.
- [60] Lu X.B., Pan Y.Z., Ji D.F., He R., *Chin. Chem. Lett.*, **2000**, 11, p. 589.
- [61] Peng J., Deng Y., Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids, *New J. Chem.*, **2001**, 25, p. 639.
- [62] Calo V., Nacci A., Monopoli A., Fanizzi A., Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts, *Organic Letters*, **2002**, 4, p. 2561.
- [63] Joumier J.-M., Fournier J., Bruneau C., Dixneuf P.H., Functional carbonates: cyclic α -methylene and β -oxopropyl carbonates from prop-2-ynyl alcohol derivatives and CO₂, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1991**, 12, p. 3271.
- [64] Cardillo G., Orena M., Porzi G., Sandri S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, p. 465.
- [65] Vieville C., Yoo J.-W., Pelet S., Mouloungui Z., Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins, *Catal. Lett.*, **1998**, 56, p. 245.
- [66] Oi S., Kuroda Y., Matsuno S., Inoue Y., *Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 8, p. 985.
- [67] Verdecchia M., Feroci M., Palombi L., Rossi L., A safe and mild synthesis of organic carbonates from alkyl halides and tetrabutylammonium alkyl carbonates, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, p. 8287.
- [68] Hill J.W., Carothers W.H., Studies of polymerization and ring formation. XX. Many-membered cyclic esters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1933**, 55, p. 5031.
- [69] Inoue S., High polymers from CO₂, *ChemTech*, **1976**, 6, p. 588.
- [70] Matsuo J., Nakano S., Sanda F., Endo T., Ring-opening polymerization of cyclic carbonates by alcohol-acid catalyst, *Journ. of Polym. Science Part A: Polymer Chemistry*, **1998**, 36, p. 2463.



C. Vriet

Christelle Vriet

est attaché temporaire d'enseignement et de recherche (ATER) à l'INP-ENSIACET*.

Zéphirin Mouloungui

est directeur de recherche INRA, responsable de



Z. Mouloungui

l'équipe « Réactivité chimique des agromolécules-lipochimie », chargé de l'animation thématique transversale « Lipochimie renouvelable » à l'INRA, Département CEPIA*.

* Plate-forme Lipo-Technologique, Université de Toulouse-UMR 1010, Chimie Agro-Industrielle, ENSIACET, INPT, INRA, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4.
Courriels : Chris_Vriet@yahoo.fr, Zephirin.Mouloungui@ensiacet.fr

L'Actualité Chimique vous invite à visiter son site web

Retrouvez la revue dès maintenant sur <http://www.lactualitechimique.org>

Découvrez les sciences chimiques à l'interface des sciences de la vie et de la physique.

Consultez les brèves et archives en ligne.

Wacker Chemie : une entreprise performante

Pourquoi ?

Gilbert Schorsch

« Wacker Chemie » : un exemple de transparence... et de réussite

Avec la « financiarisation » croissante de leurs activités, toutes les entreprises chimiques et pharmaceutiques cotées en bourse s'obligent à présenter régulièrement aux analystes financiers leurs résultats et prévisions économiques.

Celles qui se donnent aussi la peine de communiquer sur leurs réalisations techniques se comptent sur les doigts d'une main. Régulièrement, BASF pour la chimie, ou GlaxoSmithKline pour la pharmacie, invitent la presse technique à visiter leurs centres de recherche ou leurs sites de production.

Wacker Chemie s'inscrit dans ce club fermé d'entreprises où science et finance font bon ménage. Depuis 2003, l'entreprise fait coïncider sa conférence de presse économique avec une présentation technique de ses innovations. Pour une société familiale non cotée en bourse, une telle initiative restait facultative. Souci réel de transparence ou pressentiment de changements futurs ? Depuis 2007, entrée en bourse oblige, la conférence de presse est devenue obligatoire.

Coincidence heureuse, les performances économiques 2006 s'avèrent exceptionnelles. Wacker s'impose donc aussi par l'efficacité de sa gestion. Les écoles de management ne devraient-elles pas s'emparer d'une telle entreprise pour rédiger « une étude de cas » ?

Le cas Wacker : une initiation à la chimie industrielle

En effet, lors de la conférence de presse du 22 mars 2007 au siège de Wacker à Munich, le Dr Peter-Alexander Wacker s'est déclaré particulièrement satisfait. Et pour cause : le chiffre d'affaires et le bénéfice de l'année 2006 ont atteint des chiffres records, les meilleurs de toute l'histoire d'une société bientôt centenaire (*tableaux I et II*) ! Ne les commentons pas. Utilisons-les plutôt comme argumentaire pour analyser les causes profondes d'une telle réussite. Occasion de proposer ainsi une rapide initiation à la chimie industrielle.

Au jeu des « et si c'était... ? », avançons deux réponses :
- si Wacker était une automobile, l'entreprise serait davantage un véhicule tout-terrain, plutôt qu'une voiture de course ou qu'un gros camion ;
- si Wacker était un textile, elle serait une belle étoffe, souple et résistante, confectionnée à partir d'une trame financière tissée dans une chaîne technique.

La « trame » financière

La trame financière se compose elle-même de trois « navettes », pour rester dans le textile.

Le statut juridique

La société familiale entre en bourse

Créée en 1914 par le Dr Alexander Wacker, la société était spécialisée au départ dans l'électrotechnique, et en particulier dans l'exploitation des fours électriques à carbure de calcium. Tout naturellement, elle base son développement sur la fabrication de dérivés de l'acétylène : acétaldéhyde, anhydride et acide acétiques, chlorure de vinyle, solvants chlorés... Dès 1921, Hoechst, le puissant voisin, s'intéresse de près à la société familiale dont les activités sont parallèles – souvent complémentaires, parfois concurrentes. Au fil du temps, Hoechst accroît sa participation à 50 % et, au gré des circonstances, l'un ou l'autre des deux partenaires prend la direction de l'entreprise.

La création d'Aventis et le désengagement de Hoechst de la chimie changent la donne. En avril 2001, la famille du fondateur commence à s'octroyer une courte majorité [1]. Mais lorsque Sanofi-Aventis veut se désengager totalement de la chimie, la famille Wacker rachète en 2006 les parts

que Sanofi-Aventis détenait dans l'entreprise.

Ce rachat – la taille de l'entreprise équivaut à plus de la moitié du Rhodia actuel – et la mondialisation de ses activités – avec les investissements que cela implique – contraignent l'arrière petit-fils du fondateur à faire appel au marché financier. Moins du tiers du capital (28,75 % exactement) est introduit en bourse au milieu de l'année 2006. La SARL



Le Dr Peter-Alexander Wacker, actuel PDG de Wacker Chemie. © Wacker Chemie.

Tableau I - Résultats financiers comparés (millions €).

	2005	2006	variation (%)
Chiffre d'affaires	2 755	3 337	+ 21
Investissement	299	525	+ 76
Dépenses R & D	147	152	+ 4
Bénéfices avant investissement et impôts	263	456	+ 74
Bénéfice net	144	311	+ 117
Cash flow	159	185	+ 16

Tableau II - Répartition et évolution du chiffres d'affaires (millions €) en bref.

Par division	2005	2006	variation (%)	part 2006 (%)
Silicones	1 119	1 287	+ 15	38,6
Polymères	474	560	+ 18	20,2
Chimie fine	111	113	+ 2	
Polysilicon	288	326	+ 13	47,6
Siltronic	925	1 263	+ 37	
Par zone géographique				
Allemagne	572	658	+ 15	19,7
Europe (hors All.)	840	961	+ 14	28,8
Continent américain	615	659	+ 7	19,7
Asie	639	961	+ 50	28,8
Autres	89	98	+ 10	2,9
TOTAL	2 755	3 337		100

(société à responsabilité limitée) à statut allemand se transforme en SA (société par actions). Cette modification juridique n'a pas d'incidence sur le déroulement et l'ambiance de la conférence de presse. L'équipe dirigeante veillera à ne pas perdre le contrôle d'une stratégie d'entreprise qui lui a réussi jusqu'à présent. Preuve que le statut juridique d'une entreprise s'avère moins important que la motivation profonde de son équipe dirigeante et de son personnel.

Les « bijoux de famille »

Un portefeuille singulier, en constante évolution

L'entreprise s'est toujours montrée soucieuse de la pérennité de son patrimoine industriel. Elle devrait le rester. En passant en revue le trésor familial, deux constantes se dégagent :

- Au fil du temps, l'entreprise s'est appropriée des technologies complexes. Exemples ? Au départ, le four électrique pour la production du carbure de calcium, puis, chronologiquement, le réacteur de polymérisation sous pression pour la production des copolymères éthylène/acétate de vinyle (Vinnapas®), le lit fluide pour la synthèse directe des chlorosilanes et le séchage des poudres de Vinnapas®. Le coût élevé d'accès à de telles technologies – en investissement matériel et en savoir-faire – réduit d'emblée le nombre de concurrents...

- L'entreprise n'a pas hésité à intégrer des innovations de rupture : les silicones, dans les années 1945-46, en commençant par l'exploitation des travaux de Müller sur la synthèse directe des chlorosilanes, les technologies de fabrication des wafers* de silicium ultra-pur pour la microélectronique à partir de 1980. Mais elle conserve simultanément et adapte les anciennes lignes de produits aux exigences des marchés traditionnels – les latex dispersables ou les mastics silicones... La coexistence de cette double approche limite les risques. Elle porte bien la marque d'une gestion de « père de famille ».

En intégrant progressivement ces technologies complexes, en se séparant aussi d'activités non stratégiques – des polymères de commodité, comme le PVC, des céramiques récemment... –, Wacker s'est imposé progressivement comme le leader mondial du développement et des applications du silicium, sous toutes ses formes.

En résumé, un portefeuille singulier et bien garni, à porter à l'actif du bilan. Les unités de production, les laboratoires de R & D en constituent la preuve matérielle (voir ci-après). Un tel actif ne devrait pas déplaire à des analystes financiers !

L'intendance ou la gestion des affaires

Des ventes et des bénéfices record dans une conjoncture mitigée

L'entretien et le redéploiement d'un tel portefeuille nécessitent des fonds. Ceux-ci proviennent des bénéfices du compte d'exploitation ou du compte de résultats, l'équivalent d'un budget familial et d'un porte-monnaie de particulier. Un bon compte d'exploitation exige une bonne organisation des activités technico-commerciales. Les deux activités majeures, le silicium et le carbone pour résumer, sont réparties en cinq divisions opérationnelles indépendantes :

- Trois basées sur le silicium : respectivement *Silicones*, *Siltronic*, concentrée sur la production des tranches de silicium pour les semi-conducteurs, et *Polysilicon*, pour la production de silicium polycristallin ultra-pur. Ce silicium est vendu à Siltronic, mais aussi à ses concurrents directs dans la microélectronique. Il est aussi vendu de plus en plus pour les applications photovoltaïques pour cellules solaires. Le chiffre d'affaires 2006 de la ligne silicium s'est élevé à 85 % du total des ventes de l'entreprise !



Silicium polycristallin pour cellules photovoltaïque. © Wacker Chemie.

- Deux plus traditionnelles, basées sur la chimie organique et les biotechnologies, au sein des divisions *Polymères* et *Chimie fine*, avec par exemple les cyclodextrines ou les biotechnologies pour la production d'acides aminés.

Par rapport à 2005, la croissance des ventes 2006 est de 21 %. Le bénéfice net croît de 116 %, et celle du cash-flow – en gros les liquidités – de 16 % (tableau I). La rentabilité des capitaux investis, le point de mire de tous les analystes financiers, se situe à 18 %. C'est une performance si l'on considère : - que ces résultats ont été acquis à une période d'augmentation sensible des prix de l'énergie et des deux matières premières essentielles (éthylène, + 23%, et méthanol, + 60%) ; - et que les investissements productifs ont augmenté simultanément de 75 %, passant de 299 à 525 millions d'euros exactement.

Ce ratio financier est six fois plus important que le taux d'intérêt actuel du livret A. De quoi faire rêver les concurrents !

Des investissements en production et en R & D

Ces derniers ont été consacrés majoritairement à des augmentations de capacités de production. Citons à titre d'exemples :

- celle du silicium polycristallin à l'usine mère de Burghausen en Bavière (avec une capacité de 6 500 t/an en 2006 pour atteindre 22 500 en 2010) ;

- celle des tranches de 300 mm de silicium, toujours à Burghausen et dans celle de Freiberg en Saxe.

Il s'agit de préserver les places de 2^e producteur mondial pour le silicium polycristallin et de 3^e fabricant mondial de wafers pour Siltronic !

Avec une augmentation de 4 %, les dépenses de R & D représentent 6 % du chiffre d'affaires, ce qui situe Wacker parmi le top 10 de la chimie mondiale !

L'augmentation du coût de la main d'œuvre ressort à 11 %. Le personnel n'augmente que de 1,6 % (+ 250 personnes à 14 668 dont 77 % en Allemagne), à contre sens de la réduction des effectifs observée majoritairement dans l'industrie chimique.

La « chaîne » technique

La trame financière décrite précédemment se glisse discrètement dans une chaîne technique, cette dernière se composant de trois maillons essentiels.

La vision stratégique

Des produits techniques répondant aux attentes du marché

La pérennité de toute entreprise est assurée par la rentabilité de ses ventes. Tout acte commercial concrétise l'adéquation du produit ou du service offert à une demande du marché bien identifiée. Cette rencontre ne doit rien au hasard. Une minutieuse adaptation technique du produit chemine de pair avec une patiente analyse du besoin du client. Cependant, une bonne vision technico-commerciale, et parfois la chance, peuvent favoriser cette convergence. Donnons deux exemples :

- Le niveau des ventes de poudres ou dispersions Vinnapas® – des copolymères éthylène/acétate de vinyle – a profité de la versatilité de leurs applications. Sous des formes diverses, elles s'utilisent dans la formulation de colles pour carrelage, d'enduits extérieurs ou de mortiers de jointoiement. La bonne santé actuelle du bâtiment dans les pays en voie de développement, en Europe de l'Est et en Asie, a récemment relancé la consommation de ces dispersions. Dans les pays développés, c'est l'élévation du prix de l'énergie et les travaux d'isolation des maisons qui ont relancé les travaux de rénovation de l'habitat. Cette bonne conjoncture a aussi stimulé la vente des mastics silicones utilisés dans le vitrage et le double-vitrage. Au contraire de certains de ses concurrents, Wacker avait eu le flair de ne pas se séparer de ces dispersions !

- À l'inverse, Wacker avait pris des risques en se lançant dès 1980 dans la production de silicium ultra-pur. La conjoncture n'était pas toujours favorable. Aujourd'hui, la crise de 2001 est oubliée [2]. En allant capter la valeur ajoutée en aval, dans la fabrication de wafers, Wacker a sauvegardé son investissement R & D initial. La société profite aujourd'hui du boom de la microélectronique. En 2006, la demande dans les semi-conducteurs a été forte – une augmentation moyenne de 10 % pour les téléphones mobiles, les ordinateurs personnels, les caméras digitales et les MP3. Et cerise sur le gâteau, les problèmes de l'énergie actuels donnent des ailes

au silicium photovoltaïque. Même si les prévisions du coût de l'électricité par cellules solaires avancées par les techniciens de Wacker paraissent optimistes.

Les bons résultats 2006 s'expliquent donc par une stratégie technico-commerciale cohérente, faite de patience et de risque calculé. Les bons produits au bon moment !

Bref, Wacker part résolument à la conquête des marchés et des zones géographiques où ses « spécialités » s'avèrent compétitives, en s'associant, si besoin, avec des utilisateurs locaux, bien au fait des spécifications des produits. L'association Siltronic/Samsung à Singapour dans les wafers de silicium illustre cette démarche.

Les unités de fabrication

Des procédés intégrés sur site

La pertinence des procédés de fabrication et la flexibilité des unités de production garantissent la fiabilité des fabrications – en qualité et délais de livraison. Mais ce sont les niveaux d'intégration des procédés qui réduisent significativement les coûts d'exploitation.

L'accès au trichlorosilane et au silicium ultra-pur en fournit l'exemple (figure 1). L'acide chlorhydrique et l'hydrogène tournent en boucle et le tétrachlorosilane – provenant de la décomposition du trichlorosilane en silicium – est réutilisé pour produire la silice servant au renforcement des silicones. La décomposition du trichlorosilane, avec dépôt de silicium sur une tringle, se fait dans un four électrique (figure 2). Un retour aux sources pour Wacker !

Le procédé d'accès au trichlorosilane – silicium métallurgique + HCl – se fait en lit fluide. Comme la synthèse directe des chlorosilanes, les matières premières de base de toutes les silicones : silicium métallurgique + chlorure de méthyle. Et ce n'est pas un hasard. Un même type de matériel, des procédures de contrôle et d'analyse équivalentes dans deux installations similaires ! Le cumul d'expérience joue à fond ! La visite du site de Burghausen en 2005 et celui de Nünchritz en 2007 ont d'ailleurs montré que cet effort d'intégration porte à présent sur l'ensemble d'un site.

Des installations tournant à pleine capacité

Une réduction de coût s'obtient aussi en saturant l'installation. Le taux d'utilisation d'une installation dépend de l'adéquation de la taille de l'installation avec la demande du marché.

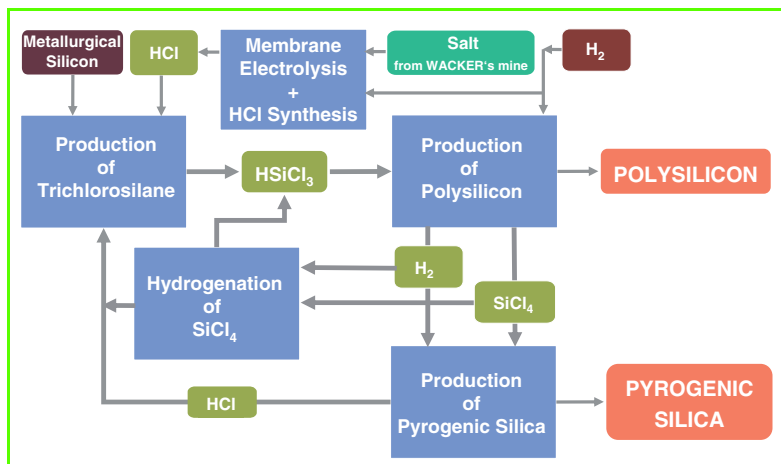


Figure 1 - Un exemple d'intégration de procédés sur site. © Wacker Chemie.

La planification des augmentations de capacité s'avère toujours délicate. La forte demande actuelle explique à la fois la bonne saturation des installations et les augmentations de capacité figurant dans les programmes d'investissement à venir. Citons entre autres, en dehors des capacités de silicium déjà mentionnées :

- l'extension des capacités de polysiloxanes à 100 000 t à Nünchritz ;
- le démarrage d'une unité de mastics et de silice pour silicones sur le site de Zhangjiagang (Chine), prévue pour 2008 ;
- l'extension à 30 000 t/an des capacités de production de poudres Vinnapas® à Burghausen et à Nanjing (Chine), ce qui fera à terme une capacité totale de 60 000 t/an.

Le partenariat avec des confrères ou des clients aval est une autre voie de réduction du coût des investissements. Wacker n'a pas hésité à y recourir cette année :

- sur le site de Zhangjiagang, en s'associant avec Dow pour monter une unité de siloxanes, en cours de construction, pour conquérir le marché chinois ;
- en s'associant avec Samsung Electronics dans le but d'atteindre une production de 300 000 tranches de silicium de 300 mm d'ici la mi-2008.

Les innovations

Un dialogue permanent entre recherche fondamentale et appliquée

Le moteur et le carburant qui actionnent le métier à tisser sont fournis par les innovations. La confiance et le soutien des dirigeants à la R & D est indéniable et se traduit de différentes manières :

- Depuis plus de quinze ans, le *Prix Wacker pour le silicium* est attribué tous les deux ans à une contribution universitaire originale.
- Wacker est le promoteur et le moteur des *Journées européennes du silicium* qui réunissent tous les deux ans les producteurs européens de silicones et les équipes universitaires avec lesquelles ils collaborent. Les journées 2007 ont eu lieu au Pays de Galles chez Dow.
- Une *chaire Wacker des matériaux macromoléculaires pour la chimie des silicones* vient d'être créée à l'Université Ludwig-Maximilian à Munich, dirigée par le professeur Bernhard Rieger.

Mais la marque la plus crédible de cette confiance en la R & D reste le maintien d'une équipe de recherche « corporate » en interne, de 200 personnes. À moins qu'elle ne traduise une méfiance vis-à-vis de la recherche purement universitaire, et donc une volonté de la contrôler et une nécessité de la filtrer ?

Au moment où la plupart des grands groupes chimiques mondiaux ont supprimé leurs équipes de recherche centrale

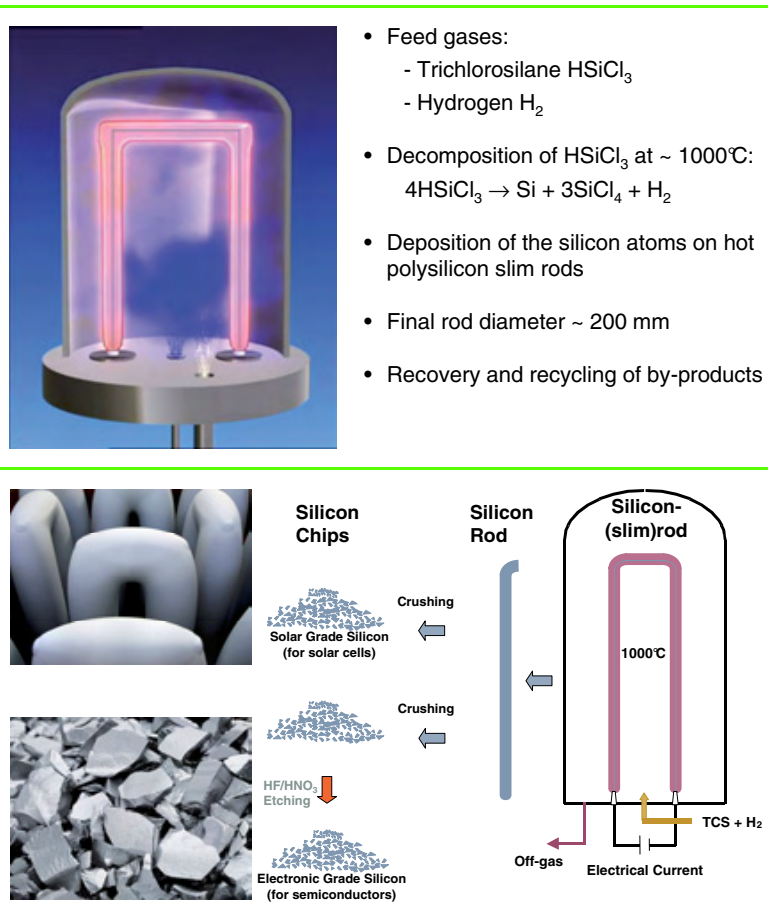


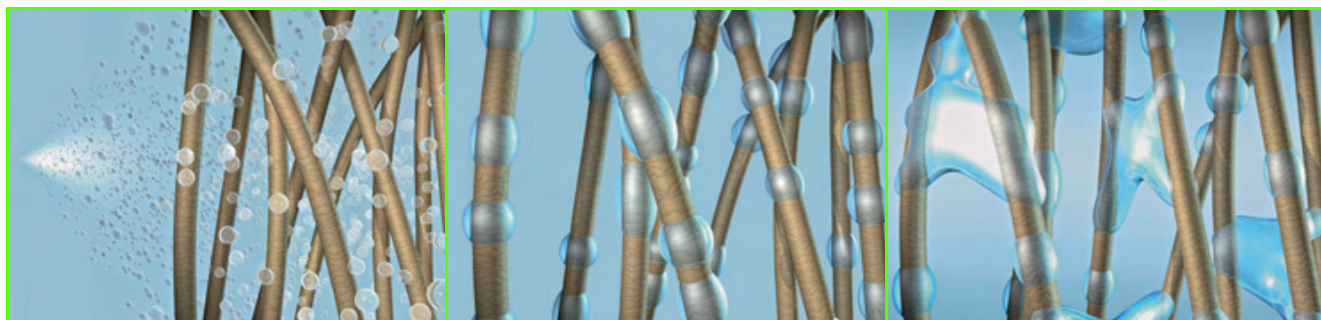
Figure 2 - Le silicium ultra-pur chez Wacker : chimie et technologie de sa production (en haut), ses applications (en bas). © Wacker Chemie.

pour les mettre à la disposition des entités opérationnelles, Wacker préserve son équipe centrale du court terme.

Les présentations faites à Munich ont montré comment, en s'attaquant aux problèmes scientifiques de fond, elles aident de manière significative les diverses divisions à adapter leurs produits. La mise au point de toute une gamme de nouveaux matériaux hybrides silicones/organiques démontre bien cette volonté de diversification. Exemples ?

- des élastomères silicones thermoplastiques (Geniomer®), compatibles avec les polymères organiques traditionnels ;
- des polymères silicones greffés permettant d'optimiser des compromis intéressants, comme celui de la tenue et du toucher des laques pour cheveux (Belsil®), ou celui du toucher et de l'absorption d'eau des serviettes de toilette...

Comme par le passé, l'objectif de ce groupe consiste aussi à préparer les innovations de demain. Dans les produits à base de carbone, le groupe explore de nouvelles molécules ou voies d'accès : fabrication industrielle de cyclodextrines,



Visualisation du dépôt et de la fixation des polysiloxanes sur les cheveux.

ces « nouvelles molécules séquestrantes » – par biotransformation de l'amidon –, et de L-cystéine – en intervenant sur le métabolisme d'*E. coli*. Citons aussi la modification chimique de protéines natives et l'oxydation d'éthanol en acide acétique par voie biogénique (procédé Butox®)...

La compréhension des relations entre les propriétés physico-chimiques des produits et leurs propriétés d'usage ne se fera pas sans un dialogue permanent entre recherche fondamentale et appliquée.

Pistes de réflexion en guise de conclusion

En allemand, « wacker » signifie brave, vaillant. Essayons d'exploiter cette coïncidence par deux observations utiles pour l'avenir de l'industrie chimique en Europe. Essayons de voir ce qui explique la « bonne forme » du groupe.

Vers des entreprises industrielles responsables

La réussite de Wacker tient incontestablement à sa stratégie industrielle. Adapter et développer son patrimoine industriel, telle est l'ambition de l'équipe dirigeante. Ce modèle est à l'opposé de celui des fonds d'investissements qui sévissent de plus en plus dans la chimie. La stratégie de ces derniers est exclusivement financière : acquérir des activités industrielles en mauvaise santé et les vendre avec bénéfice, après un traitement, toujours sous la forme d'une sévère cure d'amaigrissement.

L'observation montre que ce sont généralement les entreprises patrimoniales qui sont les plus performantes. Nous l'avons relevé à plusieurs reprises [3]. Wacker en apporte une nouvelle fois la démonstration. Il n'est pas seul. À la récente conférence biannuelle de la GDCh à Ulm, un exposé a été consacré aux cristaux liquides développés par Merck. Michael Römer, de l'équipe de direction de Merck, a clairement expliqué que sans l'engagement de la famille, la réussite industrielle du projet n'aurait jamais pu se concrétiser. Wafer de silicium et cristaux liquides, deux réussites majeures d'entreprises familiales ! Le coût et le temps de mise sur le marché de ce type de « spécialités chimiques » s'avèrent à présent élevés et aussi long que ceux d'un médicament ! Pour les activités à long terme, les dirigeants compétents des entreprises patrimoniales ont davantage le goût du risque, le courage nécessaire pour affronter le mauvais temps !

Le propriétaire de l'entreprise n'est-il pas un pilote plus attentif – avec l'histoire dans le rétroviseur et la réussite à long terme en point de mire – qu'un simple gérant ou régisseur, plus préoccupé à se servir qu'à servir ? L'attribution de stock-options ne transforme pas leurs détenteurs en propriétaires avisés du jour au lendemain !

Wacker donne l'exemple d'une entreprise responsable, qui ne fait pas de la délocalisation un levier de gestion prioritaire. La part des exportations et celle du personnel travaillant en Allemagne (respectivement 80 et 77 %) montrent qu'à son niveau, Wacker contribue à l'effort d'exportation dont l'Allemagne se fait le champion en Europe. Burghausen en Bavière (avec plus de 12 000 employés), Nünchritz (plus de 500 millions d'euros d'investissement sur ce

site de près de 1 000 personnes depuis le rachat à Hüls en 1998) et Freiberg en Saxe, c'est-à-dire dans l'ex-RDA, sont les têtes de pont de sa stratégie industrielle. Les fantassins se déploient en Asie, à l'attaque des marchés.

Puissent les « Wacker » se multiplier en Europe, pour que l'Europe conserve son leadership dans la chimie.

Une entreprise : de la recherche... mais pas uniquement

« Le cas Wacker » démontre que toute réussite industrielle est un tissage harmonieux de compétences techniques et financières. Elle résulte d'une alchimie complexe, d'un « mix » dont chacun des six ingrédients du métier à tisser est essentiel. Pour que le « véhicule tout-terrain » avance, il faut que l'investissement initial et les frais de fonctionnement soient compatibles avec les bénéfices des missions ou des aventures programmées. Certes, des connaissances scientifiques sont indispensables pour innover. Mais du brevet, ou d'une publication, à la réussite commerciale d'une innovation, la route est longue et difficile. Des compétences technologiques pour concevoir et exploiter les unités de production, un réseau technico-commercial clairvoyant pour adapter les spécifications et des moyens financiers considérables pour les financer doivent être sollicités avant de déboucher sur des innovations commerciales, et donc des emplois. En d'autres termes, quand la faisabilité a été démontrée, le travail ne fait que commencer. C'est là où le soutien et la persévérance de la direction sont les plus utiles.

La science n'est qu'un des ingrédients de la potion magique. De quoi contraindre à davantage de modestie les thuriféraires de la recherche fondamentale. Mais la science et la recherche sont des ingrédients indispensables. De quoi inciter l'industrie à faire preuve de moins d'indifférence vis-à-vis de la recherche fondamentale, à s'intéresser davantage à elle.

Seule une concertation sans arrière-pensées entre les laboratoires de recherche publique et l'industrie permettront à l'économie européenne de tenir sa place dans la compétition mondiale. N'est-ce pas précisément le rôle du 7^e PCRD de la Commission européenne et des pôles de compétitivité en France ?

Note et références

* *Wafer* : mot anglais désignant une tranche, c'est-à-dire un disque assez fin de matériau semi-conducteur, à base de silicium actuellement.

- [1] Schorsch G., Wacker-Chemie : la famille reprend les commandes et annonce une année 2000 record, *L'Act. Chim.*, juillet-août 2001, p. 30.
- [2] Schorsch G., Comment Wacker a-t-il surmonté la crise des semi-conducteurs ?, *L'Act. Chim.*, juillet 2002, p. 15.
- [3] Schorsch G., Les chambres de commerce exposent leurs trésors... ou quelques règles d'or pour l'innovation, *L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 43.



Gilbert Schorsch

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

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

Index des annonceurs

Coatex	p. 34	INRA-CEPIA (Caractérisation et Élaboration des Produits Issus de l'Agriculture)	2 ^e de couv.
Cognis	p. 35	LCC (Laboratoire de Coordination)	p. 33
EDIF	p. 39	LEDSS-DCM (Division de Chimie Moléculaire)	p. 39
EDP Sciences	p. 5, 33	UdPPC	p. 3
EuCheMS Chemistry Congress	4 ^e de couv.	UP-tex	p. 35

Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Gorges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort – Tél. : 01 43 53 64 00 – Courriel : edition@edif.fr

Mélanie Spothheim-Maurizot, Mehran Mostafavi, Thierry Douki et Jacqueline Belloni



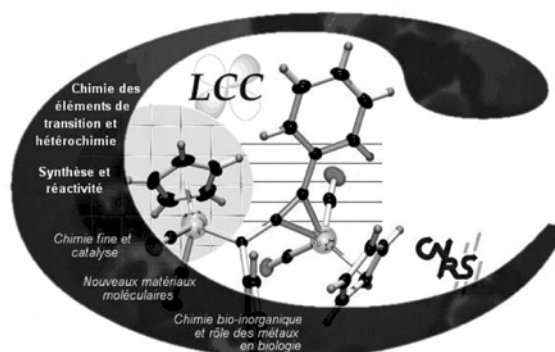
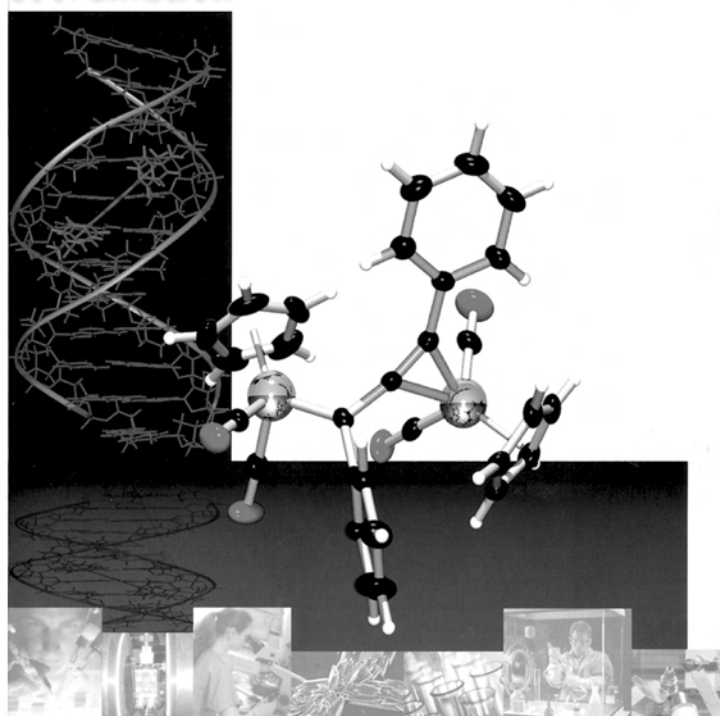
Ce livre fait le point sur les apports nombreux et originaux de la chimie sous rayonnement à la connaissance fondamentale du domaine très vaste de la réaction chimique et de ses applications. Ses techniques permettent en effet d'élucider les mécanismes physico-chimiques intimes en chimie inorganique, organique (y compris dans l'espace...) ou en biochimie. Cette compréhension est appliquée en outre, en science des matériaux, pour contrôler précisément des synthèses par le rayonnement, comme la radiopolymérisation, le radiogreffage, le traitement spécifique des surfaces (textiles, peintures, encres,...), la synthèse de nanomatériaux complexes, la dégradation de polluants de l'environnement ou la radiorésistance de matériaux pour le nucléaire. En sciences de la vie, l'étude des effets du rayonnement sur les macromolécules du vivant (ADN, protéines, lipides) permet non seulement de comprendre les mécanismes biologiques sains ou pathogènes mais aussi d'améliorer notre santé. Notamment, des avancées majeures dans la radiothérapie anti-cancéreuse, dans la radioprotection des travailleurs du nucléaire et de la population en général, ainsi que dans le traitement des aliments ou la radiostérilisation des médicaments ont pu être obtenus grâce à ces recherches.

Abondamment illustré et rédigé en anglais par les meilleurs spécialistes internationaux qui ont fait l'effort de se rendre accessibles, cet ouvrage intéressera tant les curieux d'un domaine scientifique nouveau pour eux que les étudiants séduits par le côté original et pluridisciplinaire du domaine. À l'heure où les recherches en chimie sous rayonnement connaissent dans beaucoup de pays un développement spectaculaire, ce livre devrait attirer de nombreux nouveaux-venus dans le domaine.

Livre en anglais
Parution prévue vers mars 2008
ISBN : 978-2-7598-0024-7
Prix : 59 € TTC - 250 pages environ

www.edpsciences.org // // www.lactualitechimique.org

La Chimie moléculaire au cœur du vivant, de la santé, des nanotechnologies, et du développement durable



Laboratoire de Chimie de Coordination
205, route de Narbonne
31077 Toulouse Cedex
Tél. : +33 (0) 5 61 33 31 00
Fax : +33 (0) 5 61 55 30 03

Directeur : Bruno CHAUDRET - Directeur de Recherche au CNRS - Membre de l'Académie des Sciences

Laboratoire de Chimie de Coordination

L'AC en 2008

Ce que la rédaction vous mitonne entre autres pour cette année :

- des **dossiers** : sur la chimie sous rayonnement (février), l'enseignement des polymères (retour sur les JIREC 2006, mai)...
- des **numéros spéciaux** : La photochimie pour transformer la matière (mars), Chimie et patrimoine volume 2 (avril), Chimie organique physique - Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juillet), Chimie et cosmétologie (octobre-novembre) ;
- des **livres hors série** : *Radiation Chemistry* (1^{er} trimestre), *La chimie et la mer*, en collaboration avec la Fondation de la Maison de la Chimie (2^e semestre) ;
- et la suite de nos **deux nouvelles rubriques** : Les chroniques et Chimie des aliments et du goût.

Pour ne pas manquer les prochains numéros, pensez à renouveler votre abonnement sans tarder si vous ne l'avez déjà fait !

Industrie

Prix Pierre Potier 2008

Pour la troisième année consécutive, la Fédération Française pour les sciences de la Chimie et l'Union des Industries Chimiques reconduisent ensemble, à la demande du gouvernement, l'organisation des prix scientifiques et technologiques Pierre Potier sur le thème : « L'innovation en chimie en faveur du développement durable ».

Les prix Pierre Potier sont devenus en peu de temps un véritable label pour les entreprises, comme en ont témoigné certains des premiers lauréats, quelle que soit la taille de l'entreprise concernée. Ils récompenseront cette année des réussites industrielles récentes (2006-2007) ou en cours de réalisation dans les domaines suivants :

- la conception, fabrication et commercialisation de produits propres plus respectueux de l'environnement, plus particulièrement les produits faisant partie de la vie quotidienne ;

- l'utilisation raisonnée des ressources renouvelables au service de procédés chimiques, soit en utilisation directe, soit à l'occasion d'autres usages ;
- la création d'entreprises dont les technologies relèvent des principes de la chimie verte ;
- des projets destinés à l'amélioration de l'environnement grâce à l'utilisation des technologies et produits de la chimie.

Les entreprises candidates (grandes entreprises, PME/PMI, start-up) sont invitées à remplir un dossier avant le **15 avril 2008** pour faire acte de candidature.

- www.sfc.fr/FFC/PrixPierrePotier/2008/PrixPierrePotier2008.htm

Programme Junior Consultance

Votre entreprise utilise des produits, concepts ou méthodes relevant de la chimie, y compris du couplage chimie/environnement, et vous souhaiteriez bénéficier de l'expertise de jeunes scientifiques de 30-40 ans d'origine universitaire ou travaillant dans les grands organismes publics de recherche ? Le programme *Junior*

Consultance, financé par la Fondation de la Maison de la Chimie et géré en partenariat avec le pôle de compétitivité Axelera, s'offre à vous !

Ouvert à toutes les entreprises sur l'ensemble du territoire national, notamment les PME/PMI, chaque projet peut mobiliser jusqu'à 30 journées de consultation par an, renouvelable deux fois. La base de rétribution du jeune chercheur consultant sera de 500 €/jour, cofinancée à part égale par la Fondation de la Maison de la Chimie et l'entreprise d'accueil.

- Renseignements : Alain Ramet, Fondation de la Maison de la Chimie. Tél. : 09 53 72 85 86. Courriel : alain.ramet@free.fr
Couplage chimie/environnement : Laurence Cabanne, Axelera, 60 avenue Jean Mermoz, 69003 Lyon.
Courriel : laurence.cabanne@axelera.org

Prix Rhodia Pierre-Gilles de Gennes pour la science et l'industrie

Après avoir inauguré tout récemment le Pôle Innovation Pierre-Gilles de Gennes dans la région bordelaise (voir *L'Act. Chim.*, 2007, 314, p. 54), le groupe Rhodia continue à rendre hommage à ce grand scientifique en créant un prix qui portera son nom.

Attribué tous les deux ans à des scientifiques en activité, ce prix international d'un montant de 200 000 € récompensera une œuvre scientifique ou technologique majeure dans le domaine de la chimie, de la physique ou de la physico-chimie, ayant eu un impact fort sur le rapprochement de la recherche académique et du monde industriel, comme par exemple : une innovation de rupture avec une réalisation industrielle avérée

ou un transfert de technologie majeur ; la création d'une entreprise innovante et pérenne ; un fait scientifique ou technologique original et marquant, ayant généré de nouveaux échanges et recherches au sein de la communauté scientifique. Présidé par Paul Chaikin (Académie des sciences des États-Unis, Université de New York), le jury regroupe d'éminents scientifiques dont trois prix Nobel.

La dotation du prix sera répartie entre le chercheur et une bourse destinée à financer ses travaux. Les lauréats seront sélectionnés parmi les propositions reçues de leurs pairs et les candidatures libres. Le premier prix sera remis en mai 2008. Le dossier de candidature est à adresser **avant le 15 février** (voir modalités sur le site).

- http://www.rhodia.com/fr/downloads/PGG_WEB.pdf



**Innovation, Dynamisme,
Flexibilité.
Notre expertise
vous est dédiée.**

Nos capacités d'innovation font progresser vos formulations dans de multiples applications : minéraux, papier, peinture, traitement des eaux, céramique, détergence, cosmétique, textile...

www.coatex.com

COATEX SAS
35, rue Ampère - BP 8 - ZI Lyon Nord
69730 GENAY - FRANCE
Tél. +33 4 72 08 20 00
Fax +33 4 72 08 20 30



La chimie au quotidien

Les nouvelles technologies
au CNAM

Le Cnam et *La Recherche* vous proposent la nouvelle saison du cycle de conférences mensuelles « Qu'en savez-vous vraiment ? ». Cette année, chaque dernier jeudi du mois, ce sont les nouvelles technologies de notre quotidien qui livreront leurs secrets à tous les curieux qui veulent être des utilisateurs plus intelligents.

Au programme : les centrales nucléaires de demain (janvier), les nouveaux verres (février), le vote électronique (mars), le Falcon 7X (avril), le web nouvelle génération (mai) et le papier électronique (juin).

- 18h30-20h, Musée des Arts et Métiers (Paris 3^e) et également en visioconférence dans de nombreux sites Cnam.
Entrée libre, inscription souhaitée.
www.arts-et-metiers.net

Erratum

L'analyse récente *in situ* de vitraux de la Sainte-Chapelle par spectrométrie Raman a montré que de nombreux éléments de vitraux, dont celui que nous avons choisi pour illustrer l'article de Josette Fournier dans le numéro « Chimie et patrimoine culturel » (312-313, p. 114), étaient en fait des restaurations du XIX^e siècle. Le travail complet a été publié récemment dans le *Journal of Cultural Heritage*⁽¹⁾ et est disponible en français sur le site HAL⁽²⁾. Merci à Philippe Colomban (LADIR, CNRS/Paris 6) de nous avoir fait part de ces précisions.

⁽¹⁾ Colomban P., Tournié A., On-site Raman identification and dating of ancient/modern stained glasses at the Sainte-Chapelle, Paris, *J. Cultural Heritage*, 2007, 8(3), p. 242.

⁽²⁾ <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00152273/fr>

cognis.
we know how



Nous utilisons des matières premières renouvelables issues de la nature et les transformons en produits ultra-performants dans le plus grand respect de l'environnement.



Acteur mondial de premier plan dans le secteur de la chimie de spécialités, Cognis axe sa démarche sur des tendances internationales comme le bien-être et le développement durable. Avec nos produits, nos concepts marketing et nos solutions personnalisées, nous apportons des impulsions nouvelles sur de nombreux marchés industriels : cosmétiques, soins corporels, détergents et lessives, denrées alimentaires, nutrition et santé, vernis et peintures, lubrifiants, textiles, phytosanitaire ou extraction pétrolière.



Tous les sites de Cognis sont soumis aux mêmes exigences très strictes en terme de qualité, environnement, santé, social et sécurité. Nous apportons la même attention à tous : collaborateurs, clients, toutes personnes directement concernées par nos activités.



En 2000, Cognis devient la première entreprise de chimie à recevoir deux certifications mondiales, ISO 14001 et ISO 9001 pour ses cycles de gestion qualité et environnement



Cognis France
185 avenue de Fontainebleau
F-77310 Saint Fargeau Ponthierry
TEL : +33 1 60 65 21 00
FAX : +33 1 60 65 21 01
<http://www.cognis.com>

L'avenir du textile

UP tex
[œp teks]

n. (de *up* ang. haut et *tex* textile)

Pôle de compétitivité

Le textile à haute performance

"2 grands chantiers"

- la customisation
- les textiles innovants du vêtement, de la maison, des usages techniques

"UP-tex est ouvert à toutes les entreprises qui misent sur un marché au grand avenir."

UP-tex

Tél. : 03 20 99 46 36
Fax : 03 20 99 24 90
contact@up-tex.fr



Recherche	Innovation
Matériaux souples	Mode
Technologie	Création

Livres



Meaningful scents around the world Olfactory, chemical, biological and cultural considerations

R. Kaiser

304 p., 98 €

Wiley-VCH/Verlag Helvetica Chimica Acta, 2006

Cet ouvrage nous invite à une exploration olfactive autour du monde à la recherche de senteurs rares et d'impressions fortes. Mais c'est également une source d'informations utiles pour tous les scientifiques intéressés, de près ou de loin, par le monde des odeurs.

La première partie, succincte, rappelle le rôle biologique des molécules odorantes, notamment dans le processus de pollinisation des fleurs, dresse un historique de l'utilisation des « plantes à parfums » et termine par un descriptif détaillé de la technique d'extraction des volatils utilisée dans le cadre de l'étude, basée sur le principe de la micro-extraction en phase solide.

La deuxième partie constitue l'essentiel de l'ouvrage, avec plus de 200 pages superbement illustrées de clichés de plantes, de fleurs et de fruits exotiques rares. L'auteur propose également des reportages photographiques de ses expéditions transcontinentales, allant de l'Amazonie à l'Asie, en passant par l'Europe et l'Afrique.

Chacun des 23 chapitres est riche d'informations précieuses sur les volatils les plus « caractéristiques » des effluves piégées à chaque étape de ce périple, mais également sur l'aspect historique et culturel des plantes dont elles émanent. On retiendra l'*Hymne de Confucius aux orchidées*, mais également la complexité de l'émanation de l'*Osmanthus fragrans* asiatique dont l'équilibre entre les notes florales et fruitées aurait inspiré aux parfumeurs le thème « floral » ; on percera le secret de l'odeur « typique » des tatamis japonais dont certains constituants soufrés se retrouvent également dans l'arôme du fruit de la passion ou le bouquet de certains vins ; on se perdra dans la « Forêt des abeilles » au Gabon, lors de l'expédition Makandée 99 de « l'opération Canopée », à la recherche

de la fleur entêtante du *Strophantus gratus* côtoyant l'inquiétant iboga aux propriétés hallucinogènes ; on croira reconnaître l'odeur caractéristique du poivron dans les effluves riches en pyrazines disubstituées d'un *Cycas* malgache avant de redécouvrir l'odeur moisie terreuse de la géosmine, familière de nos caves humides, chez les fleurs de cactées mexicaines, natives des contrées arides. Toute une symbolique commentée à chaque occasion mais ne nuisant en rien à l'intérêt scientifique de l'ouvrage qui propose une compilation importante de résultats analytiques inédits, illustrés de chromatogrammes et de structures chimiques des constituants les plus abondants ou les plus caractéristiques sur le plan olfactif.

Les compositions chimiques des différents extraits récoltés au fil des escales sont données dans leur intégralité dans la troisième partie de l'ouvrage, qui comporte une centaine de tableaux rapportant les résultats complets de leurs analyses par GC/MS réalisées au Département « Fragrance Research » de Givaudan (Dübendorf, Suisse). Toutes ces données sont très facilement accessibles, grâce à un index des espèces botaniques étudiées et de leurs constituants volatils.

L'auteur nous livre une densité impressionnante d'informations scientifiques et culturelles tout en préservant un équilibre harmonieux entre l'imaginaire, l'exotisme et la réalité scientifique du monde des odeurs, en nous proposant un ouvrage original dans un domaine qui passionnera aussi bien les chimistes, chercheurs ou analystes, que les parfumeurs.

Chantal Menut



Near-infrared spectroscopy in food science and technology

Y. Ozaki, W.F. McClure, A.A. Christy (eds)

408 p., 52,95 £

Wiley, 2007

Abondamment illustré, cet ouvrage est actuellement l'un des rares disponible sur le marché couvrant la spectroscopie proche infrarouge (PIR) et l'analyse multivariable appliquées aux différents domaines de l'agroalimentaire. Les auteurs ont une large expertise dans

ces domaines, ce qui apporte une vue d'ensemble de la théorie aux applications pratiques. Afin d'approfondir un domaine particulier, le lecteur trouvera en plus de nombreuses références en fin de chaque chapitre.

Le premier chapitre est consacré aux principes de base de la spectroscopie vibrationnelle et permet de comprendre l'origine des bandes d'absorption et l'influence de la liaison hydrogène sur les spectres. Suit un chapitre sur l'analyse spectrale incluant les prétraitements et l'utilisation de la corrélation 2D. Puis l'instrumentation PIR est décrite avec grands soins et ce chapitre se termine par un vaste tableau sur plusieurs pages donnant les coordonnées et l'équipement proposé par une soixantaine de constructeurs dans le monde. Un petit chapitre est ensuite consacré à la spectroscopie « time of flight ». L'imagerie PIR est abordée avec des applications sur les céréales et l'alimentation pour le bétail ; cette technique est en plein développement et a de nombreuses applications, en particulier en biochimie et pharmacie. Les différentes techniques d'échantillonnage sont passées en revue et on aborde ensuite les notions de variables latentes, puis la chimiométrie appliquée aux spectres PIR. Cette première partie assez généraliste peut s'adresser à tous ceux qui s'intéressent à la spectroscopie PIR.

La deuxième partie, qui se concentre sur les applications agroalimentaires avec forces détails et de nombreuses figures, apporte des solutions pratiques et économiques. On passe d'abord en revue les applications sur les produits naturels (fruits, végétaux, céréales, poissons et viandes), puis sur les produits transformés (farine, pain, produits à base de céréales, produits carnés et laitiers).

La troisième partie présente assez rapidement l'analyse en ligne et le contrôle de la fermentation. L'ouvrage se termine sur la détection de maladie bovine par analyse multivariable et PIR du lait.

L'analyse PIR est en plein essor et les ouvrages qui lui sont consacrés sont encore assez peu nombreux. Cette petite encyclopédie sera un guide précieux pour tous ceux qui s'occupent de sécurité alimentaire et de contrôle qualité des produits agroalimentaires, mais elle peut être aussi fort utile aux chercheurs et aux industriels travaillant dans d'autres domaines, même si les contraintes et la réglementation y sont assez différentes.

Gilbert Lachenal



De la science aux fourneaux

H. This

167 p., 25 €

Belin, Pour la Science, 2007

Ce nouvel ouvrage d'Hervé This, créateur en 1988 avec Nicholas Kurti de la gastronomie moléculaire et figure médiatique de la science appliquée à la cuisine, explore les bases de la pratique culinaire en mettant les connaissances scientifiques et technologiques au service de l'« acte de cuisiner ».

Présenté comme un livre de recettes culinaires sous forme de courts articles de deux pages, cet ouvrage est aisément consultable à l'aide d'un index détaillé, mais peut aussi bien entendu être lu chapitre par chapitre ou d'un bout à l'autre. De nombreux articles sont étayés par des références bibliographiques qui justifient les explications et les recommandations culinaires de l'auteur.

Après un rappel de quelques notions de base de la technologie culinaire – phases physico-chimiques (gaz, liquides, solides), constituants des aliments (protides, lipides, glucides) –, le livre est divisé en sept grands chapitres dans lesquels sont donnés des notions générales et des exemples concrets.

Le premier chapitre concerne la physiologie sensorielle où des éléments importants de la sapiction (perception des

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (le « Bup »)

La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.



N° 899 (2) (décembre 2007)

Numéro spécial « Enseignement supérieur »

- Le plutonium : un matériau fascinant, par M. Boivineau.
- Étude d'un système redox de référence pour les mesures électrochimiques : le ferrocène, par C. Aronica, P. Fleurat-Lessard, S. Breteau, S. Vigier.
- Simulateur de chromatogrammes avec effet de solvant, par T. Briere.
- Les ligands polydentes : effet chélate et effet macroclicque, par R.-E. Eastes, F. Daumarie-Vedrenne.
- Transport diffusif de l'ion permanganate à travers une pseudo-membrane organique, par R.-E. Eastes, F. Daumarie-Vedrenne.

N° 899 (3) (décembre 2007)

Corrigés des concours 2007

- Agrégation de sciences physiques (concours externe et interne).
- CAPES de sciences physiques (concours externe et interne).

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

saveurs) sont décrits. Le deuxième traite des rapports entre la santé et l'alimentation et explique les raisons de l'effet bénéfique pour la santé de certains aliments. Le troisième exemplifie les méthodes analytiques (chromatographie, spectrométrie) utilisées pour expliquer les raisons du goût plus ou moins bon des aliments. Puis est décrit le rôle de la physico-chimie, en particulier celui des gels, dans la mise en œuvre des aliments. Alors que le chapitre 5 donne des pistes pour comprendre et donc pour perfectionner la technologie culinaire, permettant de tout savoir sur les sauces (23 types répertoriés !) et les eaux de sauce, le sixième chapitre donne de nombreux conseils culinaires pour que le « bon » devienne « meilleur ».

Le dernier chapitre est une vue futuriste de la cuisine qui fera appel au

« constructivisme » pour obtenir des effets gustatifs prédéterminés. Il décrit notamment le « pianococktail », prototype d'appareil pour automatiser la recherche de mets nouveaux en utilisant des microréacteurs à injection de liquides, de gaz ou de solides pulvérisés. En résumé, cet ouvrage révèle les raisons scientifiques de la réussite ou de l'échec de nombreuses préparations culinaires. Il propose des clés pour améliorer, grâce à la science, la technologie culinaire et donc *in fine* le goût des aliments. Il sera utile aussi bien aux cuisiniers professionnels pour la compréhension et l'amélioration de leur art qu'aux cuisiniers amateurs pour la pratique de leur passion ou de leur passe-temps, ainsi qu'aux scientifiques curieux, en les distrayant grâce au style enjoué et pédagogique de l'auteur.

Yves Dubosc



LES GÉOSCIENCES AU SERVICE DE L'HOMME

Un ouvrage qui bouleverse la présentation des géosciences

100 ANS l'école de géologie

planète terre® Géosciences au service de l'humanité

LES GÉOSCIENCES AU SERVICE DE L'HOMME

De la cosmochimie au génie de l'environnement ou encore des ressources minérales et énergétique aux grands ouvrages du génie civil, l'ensemble des domaines clés des géosciences sont exposés avec rigueur en mettant l'accent sur les métiers et leurs fondements scientifiques et techniques.

Cet ouvrage aborde à partir de l'état actuel des connaissances en géosciences appliquées les grands défis du XXI^e siècle :

- ✓ Comment répondre aux besoins en eau, en quantité et de qualité, pour chacun ?
- ✓ Comment protéger ou restaurer notre environnement ?

- ✓ Comment nous préparer aux changements climatiques prévisibles ?
- ✓ Comment gérer de manière optimale les matières premières minérales dont nous avons besoins ?
- ✓ Comment répondre aux demandes croissantes en énergies de la société ?
- ✓ Comment utiliser l'espace naturel, construire en sécurité ?

Faire découvrir de quelle manière la maîtrise et l'utilisation raisonnée des géosciences peuvent contribuer à répondre à ces demandes, telle est l'ambition de cet ouvrage.



200 pages | format 21,5 x 30 cm | Impression en quadrichromie sur papier 150 g couché classique, reliure cartonnée.

ISBN 978-2-914729-55-0 | Prix : 35.00 € | Edition : Française ou Anglaise

31 janvier 2008



L'invention d'une chimie pour l'art et la beauté

Mulhouse

Conférence de Philippe Walter (directeur aux Musées de France, Paris) organisée par la section régionale Alsace

• j.streith@uha.fr

1^{er} février 2008

Synthetic biological systems

Basel (Suisse)

• <http://www.scg.ch/events/event.cfm?ID=56>

4-5 février 2008

Nanoparticles 2008

Synthesis, properties and applications of nanoparticles

Bradford (Royaume-Uni)

• <http://www.soci.org/SCI:EVENTS:DETAILS;JSP:EVENTid+ev1096>

25-26 février 2008

Les enjeux du SGH

Le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques

Marseille

• <http://chemistry.prevention.issa.int/activities/upcoming.htm>

27-28 février 2008

Nano-engineered inks and pigments

Vienne (Autriche)

• <http://www.intertechpira.com/inksandpigments>

3-5 mars 2008

INTED 2008

International technology, education and development conference

Valence (Espagne)

• <http://www.iated.org/inted2008>

31 mars-3 avril 2008



GFEC 2008

Journées scientifiques du Groupe Français d'Étude des Carbones

Chambon-sur-Lac

• <http://www.univ-bpclermont.fr/CONGRES/gfec2008>

25-27 avril 2008

CNCE 2008

La chimie et l'environnement

Saida (Algérie)

• <http://cnce-saida.ifrance.com>

14-16 mai 2008



24^e JIREC

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

Ambleteuse

Thème : Valorisation et cycle de vie de la matière minérale

• <http://www.univ-valenciennes.fr/congres/JIREC2008>

22-24 mai 2008

19th Symposium on chemical and science education

Dortmund (Allemagne)

• <http://www.chemiedidaktik.uni-bremen.de/symp2008/index.html>

25-30 mai 2008

ART 2008

9th International conference on non-destructive investigations and microanalysis for the diagnostics and conservation of cultural and environmental heritage

Jérusalem (Israël)

• <http://www.isas.co.il/art2008>

26-30 mai 2008



GECat-DivCat 2008

40^e Anniversaire du Groupe d'Études en Catalyse

Hammamet (Tunisie)

• <http://www.gecat.fr>

1-4 juin 2008

Escape 18

18th European symposium on computer aided process engineering

Lyon

• <http://www.escape18.org>

1-6 juin 2008

ICMOVPE-XIV

14th International conference of metalorganic vapor phase epitaxy

Metz

• <http://www.movpe.umi2958.eu>

2-6 juin 2008

Molecular order and mobility in polymer systems

6th International symposium

Saint-Petersburg (Russie)

• <http://www.iupac.org/symposia/2008.html>

3-6 juin 2008

Forum Labo & Biotech

Paris

• <http://www.comexpo-paris.com>

5-7 juin 2008

Salon européen de la recherche et de l'innovation

Paris

• <http://www.salon-de-la-recherche.com>

9-11 juin 2008

STEPI 8

8th International symposium on polyimides and high temperature polymers

Montpellier

• <http://www.lempmao.univ-montp2.fr>

16-18 juin 2008

International technical conference on practical aspects of radioactive waste disposal

Prague (Rép. Tchèque)

• <http://www.esdred.info>

22-25 juin 2008

CESIO 2008

7th World surfactants congress

Paris

• <http://www.cesio2008.com>

22-27 juin 2008

ICOS 17

17th International conference on organic synthesis

Daejeon (Corée)

• <http://www.iupac.org/symposia/2008.html>

29 juin-2 juillet 2008

BOS 2008

5th Balticum organicum syntheticum

Vilnius (Lituanie)

• <http://www.bos2008.eu>

16-20 septembre 2008



2nd EuCheMS Chemistry Congress

Chemistry: the global science

Turin (Italie)

• <http://www.euchems-torino2008.it>

Vous trouverez d'autres manifestations sur le site de la SFC : <http://www.sfc.fr>, rubrique **Manifestations**.



Département de
Chimie Moléculaire
Grenoble

UMR 5250

DEPARTEMENT DE CHIMIE MOLECULAIRE

UMR 5250 / ICMG FR 2607

Le département de Chimie Moléculaire (DCM) est une unité mixte de recherche (UMR-5250) associant le CNRS et l'Université Joseph Fourier à Grenoble. Créé le 01 Janvier 2007, par le regroupement des unités LEDSS (UMR-5616) et LEOPR (UMR-5630) le DCM mobilise 150 personnes autour de deux axes de recherches interactifs qui sont la chimie pour la santé et la chimie pour les nanosciences.

L'unité est structurée en 5 grandes thématiques scientifiques dont l'organisation, l'animation et l'articulation administrative, scientifique et technique sont assurées par un coordonnateur : SERCO (Synthèse Et Réactivité en Chimie Organique), CIRE (Chimie Inorganique REDox), I2BM (Ingénierie et Interaction BioMoléculaires), BEA (Biosystèmes Electrochimiques et Analytiques), CT (Chimie Théorique). Auxquelles il faut ajouter un service général : MHUST (Moyens HUMains, Scientifiques et Techniques).

L'unité accueille environ 26 doctorants et 15 post-doctorants. 8 thèses par an sont soutenues en moyenne.

Le DCM bénéficie de personnels, d'équipements et de technologies du meilleur niveau en soutien des recherches (RMN, RPE, cristallographie, spectrométrie de masse, microanalyse, serveur de calcul et grappe PC, AFM, SPR, QCM, spectroscopie UV, stopped-flow etc....).

L'unité est impliquée dans de nombreux programmes régionaux, nationaux et internationaux. Elle est également étroitement associée à des actions tournées vers des applications thérapeutiques, diagnostiques et technologiques en partenariat avec des laboratoires universitaires et industriels.

Adresse : 301 rue de la Chimie, Université J. Fourier, BP 53, 38041 GRENOBLE Cedex 9, <http://dcm.ujf-grenoble.fr>



Depuis 1988

Les Editions D'Île de France

Expérience,
la différence

102, avenue Georges Clemenceau

94700 Maisons-Alfort

Tél. : 01 43 53 64 00 • Fax : 01 43 53 48 00

e-mail : edition@edif.fr

Votre contact : *André BERDAH*

Régisseur exclusif
de la revue *Actualité Chimique*

Web : www.edif.fr

Partenariat L'Actualité Chimique- La Recherche

Comme vous avez pu le découvrir sur le bulletin de renouvellement 2008, *L'Actualité Chimique* et *La Recherche* se sont associées pour offrir aux membres de la SFC un abonnement couplé au prix exceptionnel de 65 € (tarif réservé à la France métropolitaine).

Prix des divisions 2007

Chimie physique



• Prix Jeune chercheur : Carole Duboc

Carole Duboc, 36 ans, est chargée de recherche dans l'équipe Chimie inorganique redox (DCM, Université J. Fourier, Grenoble). Sa principale activité de recherche vise à explorer les propriétés électroniques de complexes de métaux de transition, de radicaux et de systèmes mixtes, à l'aide d'une technique encore peu répandue dans le domaine de la chimie mais particulièrement puissante : la spectroscopie RPE (résonance paramagnétique électronique) à haut champ et à haute fréquence. Le cœur de son travail a pour ambition d'établir des corrélations magnéto-structurales dans des complexes de métaux de transition. C'est une thématique essentiellement fondamentale dont les applications les plus évidentes concernent les systèmes pour lesquels la structure cristallographique n'est pas connue, en catalyse et en biochimie des enzymes notamment. Une autre répercussion possible de ces études se situe en chimie des matériaux, avec la possibilité d'orienter plus efficacement les efforts de synthèse visant à obtenir des propriétés physiques ciblées (nanaimants moléculaires, polymères, etc.). Sa contribution la plus marquante dans ce domaine a été de montrer, à travers l'étude de séries de complexes de Mn(II), quels étaient les facteurs structuraux (nature des ligands, nombre de coordination, géométrie...) qui gouvernaient l'anisotropie magnétique. Par leur capacité à reproduire l'ensemble des résultats expérimentaux, des calculs DFT et *ab initio* ont permis de comprendre l'origine microscopique de l'anisotropie. Ainsi, avec cette combinaison d'approches expérimentales et théoriques, il est maintenant possible de fournir des informations précises sur la sphère de coordination d'un complexe de Mn(II) à partir d'un seul spectre RPE-HF.



• Prix de thèse : Éric Le Moal

Éric Le Moal, 27 ans, est actuellement post-doctorant dans l'équipe « Films organiques » de l'Institut de Chimie Physique et Théorique de l'Université de Bonn (Allemagne) et boursier de la Fondation Alexander-von-Humboldt. Il est docteur de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) et a mené sa thèse de doctorat au Laboratoire de physique du solide (ESPCI, Paris) dans l'équipe « Matériaux nanostructurés et nanoplasmonique » (Paris 7), en collaboration avec le Laboratoire de photophysique moléculaire de l'Université d'Orsay (Paris Sud). Son travail de thèse porte sur le développement et la caractérisation de nanostructures métalliques présentant d'intenses résonances optiques, et dont l'utilisation permet d'amplifier la fluorescence des molécules. Leur influence sur les processus d'excitation et d'émission des molécules a été étudiée par la modélisation puis l'expérience, en fonction de la distance molécule/métal et de l'orientation moléculaire. Cette interaction met en jeu l'excitation des modes d'oscillation de la densité électronique à la surface des nanostructures métalliques (plasmons de surface). La croissance des nanostructures métalliques a été réalisée dans un bâti ultra-vide, sur des substrats compatibles avec les dispositifs de microscopie commerciaux. Une amplification d'un à deux ordres de grandeur du signal de fluorescence a été mesurée sur ces substrats, ainsi qu'une photostabilisation des molécules et une modification des transferts d'énergie résonants entre molécules voisines. L'intérêt de cette technique a également été démontré dans plusieurs applications biomédicales, en collaboration avec l'Institut Curie d'Orsay (imagerie cellulaire), l'hôpital Saint-Louis de Paris (diagnostic médical) et l'entreprise de biotechnologie Genescore (puces à ADN).

Chimie du solide



• Thierry Loiseau

Thierry Loiseau est directeur de recherche CNRS à l'Institut Lavoisier de Versailles (UMR CNRS 8180). Après avoir obtenu un diplôme d'ingénieur en sciences des matériaux de l'École polytechnique de l'Université de Nantes en 1991, il a réalisé son travail de thèse sous la direction de Gérard Férey (Le Mans) et Francis Taulelle (Strasbourg) et a développé la synthèse hydrothermale d'une nouvelle famille de solides oxyfluorés à

charpente ouverte à base de phosphates d'aluminium ou de gallium, caractérisés simultanément par les techniques de diffraction des rayons X et RMN du solide. Entré au CNRS en décembre 1994 et suite à la création de nouveaux laboratoires de recherche à l'Université de Versailles-Saint-Quentin, il a contribué, à partir d'octobre 1996, à la création de l'Institut Lavoisier et à l'essor de la thématique portant sur l'élaboration de solides poreux du groupe de Gérard Férey. Il a effectué deux séjours à l'Université de Santa Barbara (Californie) au sein de l'équipe de Tony Cheetham (1999-2001). Habilité à diriger des recherches en 2005, il est promu directeur de recherche en 2006.

Ses domaines de recherche concernent la synthèse et la compréhension des mécanismes de formation de solides poreux avec l'utilisation de techniques *in situ* (diffraction des rayons X et RMN) pour le suivi *in situ* des réactions chimiques au sein de la cellule hydrothermale. Après une dizaine d'années consacrées aux phosphates, ses travaux concernent maintenant l'élaboration de matériaux cristallisés à charpentes hybrides de type « métal-organic framework » (MOF) à base d'aluminium, avec des applications très prometteuses dans le domaine de l'absorption des gaz (H₂, CH₄, CO₂...). Ses derniers travaux ont récemment fait l'objet d'une publication dans *Nature Materials* (2007, 6, p. 760) relatant la découverte d'un trimésate d'aluminium présentant une charpente poreuse à base de tunnels hexagonaux de 16 Å, analysé par une nouvelle technique de microdiffraction en collaboration avec l'équipe de Christian Riekel de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility).

Âgé de 39 ans, Thierry Loiseau est auteur de plus de cent publications (dont une citée plus de mille fois) et de trois chapitres d'ouvrages.

Ndlr : il a écrit récemment dans nos colonnes au sujet de « l'utilisation du fluor dans l'élaboration de solides microporeux cristallisés » avec G. Férey (2006, 301-302, p. 78).

Prix spécial CNRS/division Enseignement-Formation de la SFC

Appel à candidature

Ce prix récompensera la conception d'un travail expérimental pédagogique illustrant une ou plusieurs des douze recommandations pour une « chimie soucieuse de l'environnement » (voir *L'Act. Chim.*, 314, déc. 2007, p. 50). Il sera remis à l'occasion des 24^e Journées pour l'innovation et la recherche dans l'enseignement de la chimie (JIREC) qui se tiendront à Ambleteuse du 14 au 16 mai 2008 (voir p. 38).

Date limite de dépôt

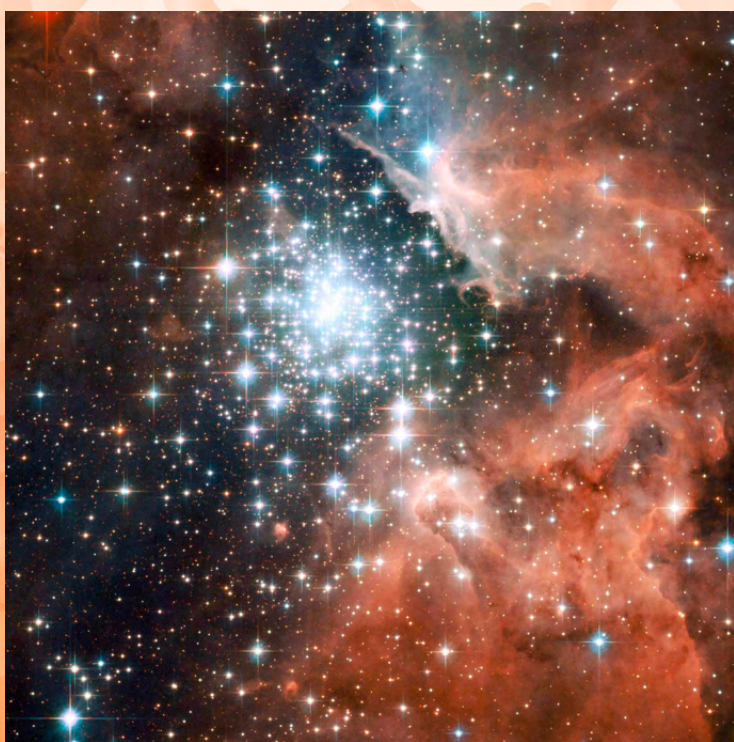
des candidatures : 15 février 2008

• <http://www.univ-valenciennes.fr/congres/JIREC2008>

le dossier

Molécules interstellaires et photochimie dans l'espace

Sydney Leach et Edmond Amouyal, coordinateurs



**l'actualité
chimique**

publié avec le numéro n° 315 de L'Actualité Chimique, janvier 2008

Molécules interstellaires et photochimie dans l'espace

Introduction

Sydney Leach et Edmond Amouyal, coordinateurs

Lors de la préparation des numéros thématiques « Interaction photon-matière : de la photochimie aux photosciences » [1] consacrés aux développements des recherches entreprises en France depuis une douzaine d'années en photochimie, il est apparu clairement qu'il fallait étendre le thème « Photochimie dans l'espace » aux molécules interstellaires et à celles des atmosphères planétaires. Par certains aspects, ce thème élargi porte sur les molécules prébiotiques. Les mécanismes de formation et de destruction de telles molécules restent en partie spéculatifs et nécessitent plus que jamais de mener des recherches en laboratoire. Ces divers aspects revêtent une importance certaine pour l'exobiologie et pour une meilleure compréhension de l'origine de la vie sur Terre.

En l'état actuel de nos connaissances, la photochimie semble régir la chimie de nombreuses molécules simples détectées dans les milieux cométaires, interstellaires et dans les atmosphères planétaires. Et en amont de la photochimie, il y a la spectroscopie et la photophysique. La spectroscopie sert à identifier les atomes et molécules, ainsi que leur état (gazeux, liquide, solide), température, abondances, etc. La photophysique se base sur la spectroscopie pour déterminer les voies et les probabilités d'absorption en fonction de l'énergie photonique incidente, puis elle permet de déterminer les voies radiatives et non radiatives (y compris la dissociation et l'ionisation) de relaxation de l'énergie absorbée.

Les conditions physiques dans les milieux interstellaire, circumstellaire, atmosphères planétaires et cométaires, où l'importance des réactions photochimiques est grande, sont très variées. Elles couvrent une large gamme de températures : depuis 2,7 K correspondant au rayonnement de fond cosmologique, jusqu'à plusieurs milliers de degrés K dans les atmosphères stellaires, ainsi que des domaines de densité de la matière depuis 10^2 cm^{-3} dans des nuages diffus interstellaires jusqu'aux pressions très élevées observées dans les atmosphères de planètes géantes.

L'interprétation des données obtenues par des observatoires terrestres ou satellitaires et des missions spatiales nécessite de simuler au laboratoire les processus physico-chimiques en question. La nature et l'échelle des simulations peuvent être très variées. Par exemple, il faut faire la synthèse de molécules rares afin de mesurer leurs spectres optiques ou de radiofréquences en vue de pouvoir comparer des observations spectroscopiques astronomiques avec des mesures spectroscopiques effectuées dans des conditions spatiales ou interstellaires simulées. Notons également que des travaux théoriques sont importants dans ce domaine, en particulier concernant la spectroscopie et la photochimie moléculaires dans des conditions physiques difficiles à reproduire au laboratoire, ainsi que pour modéliser les processus ayant lieu dans des milieux astrophysiques.

Les contributions des différents auteurs dans ce cahier spécial de *L'Actualité Chimique* s'inscrivent dans la trame esquissée ci-dessus. J.-L. Lemaire et ses collègues décrivent les travaux menés dans leur laboratoire pour simuler les processus de formation de l'hydrogène moléculaire – la molécule la plus répandue dans l'univers – par chimie hétérogène sur des grains de poussières interstellaires. Ces processus fondamentaux où intervient la chimie des surfaces sont mal connus. Ils font l'objet de travaux dans les quelques laboratoires dans le monde où l'on a pu construire l'équipement complexe nécessaire.

Les travaux de S. Boyé-Péronne et D. Gauyacq concernent des expériences de photolyse moléculaire en phase gazeuse effectuées au laboratoire, y compris par des sources de rayonnement

synchrotron et en utilisant diverses techniques d'analyse spectroscopique. Ils portent sur des petites molécules hydrocarbures jouant un rôle important dans la chimie du carbone interstellaire et circumstellaire, ainsi que dans des atmosphères planétaires et cométaires, en particulier par les réactions où prennent part des radicaux libres issus de la photolyse de ces composés.

Des études de laboratoire portant sur l'atmosphère de Titan et sur la chimie interstellaire sont présentées par I. Couturier-Tamburelli *et al.* Il s'agit de la photochimie des cyanopolynes dans des matrices et associés à l'eau. Les résultats permettent de proposer de nouvelles voies de formation de molécules dans le milieu interstellaire, y compris de certaines molécules précurseurs de bases nucléiques. La plupart des travaux présentés dans ce cahier comportent des aspects de chimie hétérogène. L'intervention de la phase solide dans la formation et la destruction de molécules en milieu astrophysique deviennent de plus en plus évidents de nos jours.

La contribution de M.-C. Gazeau *et al.* montre la gamme très vaste des études de spectroscopie et de photochimie qu'ils ont entreprises, souvent dans des conditions simulant celles des milieux astrophysiques, ce qui a nécessité le développement et la construction de nouveaux outils techniques. Ces études permettent l'interprétation des observations spectroscopiques sur les atmosphères planétaires obtenues surtout lors de missions spatiales. C'est ainsi qu'il est possible d'identifier et de déterminer l'abondance des espèces observées. Les objectifs nécessitent également de développer des modèles théoriques permettant de comprendre les processus physico-chimiques ayant lieu dans ces milieux astrophysiques. Les travaux détaillés et portant sur l'atmosphère de Titan sont particulièrement importants et ont des retombées en exobiologie.

Ce dossier spécial ne donne qu'un petit aperçu de la richesse et de la variété des recherches existantes dans le domaine des molécules interstellaires et de la photochimie dans l'espace, développées en particulier en France. Le caractère de recherche à la frontière des connaissances dans le domaine de l'espace – qui intéresse le grand public et enthousiasme des jeunes chercheurs – est évident dans les travaux présentés ici. Ces derniers témoignent que la photochimie dans l'espace est capable d'un grand avenir scientifique, propulsée par le développement formidable de l'astrophysique spatiale.

[1] a) « La photochimie pour mieux vivre », T.-H. Tran-Thi, E. Amouyal (coord.), *L'Act. Chim.*, **2007**, 308-309; b) « La photochimie pour transformer la matière », E. Amouyal, T.-H. Tran-Thi (coord.), *L'Act. Chim.*, à paraître en mars **2008**.



S. Leach

Sydney Leach

est directeur de recherche émérite du CNRS*, « Honorary Fellow of the Royal Society of Chemistry », « Fellow of the Royal Society » et Docteur Honoris Causa de la Freie Universität Berlin.

Edmond Amouyal



E. Amouyal

est directeur de recherche au CNRS** et président du Groupe Français de Photochimie de la SFC.

* Laboratoire d'étude du rayonnement et de la matière en astrophysique (LERMA), Observatoire de Paris-Meudon, 92195 Meudon.

Courriel : sydney.leach@obspm.fr

** Laboratoire des solides irradiés, École polytechnique, 91128 Palaiseau. Courriel : edmond.amouyal@polytechnique.edu

La formation de molécules dans le milieu interstellaire

À la recherche des mécanismes de formation de la molécule H₂ sur les grains de poussière interstellaire : l'expérience FORMOLISM

Jean-Louis Lemaire, Jean-Hugues Fillion, François Dulieu, Anouchah Momeni, Saoud Baouche, Lionel Amiaud et Vincent Cobut

Résumé

Plus de 120 molécules sont observées dans le milieu interstellaire et la question de leur mécanisme de formation se pose évidemment. C'est le cas pour la plus simple d'entre elles, la molécule d'hydrogène. Alors qu'elle joue un rôle primordial dans la description de la dynamique du milieu interstellaire, notre connaissance de ses mécanismes de formation par catalyse hétérogène sur les grains de poussière demeure encore insuffisante. Cette réaction est étudiée ici à l'aide de l'expérience FORMOLISM, dans le cas des surfaces de glaces d'eau typiques de celles qui recouvrent les poussières du milieu interstellaire dense et froid. Les techniques d'ultravide, cryogénie, jets atomiques, spectrométrie de masse et spectroscopie UV sont réunies dans le but d'étudier les nombreux paramètres qui régissent l'efficacité de la réaction et son bilan énergétique. L'étude préliminaire de la désorption de l'hydrogène moléculaire s'est révélée indispensable à l'interprétation des expériences de formation. Nous avons mesuré les distributions d'énergie d'adsorption de H₂, HD et D₂ sur différents types de glaces d'eau. Un mécanisme de ségrégation isotopique a été mis en évidence, d'importance certaine pour expliquer le développement d'une chimie deutérée sur les manteaux de glace. Les expériences préliminaires sur la formation révèlent des différences de comportement entre glaces amorphes poreuses et non poreuses.

Mots-clés

Astrophysique, astrochimie, milieu interstellaire, grains interstellaires, adsorption/désorption, formation de molécules, glace d'eau, ségrégation isotopique.

Abstract

Formation of molecules in the interstellar medium. In search for formation mechanisms of molecular H₂ on the interstellar dust grains: the FORMOLISM experiment

More than 120 molecules are observed in the interstellar medium. The question obviously arises of their formation mechanisms. It is still the case for the simplest of them, the hydrogen molecule. Although it plays a role of paramount importance in the description of the dynamics of the interstellar medium, our knowledge of its reaction of formation by heterogeneous catalysis on dust grains still remains insufficient. This reaction is studied here using the FORMOLISM experimental setup, in the case of water ice surfaces typical of those which cover dust grains in the dense and cold interstellar medium. Techniques of ultra-high vacuum, cryogenics, atomic jets, mass spectrometry and UV spectroscopy are assembled together with the aim of studying the many parameters which govern the reaction efficiency and its energy balance. The preliminary study of molecular hydrogen desorption appeared essential to the interpretation of the experiments on formation. We have measured the distributions of adsorption energy for H₂, HD and D₂ on various types of water ices. An isotopic segregation mechanism has been highlighted which could be of great importance to explain the occurrence of a deuterated chemistry at the surface of icy mantles. Preliminary experiments on molecules formation reveal the different behaviour of porous and nonporous ices.

Keywords

Astrophysics, astrochemistry, interstellar medium, interstellar grain, adsorption/desorption, molecules formation, water ice, isotopic segregation.

Le contexte astrophysique

Plus de cent vingt molécules différentes ont été observées à ce jour dans le milieu interstellaire (MIS). Comme son nom l'indique, le terme « milieu interstellaire » englobe tout l'espace qui se trouve entre les étoiles ou à leur voisinage. Derrière un vocable simple, il recouvre en fait toute une variété de régions de densité, température et mode d'excitation très différents (*tableau 1*) [1] : depuis des nuages diffus peu denses et chauds jusqu'à des nuages denses et froids au sein desquels des condensations vont se former qui pourront conduire à la formation de nouvelles étoiles. Trois questions fondamentales pour la connaissance de ce milieu et de son évolution sont toujours sans réponses : (i) comment expliquer

l'abondance de l'hydrogène sous forme moléculaire H₂ ; (ii) quels sont les mécanismes réactionnels à l'origine des molécules simples ou complexes formées à partir des constituants principaux de ce milieu (H, O, N ainsi que C) ; (iii) comment expliquer, dans certaines régions, l'abondance anormale par rapport à la proportion galactique de molécules deutérées (c'est le cas des régions de formation d'étoiles de faible masse) ? La compréhension des mécanismes de formation de toutes ces molécules est une étape capitale puisque ce sont eux qui vont déterminer l'évolution et la dynamique dans les différents types du milieu interstellaire. Ce sont eux en particulier qui vont régir l'évolution de la formation des étoiles, depuis le grand nuage moléculaire primitif jusqu'à la formation de cœurs pré-stellaires denses.

Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

ALMA (« Atacama Large Millimeter Array ») : réseau de 64 antennes radio-télescopes de 12 m dans le domaine millimétrique et sub-millimétrique (projet international : Europe, Japon, États-Unis et Chili).

FORMOLISM : formation de molécules dans le milieu interstellaire (« FORmation of MOlecules in the InterStellar Medium »).

FT-RAIRS : « Fourier Transform Reflection Absorption InfraRed Spectroscopy ».

Herschel : observatoire spatial de l'ESA (« European Space Agency », Agence spatiale européenne), radio-télescope de 3,5 m, dans le domaine de l'infrarouge lointain au submillimétrique, pour l'exploration de la formation des étoiles et des galaxies (lancement 2008).

ISO (« Infrared Space Observatory ») : observatoire spatial de l'ESA (« European Space Agency », Agence spatiale européenne), 1995-2006.

LERMA/LAMAp : Laboratoire atomes et molécules en astrophysique. Localisé à l'Université de Cergy-Pontoise, c'est un laboratoire membre du LERMA (Laboratoire d'étude du rayonnement et de la matière en astrophysique), Observatoire de Paris, dans le cadre de l'UMR 8112 du Ministère de l'Éducation nationale et du CNRS. Le LERMA regroupe des laboratoires de l'Observatoire de Paris et de Meudon, de l'ENS et des Universités Paris 6 et Cergy-Pontoise.

MIS : milieu interstellaire.

NAOS-CONICA (« Nasmyth Adaptive Optics System-COoled Near Infrared CAmera ») : instrument de l'un des VLT* pour l'observation et la spectroscopie à haute résolution spatiale (optique adaptative) dans l'infrarouge proche.

OMC1 : « Orion Molecular Cloud 1 ».

pc : parsec, unité de longueur, distance à laquelle une UA* est vue sous un angle de une seconde d'arc (1 pc = 206-265 UA).

QMS : « Quadrupole Mass Spectrometer ou Spectrometry ».

REMPI : « Resonantly Enhanced Multi Photon Ionization ».

Stardust : Mission NASA (« National Aeronautics and Space Administration », Agence spatiale des États-Unis) qui a collecté des échantillons de comètes.

TDS : « Thermal Desorption Spectroscopy ».

TOF-MS : « Time Of Flight Mass Spectrometry ».

TPD : « Thermally Programmed Desorption ».

UA : Unité Astronomique (distance moyenne Terre/Soleil).

VLT-ESO (« Very Large Telescope-European Southern Observatories ») : quatre télescopes de 8,2 m de diamètre installés au Chili.

Le nombre croissant de données spectroscopiques (résultant d'observations au sol ou par satellites) sur H₂ et les autres molécules en phase gazeuse comme sur les matériaux constituant les grains de poussière interstellaire (comme ceux rapportés récemment par la mission Stardust*) renforce simultanément le besoin croissant de connaissances sur les interactions entre espèces atomiques et moléculaires, et principalement l'hydrogène, l'oxygène et l'azote (ainsi que les autres gaz ambiants) et divers matériaux représentatifs des grains, de nature et composition (matières carbonées, silicates, glaces) et de morphologie (amorphe, cristalline) variées, pour une vaste gamme de températures (8 K-10³ K).

Si une partie des molécules complexes observées dans le milieu interstellaire peut résulter de chaînes de réactions impliquant des ions et/ou des radicaux en phase gazeuse, par contre, certaines molécules d'importance fondamentale pour la compréhension de la formation stellaire ne peuvent se former efficacement en phase gazeuse mais nécessitent le rôle indispensable d'un médiateur – les grains de poussière interstellaire – pour activer des réactions de chimie catalytique entre atomes à leur surface. La plupart de ces réactions

Tableau I - Les différentes phases du milieu interstellaire [1].
n : densité d'hydrogène, M : masse en unités de masse solaire M_⊙.

Phase	Milieu	n (cm ⁻³)	T (K)	M (10 ⁹ M _⊙)
Ionisée	coronal	10 ⁻³	10 ⁶	–
	diffus	0,1	8 000	1,0
Neutre	chaud	0,5	8 000	2,8
	froid	50	80	2,2
Moléculaire		10 ² -10 ⁶	10	1,3

sont encore presque totalement méconnues. Le premier exemple est celui de H₂ qui est l'espèce moléculaire la plus importante dans l'Univers car 1) la plus abondante ; 2) entrant dans tous les schémas réactionnels en phase gazeuse conduisant à la formation d'autres molécules ; et 3) fournissant un mécanisme de refroidissement des nuages interstellaires favorisant la formation stellaire et influençant donc forme et dynamique des galaxies. D'autres exemples concernent des molécules simples comme CO₂ (observé quasi exclusivement en phase solide) et H₂O (constituant majoritaire du manteau de glace des grains interstellaires dans les nuages denses). Les mêmes questions se posent pour O₂ et N₂, qui ont toutes les deux été observées récemment dans le milieu interstellaire, et pour les molécules de plus en plus complexes auxquelles elles peuvent donner naissance. De plus, aucun modèle physico-chimique ne parvient à expliquer l'abondance avec laquelle certaines molécules sont parfois observées, pas plus que les abondances isotopiques de leurs variétés deutérées. À la suite de quelles interactions, par quels mécanismes réactionnels ces molécules se forment-elles dans les conditions du MIS* et quel est le bilan énergétique de chaque processus de formation ? Résoudre ces questions est la finalité principale assignée à notre programme d'astrophysique de laboratoire.

L'avènement prochain d'une nouvelle génération d'instruments en radioastronomie millimétrique – avec le satellite Herschel puis avec le radiotélescope interférométrique ALMA – va révolutionner notre connaissance du milieu interstellaire, et pour ce dernier instrument, tant par sa résolution angulaire que par sa sensibilité dans tout le domaine des ondes millimétriques. De nouvelles espèces chimiques complexes plus rares comme les espèces deutérées, indétectables avec les instruments actuels, vont pouvoir être observées et des rapports isotopiques vont pouvoir être mesurés avec précision. L'interprétation des observations se fera par le biais de modèles de physico-chimie du milieu interstellaire. Mais pour être réalistes, ces modèles devront incorporer les données d'astrophysique de laboratoire, actuellement manquantes, que nous avons commencé à mesurer.

L'hydrogène moléculaire dans le milieu interstellaire

Un exemple de l'omniprésence de la molécule H₂ dans le milieu interstellaire est donné par la figure 1 qui présente une partie de la région très complexe OMC1* située au sud du célèbre objet BN (Becklin-Neugebauer), très lumineuse dans l'infrarouge. Sur cette image trichrome en fausses couleurs, l'émission de l'hydrogène moléculaire à 2,12 μm est codée en rouge tandis que l'émission des continus à 2,24 et 2,27 μm est codée en vert et bleu, respectivement. Ainsi, l'émission des étoiles et celle du continu apparaissent en blanc. La transition de H₂ à 2,12 μm est une transition quadrupolaire interdite, c'est-à-dire ayant une très faible probabilité de se

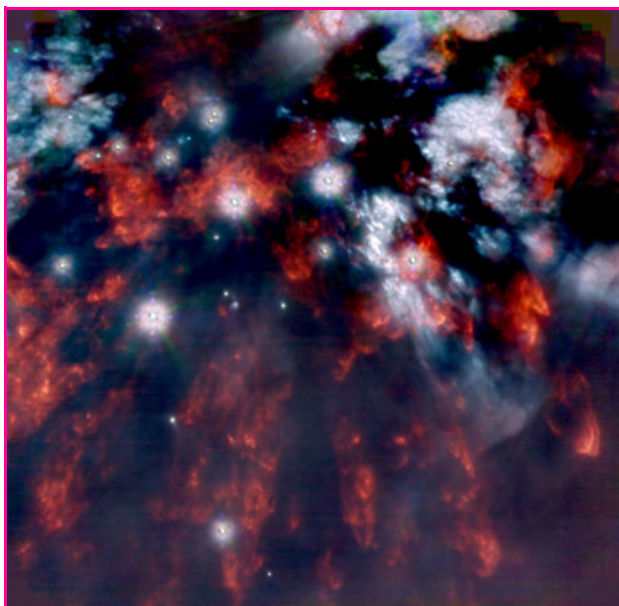


Figure 1 - Région sud de OMC1* (MLT-ESO*, instrument NAOS-CONICA*).

Voir [19] pour d'autres références à nos travaux dans ce domaine.

produire ; son observation indique donc que la densité de colonne de molécules excitées sur la ligne de visée est très grande. En effet, l'image couvre un champ d'environ 32'' x 32'', c'est-à-dire qu'à la distance de OMC1 (~ 450 pc*) il a une étendue de 0,07 pc (ou 14 500 UA*). Ainsi, la structure en forme d'accent, à droite dans le quart inférieur droit de la figure, a donc des dimensions moyennes d'environ 1'', soit 500 UA (environ dix fois le rayon du système solaire). L'hydrogène moléculaire, dissocié en atomes au voisinage des étoiles sous l'effet de leur fort rayonnement UV ou des ondes de choc créées lors de leur formation, se recombine sur les grains de poussière interstellaire dans les zones protégées des sources d'excitation précédentes. Une partie de l'énergie libérée dans la réaction de formation (4,5 eV) peut produire H₂ dans des états vibrationnellement et rotationnellement excités du niveau fondamental de cette molécule. Un rayonnement à 2,12 μm (entre autres) est alors émis qui contribuera à refroidir le nuage. L'autre partie de l'énergie peut être soit transmise à la molécule sous forme d'énergie cinétique, soit transférée sous forme de chaleur au grain ; ces deux processus contribueront à chauffer le nuage. La synthèse des processus possibles est donnée sur la figure 2. C'est du bilan thermique global que résulteront la physico-chimie et par voie de conséquence l'évolution dynamique du nuage. Il est donc de la plus haute importance d'étudier les processus de formation moléculaire au laboratoire.

L'expérience FORMOLISM

L'expérience FORMOLISM (pour « FORMation of MOlecules in the InterStellar Medium ») a été construite au LERMA/LAMAp* pour étudier la formation de molécules dans le milieu interstellaire. Afin de travailler au laboratoire dans les conditions les plus proches possibles de celles du milieu interstellaire, il est indispensable de disposer

d'une enceinte ultravide (on atteint des pressions inférieures à 10⁻¹⁰ mbar après étuvage) ainsi que d'échantillons ultrafroids (on travaille jusqu'à 8 K).

Le dispositif expérimental

La figure 3 présente le schéma de principe de l'expérience avec les différents diagnostics qui la composent. Il s'agit d'une enceinte ultravide équipée de trois systèmes de pompage (turbo-moléculaire 1 000 L/s, ionique et à sublimation de titane). Avant toute série d'expériences, cette enceinte doit être étuvée jusqu'à 150 °C pendant plusieurs jours afin d'éliminer le plus possible les gaz résiduels (le plus difficile à éliminer étant H₂). De la sorte, la pression de base dans

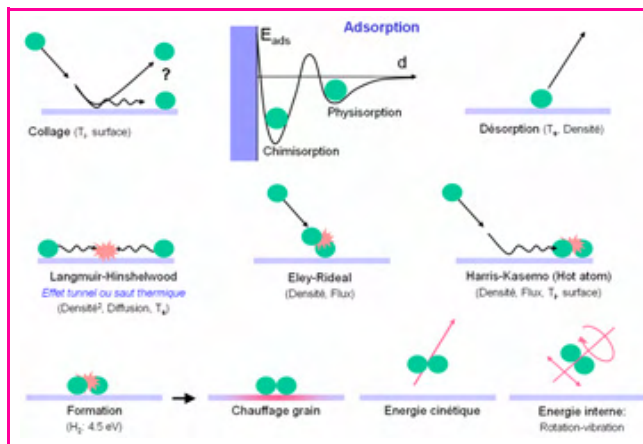


Figure 2 - Les trois lignes de cette figure décrivent successivement : 1) les processus de collage et de désorption ; 2) trois schémas réactionnels théoriques conduisant à la formation d'une molécule ; et 3) les trois modes de transfert de l'énergie de formation.

Pour chacun de ces processus sont donnés les paramètres importants qui les gouvernent : T_i la température des atomes incidents, la densité d'atomes sur la surface, T_s la température de surface et le flux d'atomes incidents.

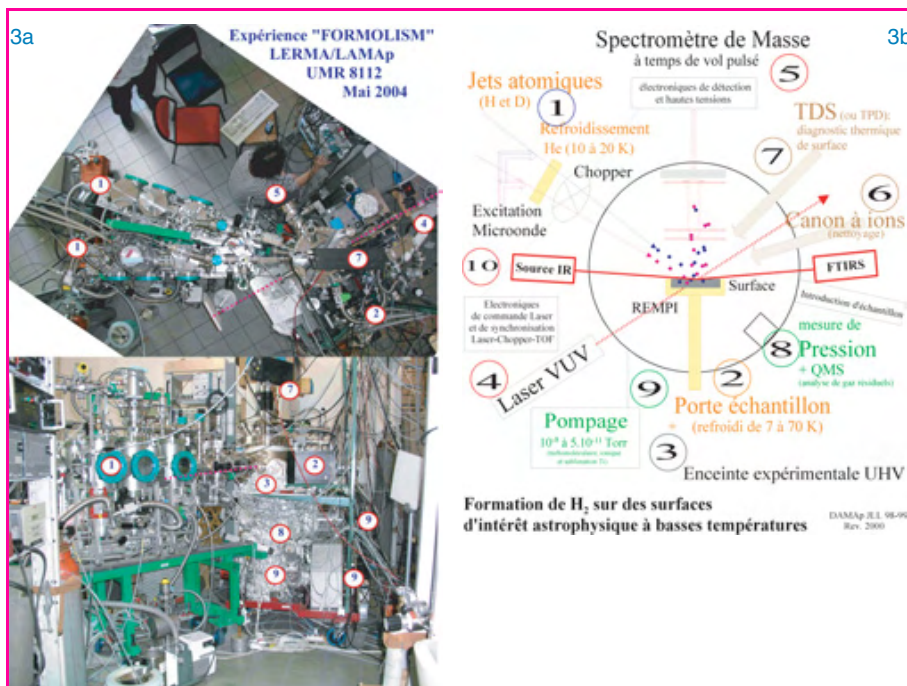


Figure 3 - L'expérience FORMOLISM*.

1) Jets de gaz atomique et/ou moléculaire, 2) cryogénérateur, 3) enceinte ultravide, 4) laser UV, 5) spectromètre de masse à temps de vol, 6) nettoyage de surface (non implanté), 7) spectromètre de masse à quadrupole, 8) mesures de pression, 9) pompes, 10) spectroscopie infrarouge à incidente rasante (en cours d'installation).

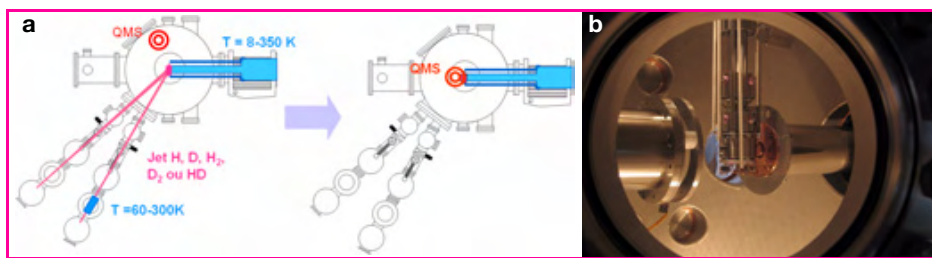


Figure 4 - Schéma d'une expérience de TPD*.

a) Dépôt de gaz (atomique ou moléculaire) sur l'échantillon, b) insertion du QMS* devant l'échantillon. La photo est vue dans l'axe des jets.

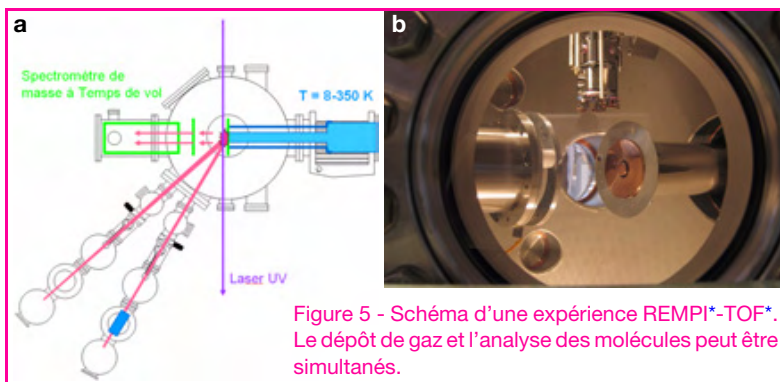


Figure 5 - Schéma d'une expérience REMPI*-TOF*. Le dépôt de gaz et l'analyse des molécules peut être simultanés.

l'enceinte est d'environ 5.10^{-11} mbar. L'échantillon à étudier est déposé sur un petit cylindre de cuivre fixé à l'extrémité du doigt froid d'un cryogénérateur capable d'atteindre théoriquement une température de 4,2 K. Les pertes thermiques avec les parois de l'enceinte et les appareils situés à l'intérieur font que la température de travail réelle la plus basse est de 8 K. Deux jets sont dirigés vers l'échantillon, la dissociation des gaz moléculaires étant réalisée par une source micro-onde à 2,45 GHz. La dissociation de H₂ ou D₂ n'est pas totale mais elle peut être mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse à quadrupole (cf. ci-après).

Les matériaux simulant les grains interstellaires

Il existe schématiquement deux types d'échantillons : soit des surfaces sèches, représentatives des grains dans les régions chaudes du milieu interstellaire comme les nuages diffus, soit des surfaces recouvertes de glaces (d'eau princi-

palement), représentatives des grains dans les régions froides comme les nuages denses. Dans les deux cas, la composition chimique, la structure (cristalline, semi-cristalline ou amorphe) et la morphologie (dense ou poreux) des matériaux constituant ces surfaces jouent un rôle déterminant dans les mécanismes de formation de H₂. Dans les nuages froids, la présence majoritaire d'eau, solide ou gazeuse, a été prouvée grâce à la signature spectrale de cette molécule, par les observations du satellite infrarouge ISO*

dans le milieu interstellaire. Nous nous sommes intéressés pour nos premières expériences à un substrat couvert d'une glace d'eau.

Les diagnostics utilisés

Afin de caractériser les molécules désorbant de la surface, soit spontanément soit sous l'effet du réchauffement du substrat, trois types principaux d'expériences sont mis en œuvre. Pour les molécules légères, deux techniques sont utilisées qui relèvent de différentes variétés de la spectroscopie de masse : 1) la spectroscopie de désorption programmée en température (TPD* ou TDS*) faisant appel à un quadrupole de masse (QMS*) pour une analyse en quantité totale désorbée pour une masse donnée quand on augmente la température de l'échantillon (figure 4) ; et 2) l'analyse par spectroscopie laser (excitation multi-photonique résonante, REMPI*) associée à la spectrométrie de masse par temps de vol (TOF-MS*) (figure 5). Un laser UV est utilisé pour ioniser les molécules qui sont formées dans un état excité du fondamental ($X^1\Sigma_g^+, v'', J''$), puis celles-ci sont détectées par un spectromètre de masse à temps de vol classique. Cette dernière technique permet, pour chaque masse, la discrimination des états quantiques rovibrationnels (en ajustant la fréquence d'excitation du laser UV à la valeur de la transition $X^1\Sigma_g^+, v'', J'' \rightarrow E, F^1\Sigma_g^+, v', J'$ avec deux photons puis un photon pour l'ionisation dans l'état $X^2\Sigma_g^+$) et donc l'analyse niveau par niveau de l'état d'énergie interne des molécules formées sur une surface. Un exemple de spectre est présenté figure 6. Pour la formation de molécules plus lourdes, comme d'ailleurs pour le diagnostic des dépôts de glaces, il sera fait appel à la spectroscopie à transformée de

Fourier par réflexion-absorption sous incidence rasante dans l'infrarouge (FT-RAIRS*). Ce dernier diagnostic est en cours d'installation sur l'expérience (figure 7). Il est important de noter que les expériences TPD-QMS qui nécessitent la descente et le positionnement du QMS au plus près de la surface (figure 4) ne peuvent être réalisées qu'après dépôt des gaz atomiques et moléculaires sur la surface. Le QMS, dont la tête de détection est à géométrie ouverte grâce à deux ouvertures symétriques, peut également, après rotation, être utilisé pour mesurer le taux de dissociation des jets moléculaires. Le QMS peut enfin servir, lorsqu'il est remonté au-dessus de la surface, à mesurer les pressions partielles des gaz résiduels dans l'enceinte (figure 4, schéma de gauche). Dans les expériences REMPI-TOF par contre, le sondage des molécules désorbant de la surface peut être réalisé, même pendant le dépôt (figure 5). Des expériences combinant analyse TPD et technique REMPI-TOF permettent d'étudier la désorption d'une espèce donnée dans un état quantique donné quand la température de la surface augmente. Elles seront utiles pour sonder, dans le cas de H₂ et D₂, la

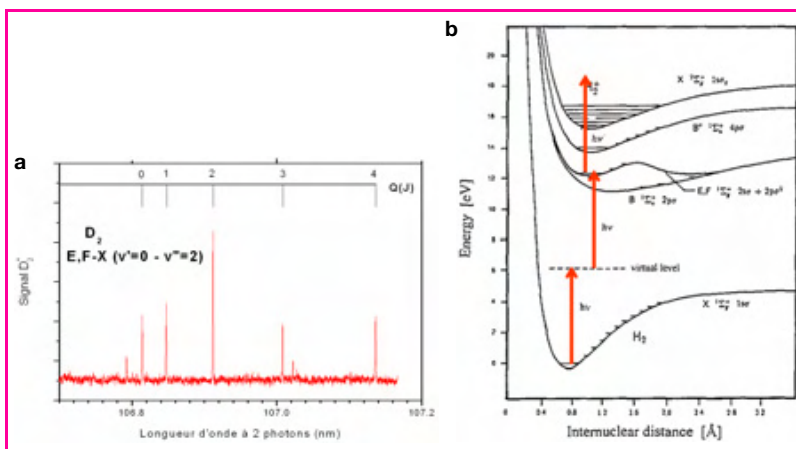


Figure 6 - Test du diagnostic REMPI*-TOF* : spectre de D₂ excité dans une lampe à filament chauffant.

On observe les populations dans les états rotationnels J = 0-4 du niveau vibrationnel v' = 2 du fondamental. La fréquence du laser balaye à deux photons les transitions $X^1\Sigma_g^+, v'' = 2, J'' = 0-4 \rightarrow E, F^1\Sigma_g^+, v' = 0, J' = 0$ comme schématisé sur le diagramme des niveaux d'énergie.

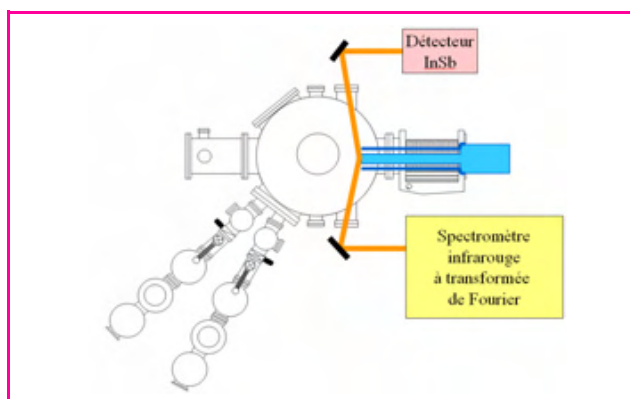


Figure 7 - Diagnostic FT-RAIRS* de la surface.

formation des molécules dans des états ortho ou para (définis en fonction de l'orientation respective des spins nucléaires des deux atomes de la molécule).

Le contexte international

Notre équipe est l'une des quatre équipes mondiales, avec la Syracuse University (NY, E.-U.) en collaboration avec l'Università di Catania (Italie), l'University College (London, G.-B.) et l'Odense Universitet (Danemark), citées par ordre d'antériorité de leurs publications, travaillant sur ce thème de grande actualité (six conférences nationales ou internationales incluant ce thème dans leur programme en 2005 et 2006), alliant l'astrophysique et l'astrochimie à la physique atomique et moléculaire. Nous avons une collaboration étroite avec l'équipe américano-italienne, pionnière sur ce thème, et l'équipe danoise. Des différences significatives entre des résultats [2-5], en principe identiques, obtenus par ces deux équipes sur la formation de la molécule HD sur des glaces d'eau nous ont incités à reprendre en détail et d'un œil critique les différents processus conduisant à la formation d'une molécule sur une telle surface. Une grande partie de nos travaux est détaillée dans les références suivantes [6-10].

Les premiers résultats

Ainsi que cela a été présenté dans la *figure 2*, le processus de formation d'une molécule H_2 par interaction gaz/surface peut être schématisé en trois étapes : 1) le collage d'atomes sur la surface (ou dans le cas contraire leur diffusion, c'est-à-dire leur réflexion sur la surface) ; 2) la rencontre de deux atomes et la formation de la molécule ; et enfin 3) la désorption de cette dernière et le transfert de l'énergie de formation vers les trois modes décrits précédemment. Les interactions mises en jeu entre atome et/ou molécule et surface (ou éventuellement en volume si le matériau est poreux) aux températures auxquelles les expériences sont faites, sont très faibles (25-100 meV), comme on le verra. On parle dans ce cas d'une interaction de physisorption (par opposition à chimisorption où les énergies de liaison sont plus grandes). Lors d'une expérience de spectroscopie TPD, qui consiste à mesurer le nombre de molécules désorbées lorsqu'on augmente la température de la surface de l'échantillon, les molécules formées seront libérées dans la phase gaz en fonction de leurs énergies de liaison avec la surface. Les molécules peu liées seront libérées à des températures plus basses que celles qui sont plus fortement liées. De plus, nous avons vu que le jet d'atome qui irradie la surface n'est pas purement atomique mais comporte aussi le reliquat des molé-

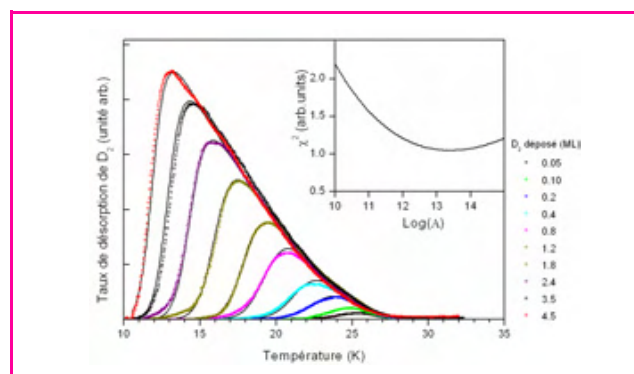


Figure 8 - Spectres de désorption TPD pour différents taux de couverture de D_2 déposés à 10 K sur une glace d'eau amorphe poreuse de 10 ML (symboles carrés). Simulation par le modèle (traits pleins).

cules non dissociées. Nous avons donc choisi de commencer notre étude par la dernière étape, celle de la désorption des molécules, de façon à comprendre et interpréter le plus correctement possible les spectres de désorption TPD obtenus.

Désorption de molécules d'hydrogène adsorbées sur une glace d'eau amorphe poreuse

Dans une première série d'expériences, nous avons donc étudié en détail l'adsorption à 10 K de molécules d'hydrogène sur une glace d'eau amorphe poreuse (un dépôt d'eau non poreux d'environ 150 ML (monolayer, ou monocouche) a été fait au préalable à 120 K pour isoler la glace poreuse du substrat en cuivre), suivi de leur désorption entre 10 et 32 K (*figure 8*). L'expérience est réalisée pour différentes doses (ou couvertures) de gaz sur la même glace. On constate que les courbes de désorption commencent à des températures de plus en plus basses et que le maximum de désorption se déplace également vers les basses températures quand la dose augmente ; par contre, les courbes de désorption tendent à températures élevées vers une asymptote commune pour toutes les doses, la désorption cessant vers 30 K quand toute la dose initiale a été libérée. Nous interprétons la dynamique de la désorption observée à l'aide d'un nouveau modèle fondé sur trois hypothèses : 1) le taux de désorption est représenté par une loi d'Arrhenius du premier ordre $r_{des} = AN \exp(-E_{ads}/kT)$, où A est le facteur d'efficacité de la désorption, E_{ads} l'énergie d'adsorption et N le nombre total d'adsorbats sur la surface à la température T ; 2) l'énergie d'adsorption sur la surface n'est pas unique mais relève d'une distribution caractérisant les différents sites d'adsorption disponibles sur la surface et représentée par la loi $g(E) = a(E_0 - E)^b$, où E_0 est l'énergie d'adsorption maximum et a et b des coefficients (*figure 9*) ; et 3) un site donné ne pouvant être occupé que par une seule molécule (ou aucune), une statistique de type Fermi-Dirac s'applique. Les valeurs du coefficient d'efficacité de désorption A et des paramètres de la distribution d'énergie d'adsorption a , b et E_0 sont obtenus par un ajustement par moindres carrés à l'ensemble des courbes expérimentales. Les résultats des simulations par ce modèle sont représentés sur la *figure 8*, confirmant ainsi la justesse de nos hypothèses et en particulier de la seconde. La *figure 9* montre aussi l'évolution de la distribution des énergies de liaison pour différentes températures de la surface de glace. Elle donne l'expression du nombre de sites occupés par unité d'énergie ainsi que la relation de fermeture qui permet le calcul du potentiel chimique intervenant dans la statistique de Fermi-Dirac.

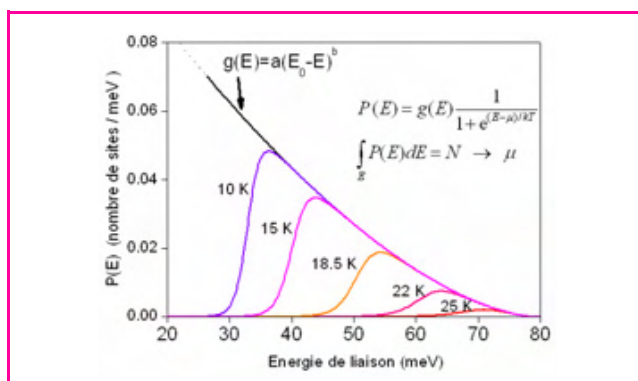
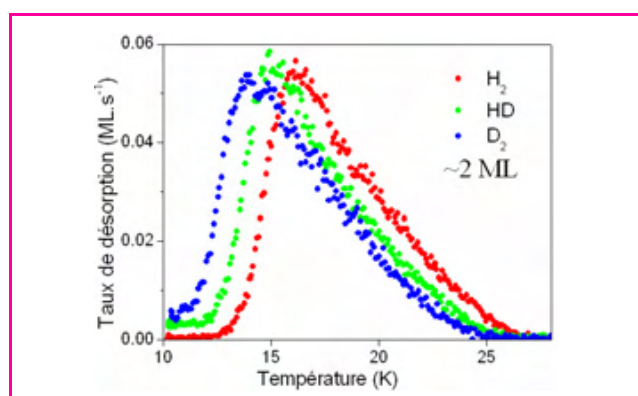


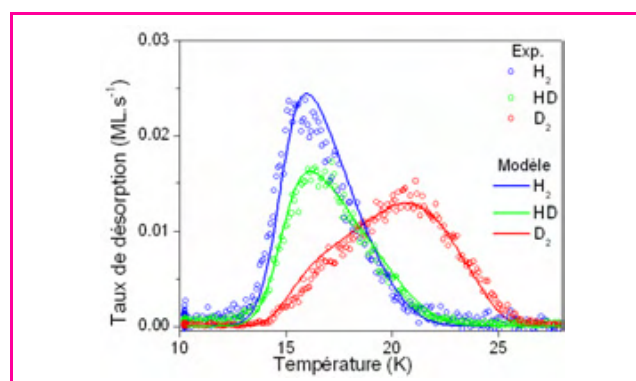
Figure 9 - Modèle.

$g(E)$: distribution des énergies de liaison sur les sites disponibles sur la surface d'eau ; $P(E)$: nombre de sites disponibles par unité d'énergie.

Figure 10 - Spectres de désorption TPD de H_2 , HD et D_2 considérés séparément.

Effet de ségrégation isotopique sur une glace d'eau amorphe poreuse

Ayant initialement pensé, afin de nous affranchir des effets de la pollution inévitable par H_2 , étudier la formation de la molécule HD, il était nécessaire, puisque la dissociation par micro-onde dans les jets n'est pas totale, de réaliser une seconde série d'expériences pour étudier la désorption d'un mélange de molécules H_2 et D_2 (et également le mélange triple H_2 , HD et D_2). C'est ainsi que nous avons découvert un important effet de ségrégation isotopique qui se traduit par le fait que lorsque les trois isotopes sont présents simultanément sur une surface, et quel qu'ait été l'ordre dans lequel ils ont été déposés, lors d'une expérience TPD, H_2 désorbe en premier à des températures plus basses que celles auxquelles désorbe D_2 . Cela signifie que D_2 occupe toujours des sites plus liants que H_2 , et ce même si H_2 a été déposé en premier sur la surface. Cet effet de ségrégation est illustré par les figures 10 et 11. La figure 10 montre les courbes de désorption TPD pour chaque isotope considéré séparément. On observe une différence d'environ 1 K sur la position de leurs maxima de désorption. Cette différence minime induit des différences suffisamment importantes sur les paramètres a , b et E_0 de chaque isotope pour obtenir les effets observés pour la désorption TPD d'un mélange des trois isotopes (figure 11). En effet, la quantité $A \cdot \exp(-E_{ads}/kT)$ représente l'inverse du temps de résidence τ_{res} d'une molécule sur la surface. Ce temps de résidence est par conséquent extrêmement sensible aux variations de E_{ads} . Le modèle décrit précédemment a été complété pour décrire les effets dus à la coexistence de deux ou trois isotopes, ce qui permet de rendre compte des expériences (figure 11).

Figure 11 - Spectres de désorption TPD de H_2 , HD et D_2 pour un mélange initial des trois isotopes.

Conséquences possibles en astrophysique

Il est bien évident que cet effet doit avoir des conséquences extrêmement importantes concernant la physico-chimie du milieu interstellaire et plus particulièrement celle des milieux froids et denses, c'est-à-dire les régions de formation stellaire. Il pourrait en particulier fournir une clé pour interpréter la surabondance en éléments deutérés observée autour d'objets proto-stellaires ou de cœurs denses de faible masse [11-13]. En effet, on observe dans ces régions des espèces deutérées (méthanol, formaldéhyde, eau...) ayant une abondance, par rapport à celles hydrogénées, supérieure à l'abondance galactique $D/H \sim 1,5 \cdot 10^{-5}$. Un scénario possible a été proposé autrefois [14-15] qui semble confirmé par les observations récentes [16-17]. Les différentes étapes de ce scénario d'évolution sont les suivantes : 1) dans les nuages moléculaires denses, H_2 et D_2 collent sur les grains, qu'elles soient déjà présentes dans la phase gaz ou bien qu'elles résultent d'un processus de formation sur le grain ; 2) au tout début de l'effondrement gravitationnel du nuage et pendant qu'un cœur proto-stellaire se forme, H_2 est plus facilement désorbé dans la phase gaz suite au léger réchauffement du milieu, favorisant ainsi pendant cette période une chimie sur le manteau de glace du grain où le deutérium prévaut ; et 3) ultérieurement, à l'étape du jeune objet stellaire (YSO) et alors que la température augmente, l'évaporation de ce manteau intervient, relâchant dans la phase gaz une proportion plus importante de molécules deutérées. Les observations témoigneront de l'évolution de la température pendant les phases 2 et 3 et pourront fournir un diagnostic précis sur les conditions physiques juste avant l'effondrement gravitationnel de l'étoile. Notons enfin que le rayonnement d'une étoile nouvellement formée peut agir sur les restes du nuage moléculaire dont elle est issue. Si des glaces interstellaires subsistent dans ces nuages, se produit alors sous l'irradiation une chimie complexe [18] au cours de laquelle pourraient se former les molécules du vivant.

Une nouvelle série d'expériences est par ailleurs en cours, concernant les états ortho et para des molécules H_2 ou D_2 . La mesure des rapports isotopiques comme celle des rapports ortho/para peut également servir de diagnostic sur les conditions physiques et sur la chimie dans les régions froides du milieu interstellaire [16-17].

Formation de molécules d'hydrogène sur des glaces d'eau amorphe poreuse et non poreuse

Des résultats préliminaires ont été obtenus concernant l'étape suivante qui est celle de la mesure par détection

REMPI-TOF de l'énergie interne rovibrationnelle des molécules formées sur une glace d'eau. Ils révèlent que sur les glaces poreuses, l'énergie libérée dans la réaction est transmise à la surface suite à leur rétention par ré-adsorptions successives dans les pores, tandis que sur des glaces non poreuses, elles sont directement libérées en phase gazeuse où elles sont détectées dans des états rovibrationnellement excités.

Conclusions

L'interaction entre l'hydrogène moléculaire (D_2 , HD ou H_2) et une glace d'eau amorphe poreuse a été étudiée grâce à la spectroscopie TPD. Nous avons montré qu'il existait une distribution des énergies d'adsorption des molécules sur la surface et que cette distribution dépendait beaucoup de la dose initialement déposée sur cette surface. Un effet isotopique particulièrement important permettant à D_2 d'occuper les sites les plus liants aux dépens de H_2 quel que soit l'isotope déposé en premier a été découvert. Un modèle à quatre paramètres (par espèce présente) reproduit bien l'ensemble des expériences, qu'il s'agisse de la cinétique de désorption ou de l'effet de ségrégation isotopique.

La complexité des expériences présentées ici réside dans la nécessaire alliance des méthodes et techniques de la physique atomique et moléculaire aussi bien que de celle de la physique des solides et de l'interface gaz/solide. Toutes les conditions expérimentales doivent être parfaitement maîtrisées, depuis la fabrication de l'échantillon de glace d'eau jusqu'à l'interprétation des différents diagnostics. Ces travaux sur un matériau couvert de glace d'eau seront complétés et poursuivis par des études sur des analogues de grains secs formés de matériaux carbonés ou composés de silicates. Leur existence dans le milieu interstellaire est également attestée par les observations, avec un paramètre supplémentaire concernant leur état cristallin, amorphe ou semi-cristallin.

Remerciements

Les auteurs remercient le Conseil régional d'Île-de-France (dans le cadre du programme SESAME E1315) et le Conseil général du Val d'Oise pour l'aide financière importante apportée au développement de l'expérience FORMOLISM, ainsi que le programme national PCMI (Physique et chimie du milieu interstellaire, financé par le CNRS) pour son appui scientifique.

Références

- [1] Tielens A.G.G.M., *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*, Cambridge University Press, **2005**.
- [2] Manico G., Raguni G., Pironello V., Roser J.E., Vidali G., Laboratory measurements of molecular hydrogen formation on amorphous water ice, *The Astrophysical J.*, **2001**, *548*(2), p. L253.
- [3] Roser J.E., Manicò G., Pironello V., Vidali G., Formation of molecular hydrogen on amorphous water ice: Influence of morphology and ultraviolet exposure, *The Astrophysical J.*, **2002**, *581*, p. 276.
- [4] Hornekaer L., Baurichter A., Petrunin V.V., Field D., Luntz A.C., Importance of surface morphology in interstellar H_2 formation, *Science*, **2003**, *302*, p. 1943.
- [5] Hornekaer L., Baurichter A., Petrunin V.V., Luntz A.C., Kay B.D., Al-Halabib A., Influence of surface morphology on D_2 desorption kinetics from amorphous solid water, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, p. 124701.
- [6] Dulieu F., Amiaud L., Baouche S., Fillion J.-H., Momeni A., Lemaire J.-L., Isotopic segregation of molecular hydrogen on water ice surface at low temperature, *Chem. Phys. Letters*, **2005**, *404*, p. 187.



J.-L. Lemaire



J.-H. Fillion



F. Dulieu



A. Momeni

- [7] Amiaud L., Fillion J.-H., Baouche S., Dulieu F., Momeni A., Lemaire J.-L., Interaction of D_2 with H_2O amorphous ice studied by temperature programmed desorption experiments, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, p. 94702.
- [8] Baouche S., Formation d'hydrogène moléculaire sur des surfaces d'intérêt astrophysique: premiers résultats sur des glaces d'eau à très basse température et sur le graphite à haute température, Thèse de doctorat, Université Paris 6 et Université de Cergy-Pontoise, **2004**.
- [9] Amiaud L., Interaction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des glaces d'eau, à très basse température. Formation de H_2 dans le milieu interstellaire, Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise et Observatoire de Paris, **2006**.
- [10] Dulieu F., Étude expérimentale de l'interaction gaz-poussière interstellaire: Formation et interaction de l'hydrogène sur des glaces d'eau, Habilitation à diriger les recherches, **2006**.
- [11] Ceccarelli C., Castets A., Loinard L., Caux E., Tielens A.G.G.M., Detection of doubly deuterated formaldehyde towards the low-luminosity protostar IRAS 16293-2422, *Astronomy and Astrophysics*, **1998**, *338*, p. L43.
- [12] Loinard L., Castets A., Ceccarelli C., Tielens A.G.G.M., Faure A., Caux E., Duvert G., The enormous abundance of D_2CO in IRAS 16293-2422, *Astronomy and Astrophysics*, **2000**, *359*, p. 1169.
- [13] Parise B., Castets A., Herbst E., Caux E., Ceccarelli C., Mukhopadhyay I., Tielens A.G.G.M., First detection of triply-deuterated methanol, *Astronomy and Astrophysics*, **2004**, *416*, p. 159.
- [14] Tielens A.G.G.M., Surface chemistry of deuterated molecules, *Astronomy and Astrophysics*, **1983**, *119*, p. 177.
- [15] Turner B.E., Detection of doubly deuterated interstellar formaldehyde (D_2CO) - an indicator of active grain surface chemistry, *The Astrophysical J.*, **1990**, *362*, p. L29.
- [16] Vastel C., Caselli P., Ceccarelli C., Phillips T., Wiedner M.C., Peng R., Houde M., Dominik C., The distribution of ortho- $H_2D^+(1_{1,0}-1_{1,1})$ in L1544: Tracing the deuteration factory in prestellar cores, *The Astrophysical J.*, **2006**, *645*, p. 1198.
- [17] Lis D.C., Gerin M., Roueff E., Vastel C., Phillips T.G., Ground state rotational lines of doubly deuterated ammonia as tracers of the physical conditions and chemistry of cold interstellar medium, *The Astrophysical J.*, **2006**, *636*, p. 916.
- [18] Chiavassa T., Borget F., Aycard J.-P., Dartois E., D'hendecourt L., La chimie des glaces interstellaires, *L'Act. Chim.*, **2005**, *283*, p. 12.
- [19] Lemaire J.-L., Testor G., Field D., Rouan D., Galactic (OMC1) and extragalactic (MCs) star-forming regions observed in the infrared with adaptive optics, VIRA: Vision for InfraRed Astronomy Conference, March 2006, Paris, *Instrumentation, Mesure, Métrologie*, **2007**, *6*, p. 31.

Jean-Louis Lemaire est professeur à l'Université de Cergy-Pontoise¹ et chercheur au LERMA/LAMAp² de l'Observatoire de Paris².

Jean-Hugues Fillion a été maître de conférences à l'Université de Cergy-Pontoise et chercheur au LERMA/LAMAp. Depuis novembre 2006, il est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie³.

François Dulieu, Anouchah Momeni et Vincent Cobut sont maîtres de conférences à l'Université de Cergy-Pontoise¹ et chercheurs au LERMA/LAMAp de l'Observatoire de Paris².

Saoud Baouche⁴ a effectué sa thèse de doctorat (2004) au LERMA/LAMAp. Après un post-doctorat à l'Université d'Odense (Dk) (2004-2006), il est actuellement en post-doctorat à l'Université d'Aarhus (Dk). **Lionel Amiaud**⁵ a effectué sa thèse de doctorat (2006) au LERMA/LAMAp. Depuis septembre 2006, il est post-doctorant au Centre d'étude des environnements terrestres et planétaires (CETP), Saint-Maur.

¹ Université de Cergy-Pontoise, LERMA/LAMAp, UMR 8112, 95031 Cergy Cedex.

² Observatoire de Paris, LERMA, Bât. 18, 92195 Meudon Cedex.

Courriels : jean-louis.lemaire@obspm.fr, francois.dulieu@u-cergy.fr, anouchah.momeni@u-cergy.fr, vincent.cobut@u-cergy.fr

³ Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de physique moléculaire pour l'atmosphère et l'astrophysique (LPMAA), UMR 1043 du CNRS, Case 76, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

Courriel : jean-hugues.fillion@upmc.fr

⁴ Courriel : baouche@fysik.sdu.dk

⁵ Courriel : lionel.amiaud@cetp.ipsl.fr



V. Cobut



S. Baouche



L. Amiaud

Photolyse de petits hydrocarbures

Une source de radicaux pour la chimie du carbone dans l'espace

Séverine Boyé-Péronne et Dolorès Gauyacq

Résumé La chimie du carbone dans les milieux interstellaires et cométaires se déroule suivant des chaînes de réaction initiées par les petits radicaux tels que C_2 , C_2H ou CH . Or pendant longtemps, on n'a pas pu identifier les étapes photochimiques qui produisent ces espèces réactives. Le rôle des petits hydrocarbures stables (acétylène, éthylène...) comme sources de radicaux ne laisse plus trop de doutes maintenant. Cet article illustre une méthode spectroscopique permettant de caractériser ces radicaux et de mesurer leur abondance à partir d'une irradiation simulant le rayonnement ultraviolet solaire dans le cas des comètes ou le rayonnement galactique dans celui des étoiles riches en carbone. Des expériences menées auprès d'un rayonnement synchrotron permettent de préciser la nature des réactions primaires en phase gazeuse impliquant des molécules-mères hydrocarbonées photo-excitées. Des exemples de photolyse des molécules d'acétylène C_2H_2 et d'éthylène C_2H_4 illustrent cette approche de laboratoire.

Mots-clés Chimie du carbone, hydrocarbures, radicaux hydrocarbonés, simulation expérimentale, photolyse, rayonnement VUV, fluorescence visible, comète, atmosphère circumstellaire.

Abstract Photolysis of small hydrocarbons: a source of radicals for the carbon chemistry in space

The carbon chemistry in the interstellar and cometary media is driven by reaction chains initiated by small radicals such as C_2 , C_2H , or CH . For many years, the different photochemical steps involved in the production of these reactive radicals were not clearly identified. The role of the stable hydrocarbon molecules (acetylene, ethylene, etc.) as mother molecules is no longer subject of debate. This paper illustrates a spectroscopic method aimed to characterise the radical products and to measure their abundance from an irradiation close to the vacuum-ultraviolet flux present in comets or near carbon-rich stars. Experiments performed with a synchrotron radiation source enable to detail the nature of the primary reactions occurring in the gas phase and involving small hydrocarbon mother molecules. The photolysis of acetylene C_2H_2 and ethylene C_2H_4 will be shown as an example of this laboratory-based approach.

Keywords Carbon chemistry, hydrocarbons, hydrocarbonated radicals, experimental simulation, photolysis, VUV radiation, visible fluorescence, comet, circumstellar atmosphere.

L'élément carbone est omniprésent dans l'espace et sa chimie dans les milieux interstellaires et cométaires a une place décisive dans la compréhension de l'origine de la vie. Le point commun entre les comètes [1] et les milieux circumstellaires [2-4] riches en molécules carbonées en phase gazeuse est l'étape photochimique de départ qui régit toute la chimie du carbone dans ces milieux. En effet, les réactions les plus fréquentes dans ces milieux dilués se produisent entre les photons environnants et les molécules isolées. Pour des photons d'énergie suffisante, cette étape photochimique engendre des radicaux très simples qui vont eux-mêmes entrer dans des cycles de réaction et former des molécules de plus en plus complexes, jusqu'à des systèmes prébiotiques. Elle se produit de la façon suivante : un photon provenant du rayonnement galactique interstellaire (étoiles jeunes et actives environnantes) ou du rayonnement solaire dans le cas des comètes (*encadré 1*), et dont l'énergie lumineuse se situe dans le domaine de l'ultraviolet du vide (noté VUV), est absorbé par une molécule simple telle que le méthane CH_4 , l'acétylène C_2H_2 ou encore l'éthylène C_2H_4 . L'énergie absorbée va conduire à différents types de dissipation d'énergie (appelée aussi relaxation), schématisés dans la *figure 1*. Dans certaines conditions de flux spectral et de milieux astrophysiques, la voie de relaxation dominante est la dissociation de la molécule (phénomène de photodissociation) qui va former une ou plusieurs espèces radicalaires. Cette étape primordiale est souvent mal connue ou mal éva-

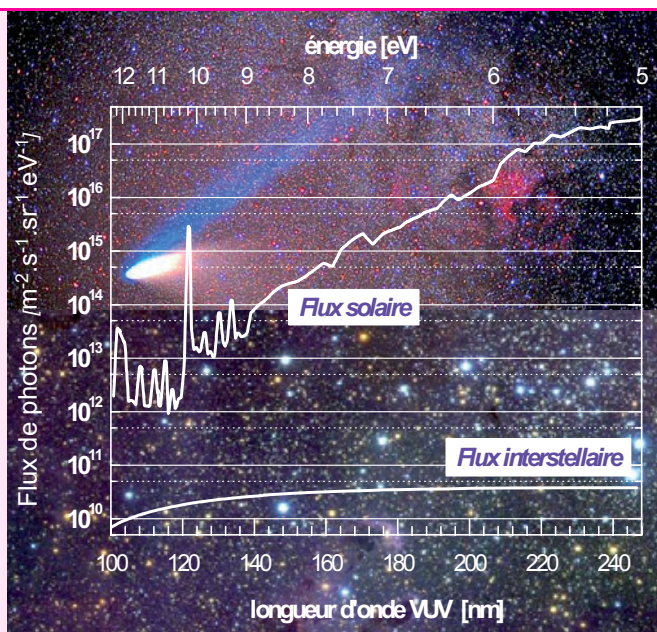
luée alors que tous les modèles d'astrochimie dépendent d'elle. Ces modèles ont par ailleurs besoin de données telles que des vitesses de réaction, des sections efficaces de photodissociation, ou encore des rapports de branchements vers les différents produits photochimiques obtenus. À l'autre bout de la chaîne, les observations montrent la présence de certains produits stables avec des abondances dépendant du milieu étudié. Les modèles photochimiques permettent donc de faire le lien entre ces étapes primordiales et les observations *in situ* (réalisées par des télescopes ou des systèmes embarqués).

Considérons par exemple l'histoire du radical C_2 : la présence de cette espèce dans les comètes est connue depuis la fin du XIX^e siècle et a été confirmée par de très nombreuses observations, en particulier par la détection de son intense émission visible entre 500 et 800 nm, appelée système de Swan. Cependant, l'origine de la formation de ce radical a pendant longtemps posé un problème car aucune molécule mère capable de le produire dans une étape purement photochimique n'avait pu être isolée [1]. En 1976, Jackson a proposé l'acétylène C_2H_2 comme molécule-mère du radical C_2 [5] et son hypothèse a été corroborée par la découverte de C_2H_2 observé en émission infrarouge dans la comète Hyakutake [6]. Le mécanisme de dissociation qui a été proposé est séquentiel et passe par la formation d'un radical intermédiaire, C_2H , qui est lui-même photodissocié par un deuxième photon en $C_2 + H$. Des études détaillées des profils

Encadré 1**Flux de photon solaire et interstellaire dans le domaine de l'ultraviolet du vide**

Le rayonnement interstellaire est produit par les étoiles et irradie les nuages moléculaires contenant des gaz et des poussières. Son profil spectral est moyenné sur les différentes régions des milieux interstellaires d'après le modèle de Draine [12]. Le flux solaire provient lui de l'activité d'une seule étoile, le Soleil, et son spectre est connu avec une plus grande précision [13]. Le rayonnement solaire provoque la sublimation des petits grains glacés constituant la surface des noyaux des comètes, lorsque celles-ci s'approchent du Soleil. Cette surface est sujette à une intense activité photochimique. Les molécules issues du noyau, appelées molécules-mères, s'en éloignent rapidement puis produisent des radicaux libres et des atomes par photodissociation sous l'effet des photons UV solaires. Les grains chauffés et expulsés par le dégazage entraînent alors avec eux des poussières et forment deux queues : une queue de plasma, rectiligne et de couleur bleutée, contenant des radicaux et atomes ionisés, et une autre, diffuse et jaunâtre, légèrement incurvée, qui contient les grains de poussière neutres.

Images de fond : en haut © Juan Carlos Casado (www.skylook.net), en bas © Mark Mc Caughrean et Morten Andersen (AIP), ESO.



d'abondance de C_2 dans la comète de Halley ont établi avec certitude que ce radical est un produit de « troisième génération », autrement dit qu'il est issu d'une molécule « grand-mère » selon un processus semblable au mécanisme séquentiel proposé par Jackson. À ce stade, il pourrait sembler étonnant que le radical intermédiaire C_2H n'ait pas encore été observé dans cette comète si la production de C_2 a bien lieu suivant le mécanisme de photodissociation proposé ci-dessus. D'ailleurs, dans les enveloppes circumstellaires d'étoiles riches en carbone comme la géante rouge IRC+10.216 (voir encadré 2), c'est ce radical qui a été détecté très tôt par son spectre millimétrique, bien avant C_2H_2 . Parmi les raisons possibles de cette absence d'observation de C_2H dans les comètes, il est fort probable que le spectre d'émission visible de ce radical, qui est situé dans la même région spectrale (450-600 nm) que les bandes de Swan de C_2 , n'ait pas pu être identifié de façon formelle en raison de la structure de cette émission : une émission pseudo continue très étendue spectralement et difficile à mettre en évidence.

Comment simuler les milieux astrophysiques en laboratoire ?

Pour répondre à cette question, il faut déjà avoir une bonne connaissance des conditions dans lesquelles se trouvent les molécules circumstellaires ou cométaires. L'encadré 2 montre la composition et l'évolution des conditions physiques de l'enveloppe circumstellaire de la géante rouge IRC+10.216 qui a pendant longtemps été le « laboratoire » privilégié des astrochimistes en raison de la grande variété d'espèces et des abondances moléculaires observées dans cette enveloppe.

Dans l'enveloppe externe d'une géante rouge, la gamme typique des températures rencontrées s'étend de 10 à 50 K, avec des densités de molécules aussi faibles que 10^3 à 10^5 molécules. cm^{-3} . Le flux de photons à la radiation Lyman- α (121,6 nm) est de l'ordre de 10^4 photons. $cm^{-2}.s^{-1}.nm^{-1}$.

Le rayonnement solaire ou galactique est remplacé par une source de photons versatile avec un spectre électromagnétique très large : le rayonnement synchrotron de grands instruments comme SOLEIL ou comme son prédécesseur Super-ACO. Les molécules (dans l'exemple présent, des petits hydrocarbures) sont alors introduites dans des monta-

ges expérimentaux spécifiques, adaptés aux lignes de lumière synchrotron et permettant de travailler sous un vide contrôlé, le plus proche possible de celui rencontré dans les milieux réels. Ces petits hydrocarbures sont irradiés dans des conditions de température et de pression ajustables dans l'expérience. Une approche idéale en phase gazeuse est l'utilisation de jets supersoniques qui permettent d'éviter presque totalement les collisions et qui, de plus, amènent les molécules à des températures basses. La figure 2 compare les principaux paramètres de la simulation expérimentale dans le cas de l'irradiation de la molécule d'acétylène, aux conditions physiques de l'enveloppe externe d'IRC+10.216, dans laquelle C_2H_2 est la molécule la plus abondante après H_2 et CO. On voit sur cette figure que, si la dilution et les ordres de grandeur rencontrés dans ces milieux astrophysiques peu denses ne peuvent être aisément reproduits en laboratoire, on conserve cependant le paramètre pertinent du problème

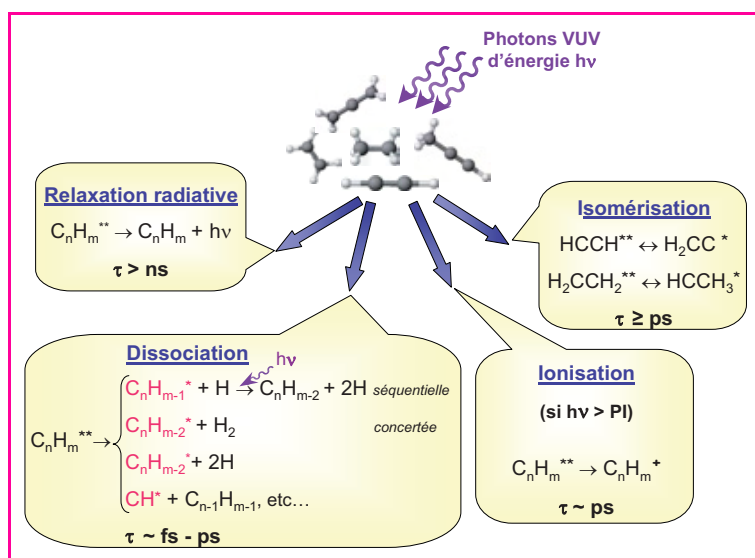


Figure 1 - Processus de relaxation possibles pour une molécule d'hydrocarbure après une photo-excitation VUV.

Ces processus se produisent sur des échelles de temps τ très différentes les uns des autres. Les processus les plus rapides, donc les plus efficaces, sont la dissociation et l'ionisation. Lorsque l'énergie $h\nu$ du photon VUV est inférieure au potentiel d'ionisation (PI) de l'hydrocarbure, seuls les phénomènes de dissociation neutre interviennent dans l'étape primaire de photolyse.

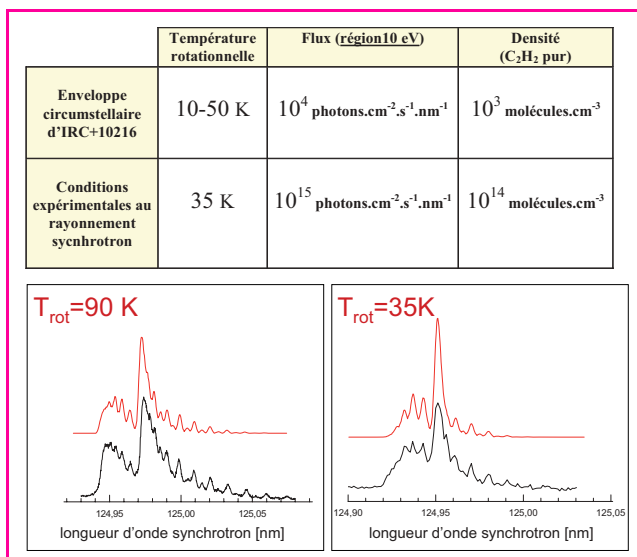


Figure 2 - Contrôle des paramètres de la simulation expérimentale des milieux astrophysiques (flux de photons, densité moléculaire, température).

Le tableau ci-dessus montre que le rapport du flux de photons disponible sur l'abondance moléculaire est identique dans IRC+10.216 et dans l'expérience réalisée au rayonnement synchrotron (soit dix photons par molécule.cm⁻².s⁻¹.nm⁻¹). Les deux spectres montrés sous le tableau présentent un spectre d'excitation de la molécule d'acétylène autour de 125 nm, pris à différentes températures en variant les conditions du jet supersonique. On voit que ces spectres, résolus rotationnellement, permettent de sonder la température du milieu moléculaire par comparaison avec des simulations numériques (courbes rouges).

de photochimie qui est le rapport du nombre de photons incidents sur le nombre initial de molécules.

Comment détecter les espèces radicalaires hydrocarbonées ?

Aux énergies de photolyse ultraviolette mises en jeu, les petits hydrocarbures sont fragmentés en petits radicaux emportant avec eux beaucoup d'énergie interne électronique, vibrationnelle et rotationnelle. Ces radicaux se relaxent en émettant en particulier de la lumière visible. La spectroscopie visible à moyenne résolution reste une méthode d'analyse privilégiée aussi bien pour la caractérisation que pour la quantification des produits formés. Cette émission étant isotrope à partir d'un milieu déjà très dilué, elle nécessite un instrument de détection sensible qui est décrit dans l'encadré 3.

La figure 3 résume les informations obtenues dans le cas de la photodissociation de la molécule d'acétylène : elle montre le spectre d'absorption VUV de C₂H₂ (en négatif) ainsi que le spectre d'excitation de fluorescence visible (en positif) en fonction de la longueur d'onde d'excitation de la molécule-mère. L'ensemble du spectre d'absorption au-dessous de la première limite d'ionisation de la molécule-mère C₂H₂ est dominé par des transitions de Rydberg accompagnées de leurs progressions vibrationnelles [7].

Le spectre d'excitation de fluorescence provient de plusieurs molécules ou radicaux émetteurs, que l'on ne peut pas identifier à ce stade. Cependant, comme la molécule d'acétylène n'a pas de spectre d'émission visible, cette fluorescence est la signature de l'apparition de produits (radicaux ou autres) électroniquement excités. La similarité des deux spectres (absorption et excitation de fluorescence) est frappante : ils sont images l'un de l'autre dans un miroir. Elle démontre que seuls les états de Rydberg, qui portent la force d'oscillateur en absorption dans cette région comme le montre le spectre d'absorption, constituent des états intermédiaires

privilegiés vers la dissociation. La fragmentation de la molécule d'acétylène ne se présente donc pas comme un processus de dissociation directe mais comme un processus indirect *via* la prédissociation des états de Rydberg, comme l'explique l'encadré 4. La grande ressemblance entre les deux spectres de la figure 3 indique que les fragments produits sont eux-mêmes presque exclusivement formés dans des états électroniques excités. Nous obtenons donc presque toute l'information sur la photodissociation grâce au dispositif utilisé pour cette étude : le spectre d'excitation de fluorescence des fragments peut finalement être assimilé au spectre de dissociation de la molécule-mère C₂H₂.

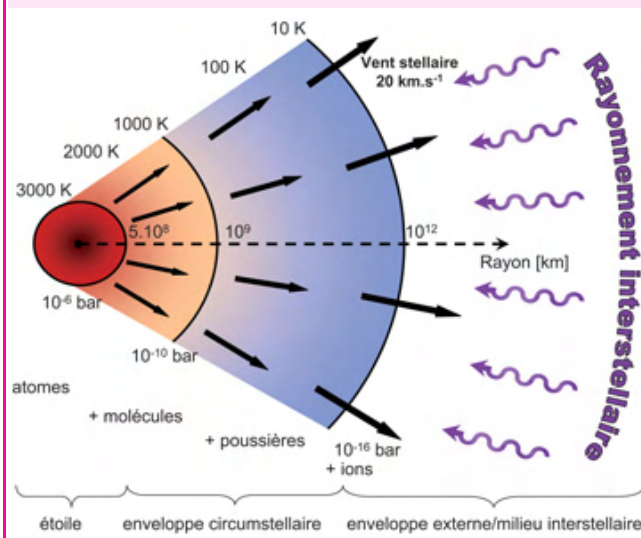
La disparition progressive du signal d'excitation de fluorescence visible lorsque la longueur d'onde augmente peut être comprise sur la base de simples arguments énergétiques. Pour des énergies de photolyse trop faibles, l'énergie interne qui peut être déposée dans les fragments est insuffisante pour provoquer leur excitation électronique et leur relaxation radiative dans le visible.

On peut se demander à ce stade si cette détection de fluorescence est alors bien adaptée à l'étude de la photodissociation VUV de la molécule C₂H₂ : ne perd-on pas la trace des

Encadré 2

Profil d'une géante rouge : IRC+10.216

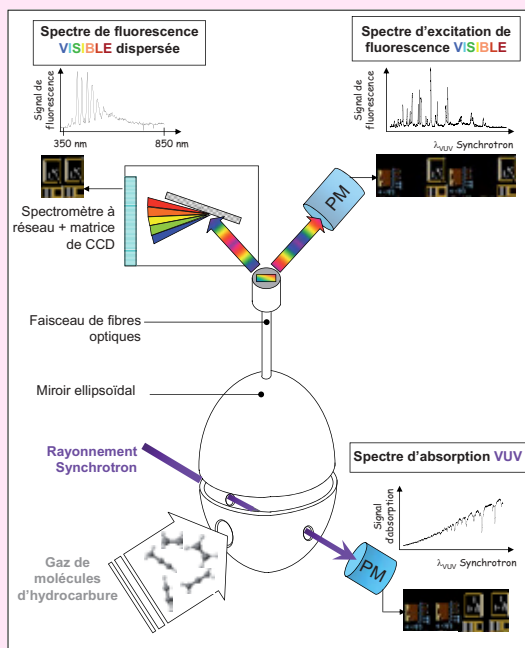
Les étoiles évoluées rejettent en fin de vie une grande quantité de matière dans le milieu environnant sous forme de poussières et de gaz dans une enveloppe circumstellaire qui témoigne de la richesse de la vie stellaire. L'étoile IRC+10.216, riche en carbone, a été découverte en 1969 dans la constellation du Petit Lion et fait partie de la famille des géantes rouges. C'est dans cet objet, parmi les plus étudiés, que l'acétylène a été détecté pour la première fois en dehors du système solaire. La figure ci-dessous montre une coupe très simplifiée d'une géante rouge selon le plan équatorial, inspirée de la référence [4]. La matière éjectée par l'étoile est entraînée par le vent stellaire vers l'extérieur de l'enveloppe. Différentes régions sont définies, dans lesquelles les conditions de pression, de température et de densité moléculaire font évoluer cette matière (agrégation en poussières, réactions chimiques). La région la plus externe est aveugle au rayonnement stellaire à cause de l'absorption du rayonnement de l'étoile centrale par les couches denses plus internes, contenant des poussières. Cette enveloppe externe est également peu sujette à des transformations chimiques du fait des faibles densités de matière rencontrées. En revanche, elle est soumise au rayonnement interstellaire dur (UV et VUV) qui pénètre dans cette couche et induit le seul type de réaction efficace : la photodissociation.



Encadré3**Dispositif expérimental pour la simulation des processus dans les milieux astrophysiques**

Ce dispositif expérimental original placé dans une enceinte à vide comprend un miroir ellipsoïdal qui collecte avec une grande efficacité les photons de fluorescence visible émis de façon isotrope par les fragments. Cette émission est dirigée à travers un faisceau de fibres optiques vers différents détecteurs. Un détecteur de type photomultiplicateur (PM sur la figure) reçoit toute la fluorescence visible non dispersée qui peut être étudiée en fonction de l'énergie du photon incident : ceci donne lieu à des spectres d'excitation de fluorescence. Si un spectromètre à réseau est employé à la place du PM, des spectres de fluorescence dispersée permettent de caractériser les radicaux émetteurs.

De plus, le spectre d'absorption VUV de la molécule-mère est enregistré simultanément pendant le balayage en longueur d'onde du faisceau synchrotron.



fragments formés dans leur état fondamental ou dans un état faiblement excité (qui donnerait alors une émission infrarouge indétectable dans le dispositif utilisé) ? La force et la faiblesse de cette technique sont parfaitement illustrées par la figure 3. À des énergies supérieures ou égales à 10 eV, la parfaite similitude des deux spectres (absorption et excitation de fluorescence) indique que la majorité des fragments radicalaires sont produits dans des états excités et que la détection dans le visible est une mesure adaptée à la dissociation d'un petit hydrocarbure excité dans l'UV lointain. Une technique idéale consisterait à étendre la détection à la fois vers le proche infrarouge et vers l'UV (pour détecter en particulier l'importante émission à la Lyman- α du fragment H), mais nécessiterait l'utilisation conjointe de plusieurs dispositifs optiques de détection.

Comment identifier plus précisément les fragments formés ?

Comme dans l'analyse chimique par spectrométrie infrarouge, la caractérisation des fragments par spectroscopie visible est possible lorsque le signal issu des produits de dissociation est suffisamment intense pour être dispersé spectralement et donc permettre l'identification des radicaux porteurs. Une vraie carte d'identité de ces fragments de

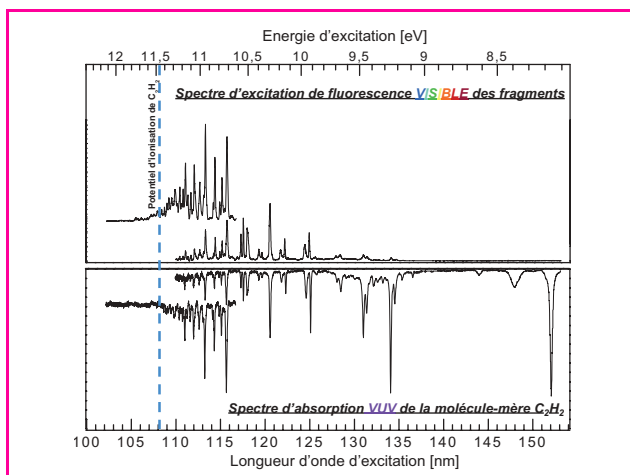


Figure 3 - Spectres panoramiques d'absorption de l'acétylène dans le VUV et d'excitation de fluorescence visible de ses produits de photodissociation.

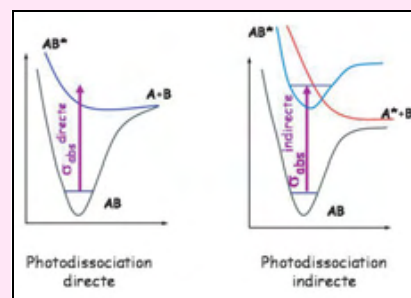
Le spectre négatif correspond à la transmittance observée de la molécule C_2H_2 en phase gazeuse, révélant la forte absorption des séries de Rydberg qui convergent vers la première limite d'ionisation à 11,4 eV. Le spectre positif, en unité arbitraire, donne la probabilité d'émission de fluorescence visible observée en fonction de la longueur d'onde du rayonnement synchrotron utilisé comme source d'excitation. Au-delà de 10 eV, les deux signaux présentent une structure identique en longueur d'onde et en intensité.

photodissociation est fournie par leur spectre d'émission à moyenne résolution (résolution vibrationnelle). La figure 4 présente un exemple dans le cas de l'étude de la photodissociation de l'éthylène C_2H_4 [8-9]. Plusieurs petits fragments (CH , C_2H , C_2 et H) sont identifiés dans ce spectre grâce à leurs « empreintes digitales », c'est-à-dire leurs transitions électroniques qui sont propres à chaque espèce. Ces différentes transitions sont responsables de l'émission visible observée dans les spectres d'excitation de fluorescence.

Si nous revenons à la photolyse de l'acétylène, une étude similaire de l'émission dispersée des fragments a montré que seul le radical C_2H est produit sous le potentiel d'ionisation [10-11].

Encadré4**Photodissociation directe et indirecte**

Lorsque l'énergie du photon exciteur est suffisante, la molécule AB peut se dissocier par deux processus : un processus direct et un processus indirect. Le processus direct, toujours possible, présente en général une probabilité très faible à cause d'une faible force d'oscillateur vers le continuum d'ionisation. Le processus indirect passe par l'absorption vers un état superexcité AB^* instable, généralement avec une grande probabilité d'absorption, suivie d'une relaxation plus ou moins rapide de cet état instable vers un état dissociatif (A^*+B). Lorsque les deux processus sont possibles, le processus indirect l'emporte le plus souvent sur le processus direct.



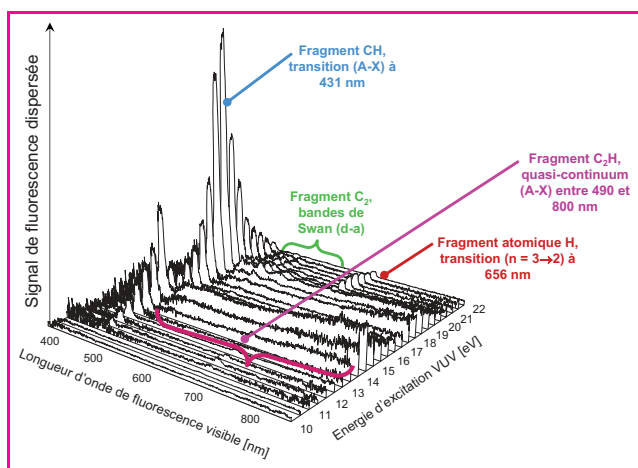


Figure 4 - Une vraie carte d'identité des photofragments formés : leur spectre de fluorescence visible dispersée.

Les spectres ont été enregistrés avec le dispositif expérimental montré dans l'encadré 3 appliqué à l'étude de la photodissociation de l'éthylène C_2H_4 [8-9]. La fluorescence visible est collectée puis dispersée en longueur d'onde entre 400 et 800 nm (fenêtre du détecteur) pour plusieurs énergies d'excitation délivrées par le rayonnement synchrotron.

Quelles sont les données importantes utilisables par un astronome ?

Les résultats de laboratoire montrent que la production de petits radicaux à partir d'hydrocarbures tels que l'acétylène ou l'éthylène dépend fortement de la longueur d'onde d'excitation. Cette dépendance doit être prise en compte dans les modèles astrochimiques, en incluant le flux de rayonnement, solaire ou galactique selon le milieu étudié. Dans le cas des comètes, la radiation à la Lyman- α étant de loin la plus intense de l'émission VUV solaire, une étude précise à cette longueur d'onde s'avère nécessaire pour l'analyse des abondances cométaires et pour réduire les erreurs qui sont commises lorsqu'on moyenne sur une grande plage de rayonnement VUV.

La deuxième information importante pour l'astrochimie est contenue dans les abondances relatives des différents fragments, qui peuvent être tirées de la mesure des intensités intégrées dans les spectres de fluorescence dispersée. Dans l'exemple de l'acétylène, un seul fragment est accessible par absorption d'un photon d'environ 10 eV : le radical C_2H . Ceci confirme les prédictions de Jackson [5] qui a montré que la formation du C_2 cométaire ne peut être que séquentielle.

La figure 5 montre un exemple de scénario proposé par des astronomes pour la production photolytique des radicaux C_2 et C_3 dans les comètes. Notre démarche est focalisée sur la première étape de ces séquences à partir d'un hydrocarbure stable. Prenons l'exemple de la molécule d'acétylène. Notre simulation expérimentale en laboratoire conduit à la production de l'unique radical C_2H excité, en accord avec ce schéma. Par contre, notre simulation montre que la production directe de C_2 par une étape à un seul photon à la Lyman- α n'est pas possible, et demanderait donc une correction de ce schéma dans le contexte d'une irradiation solaire.

En ce qui concerne l'éthylène, nos expériences ne permettent pas d'identifier les espèces prévues dans les modèles, en particulier C_2H_3 et C_2H_2 à cause de l'absence de fluorescence visible de ces deux molécules. Ceci montre que d'autres techniques complémentaires doivent être mises en jeu pour sonder des photofragments dans leur état fondamental.

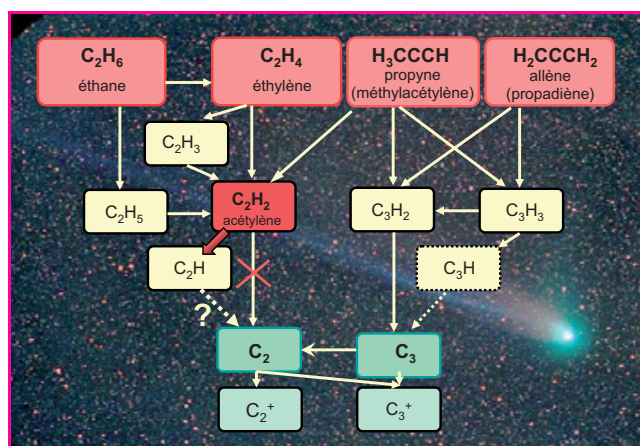


Figure 5 - Cycle de formation possible pour les radicaux C_2 et C_3 cométaires.

Ces radicaux ont été détectés dans les comètes. Ce schéma propose des chemins possibles de formation à partir de petits hydrocarbures, observés ou dont la présence est fortement soupçonnée (d'après J. Helbert et H. Rauer, German Aerospace Center). Image de fond : © NASA/Chris Schur.

Conclusion

Nous avons présenté ici une technique spectroscopique d'analyse de fluorescence, bien connue des chimistes, pour sonder finement les produits de photolyse obtenus dans des conditions proches de celles régnant dans les milieux astrophysiques. Cette méthode est très sensible mais ne permet pas de recenser tous les produits formés dans leurs différents états d'énergie interne. Il faut alors faire appel à d'autres techniques complémentaires pour aboutir à une image exhaustive des produits de photolyse : l'extension de la spectroscopie de fluorescence au proche IR et au proche UV, ou encore une technique de fluorescence induite par laser ou d'ionisation permettant cette fois de sonder les fragments dans leur état fondamental (une fois qu'ils ont relaxé) afin d'accéder aux abondances radicalaires dans les milieux étudiés.

La figure 5 illustre la contribution d'un travail de laboratoire à l'immense tâche incombant aux astrochimistes pour comprendre les chaînes de réaction aboutissant aux espèces observées dans les milieux interstellaires, circumstellaires et planétaires. Cette contribution peut paraître modeste mais elle s'avère indispensable pour élaborer des modèles précis et réalistes de ces milieux. La synergie entre les acteurs de différentes disciplines – chimistes cinéticiens, spectroscopistes et astronomes – apparaît ici comme essentielle et une très forte collaboration se met en place depuis quelques années dans ces domaines de recherche. Ceci a été bien résumé dans la conclusion d'un article récent de E. Herbst [3], traduite ici : « [...] les réseaux de recherche en chimie seront désormais utilisés avec plus de confiance par les astrochimistes pour modéliser des objets complexes hétérogènes hors d'équilibre. Cependant, dans l'état actuel de développement de l'astrochimie, un travail très fondamental sur les réactions pertinentes en phase gazeuse et sur les surfaces froides est encore nécessaire pour ouvrir davantage notre fenêtre vers le cosmos. »

Remerciements

Les auteurs remercient leurs collègues du Laboratoire de Photophysique Moléculaire : S. Martrenchard-Barra pour ses conseils dans l'étape de rédaction de cet article, S. Douin et N. Shafizadeh pour leur participation aux expériences et à l'analyse des résultats. Ce travail a bénéficié du soutien financier et scientifique de deux programmes nationaux français

de l'INSUE : « Physico-Chimie du Milieu Interstellaire » (PCMI) et « Programme National de Planétologie » (PNP). Il a par ailleurs bénéficié de temps de faisceau octroyé par le comité de programme du Rayonnement Synchrotron d'Orsay Super-ACO.

Notes et références

Les résultats décrits dans cet article sont développés dans le manuscrit de thèse de doctorat de Séverine Boyé, Université Paris-Sud, 2001.

- [1] Crovisier J., Physics and chemistry of comets: recent results from comets Hyakutake and Hale-Bopp, *Faraday Discussions*, **1998**, *109*, p. 437.
- [2] Herbst E., The chemistry of interstellar space, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*, p. 168.
- [3] Herbst E., Chemistry of star-forming regions, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, p. 4017.
- [4] Glassgold A.E., Circumstellar photochemistry, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **1996**, *34*, p. 241.
- [5] Jackson W.M., The photochemical formation of cometary radicals, *J. Photochemistry*, **1976**, *5*, p. 107.
- [6] Brooke T.Y., Toqunaga A.T., Weaver H.A., Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Crisp D., Detection of acetylene in the infrared spectrum of comet Hyakutake, *Nature*, **1996**, *383*, p. 606.
- [7] Boyé S., Campos A., Fillion J.H., Douin S., Shafizadeh N., Gauyacq D., Spectroscopy of acetylene Rydberg states studied by VUV absorption and (3+1)-resonantly enhanced multiphonon ionisation, *Compte-Rendu de Physique de l'Académie des Sciences*, **2004**, p. 239.
- [8] Alnana K., Boyé S., Douin S., Innocenti F., O'Reilly J., Roche A.-L., Shafizadeh N., Zuin L., Gauyacq D., Neutral excited radicals formed by ethylene photodissociation in the 8-24 eV region, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, p. 2093.
- [9] O'Reilly J., Douin S., Boyé S., Shafizadeh N., Gauyacq D., Production of electronically excited CH via the vacuum ultraviolet photodissociation of ethylene and the possible role of the ethylidene isomer, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, p. 820.
- [10] Campos A., Boyé S., Bréchnignac P., Douin S., Fellows C., Shafizadeh N., Gauyacq D., Vacuum-ultraviolet photodissociation of C₂H₂ via Rydberg states: a study of the fluorescent pathways, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *314*, p. 91.
- [11] Boyé S., Campos A., Douin S., Fellows C., Gauyacq D., Shafizadeh N., Halvick P., Boggio-Pasqua M., Visible emission from the vibrationally hot C₂H radical following vacuum-ultraviolet photolysis of acetylene: Experiment and theory, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, p. 8843.
- [12] Draine B.T., Photoelectric heating of interstellar gas, *Astrophys. J. Suppl.*, **1978**, *36*, p. 595.
- [13] Rottman G.J., Woods T.N., Sparr T.P., Solar-stellar irradiance comparison experiment, *J. Geophys. Res.*, **1993**, *98*, p. 10667.



S. Boyé-Péronne

Séverine Boyé-Péronne est maître de conférences et Dolorès Gauyacq est professeur de chimie à l'Université Paris-Sud 11*.



D. Gauyacq

* Laboratoire de Photophysique Moléculaire, UPR 3361 du CNRS, Université Paris-Sud 11, Bât. 210, 91405 Orsay Cedex.

Courriels : severine.boyé@u-psud.fr, dolores.gauyacq@u-psud.fr

La photochimie des cyanopolynes

Étape clé de la chimie interstellaire ?

Isabelle Couturier-Tamburelli, Anne Coupeaud, Zohra Guennoun, Nathalie Piétri et Jean-Pierre Aycard

Résumé

Les observations astronomiques ont montré la présence de nombreuses molécules organiques dans le milieu interstellaire (MIS), particulièrement dans les nuages moléculaires. Une chimie extrêmement variée prend place sur les grains de poussières qui sont essentiellement constitués d'eau et soumis à des processus énergétiques tels que les rayonnements UV émanant des étoiles. Parmi ces molécules interstellaires, les cyanopolynes ont été détectés dans des environnements astrochimiques aussi divers que les nuages moléculaires denses, les enveloppes circumstellaires riches en carbone, ou dans les atmosphères de certaines planètes ou de leurs satellites tel Titan. Premier membre de cette famille, le cyanoacétylène (HC₃N) est particulièrement intéressant car il constitue l'une des briques de la synthèse des acides aminés et des pyrimidines. Cet article présente les résultats des processus photochimiques intervenant lors de l'irradiation du cyanoacétylène en matrice cryogénique, isolé ou associé à l'acétylène C₂H₂, ou encore piégé au sein de glaces d'eau, afin de proposer de nouvelles voies de formation des molécules détectées dans le MIS. Il est ainsi montré que le cyanobutadiène HC₅N pourrait être dû à la photochimie d'un mélange de cyanoacétylène et d'acétylène, tous deux présents dans les mêmes environnements interstellaires. De même, la réaction du cyanoacétylène en présence d'eau conduit à la formation d'un énol, étape probable de la synthèse de la cytosine, un des constituants de l'ADN.

Mots-clés

Photochimie, milieu interstellaire, chimie prébiotique, cyanopolynes, spectrométrie infrarouge.

Abstract

Photochemistry of cyanopolynes: a key of interstellar chemistry

Astronomical observations have shown the presence of numerous organic molecules in the interstellar medium (ISM), particularly in the molecular clouds. A rich chemistry takes place on the surface of the grain mantles, essentially constituted of water. These icy grain mantles are submitted to energetic processes such as UV rays coming from stars that lead to the formation of many complex organic molecules. Among the interstellar molecules, cyanopolynes have been detected in a variety of astronomical environments as dense molecular clouds, circumstellar regions and on planet satellites as Titan. The first member of this family, the cyanoacetylene (HC₃N), is of a great interest since it is one of the essential precursors in the synthesis of the amino-acids and pyrimidines. This paper is focused on the photochemistry of HC₃N in cryogenic matrix, isolated and associated with the acetylene C₂H₂, and then trapped in water ices to propose

new routes of synthesis way for molecules detected in the ISM. As a result, it is shown that the cyanobutadiyne HC_5N could be produced by photolysis of a mixture of cyanoacetylene/acetylene, both detected in the same astronomical objects, and also that the cyanoacetylene, trapped in water, leads to the formation of an enol, a possible key component in the synthesis of the cytosine, one of the constituents of DNA.

Keywords Photochemistry, interstellar medium, prebiotic chemistry, cyanopolynes, infrared spectroscopy.

L'étude de la composition et de la formation de la matière interstellaire reste un thème majeur de l'astrochimie. Ainsi, grâce à l'évolution des moyens de détection dans les différents domaines du spectre électromagnétique (UV, visible, IR, millimétrique et submillimétrique), des dizaines de molécules au sein d'environnements aussi divers que les nuages moléculaires denses, les enveloppes circumstellaires, les comètes et les atmosphères de planètes ou de satellites du système solaire ont pu être identifiées.

À ce jour, plus de 150 entités moléculaires (ions, radicaux et molécules) ont été répertoriées dans le milieu interstellaire (MIS) et les enveloppes circumstellaires. Parmi ces molécules, plusieurs sont considérées par les scientifiques comme étant des espèces prébiotiques susceptibles d'être à l'origine de la vie sur la Terre primitive. Même si les conditions qui régnaient aussi bien à la surface de la Terre que dans son atmosphère sont mal connues, les études concernant la chimie prébiotique se sont multipliées depuis l'expérience de Miller afin de comprendre l'évolution chimique de la matière et l'apparition de la vie sur Terre [1].

Le MIS, composé d'un mélange de gaz et de poussières, présente un domaine de températures variées comprises entre 10 et 10^4 K et une densité comprise entre 100 et 10^8 atomes d' H_2 par cm^3 [2]. Il est essentiellement constitué d'hydrogène, de 10 % d'hélium et d'environ 0,1 % de composés contenant des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Bien que la masse totale des grains de poussière interstellaire ne représente qu'approximativement 1 % de celle du gaz, ces poussières jouent un rôle fondamental dans la chimie de ce milieu. Constituées d'un noyau froid, elles ont la propriété de pouvoir piéger les molécules, ou les atomes qu'elles rencontrent, par condensation sur leur surface. Il se forme alors un manteau de glace (majoritairement composé d'eau) qui joue un rôle de catalyseur fondamental pour la chimie du MIS. Dans ces glaces, de nombreuses molécules, non nécessairement détectées en phase gazeuse, sont également observées et continuellement soumises aux rayonnements cosmiques qui génèrent ainsi une importante photochimie. L'action des rayonnements UV émanant des étoiles joue un rôle fondamental en dissociant les molécules du manteau et en créant de nouvelles espèces neutres, ionisées ou radicalaires, dont l'évolution au sein de ces glaces peut conduire à la formation de molécules complexes.

Détectés en abondance par radioastronomie dans des environnements interstellaires extrêmement différents, les cyanopolynes HC_{2n+1}N ($n = 1-5$) sont parmi les espèces les plus étonnantes du MIS. Il est par ailleurs intéressant de noter qu'à ce jour, la molécule observée contenant le plus d'atomes est le cyanodécapentayne, HC_{11}N . L'une des hypothèses probables pour l'origine de leur formation est une réaction photochimique impliquant l'acétylène et l'acide cyanhydrique HCN qui est l'une des molécules les plus abondantes du MIS.

L'exemple le plus probant est la formation du premier élément de la série : le cyanoacétylène (HC_3N). En

effet, il est fortement envisagé que ce composé soit issu de la réaction entre le radical $\cdot\text{CN}$, provenant de la dissociation de HCN, et C_2H_2 [3] qui est quasiment toujours présent dans les environnements où se retrouvent les cyanopolynes. L'acétylène a en effet été détecté dans un grand nombre d'environnements interstellaires comme les enveloppes circumstellaires (IRC+10216), les nuages moléculaires (Orion, Taurus) et les comètes (Hale-Bopp, Hyakutake).

Soumis aux rayonnements UV des étoiles, les cyanopolynes donnent naissance aux radicaux $\cdot\text{C}_{2n+1}\text{N}$ (avec $n \leq 4$) et $\cdot\text{CN}$ à l'origine de processus de photoisomérisations et de recombinaisons. Ainsi, les homologues supérieurs pourraient être obtenus par la recombinaison d'un nitrile radicalaire avec l'acétylène ou un polyacétylène, lui-même formé à partir de la réaction du radical $\cdot\text{C}_2\text{H}$ avec l'acétylène. La photodissociation de ce dernier, par absorption de rayonnements UV énergétiques ($\lambda \leq 200$ nm), conduit en effet à la formation du radical $\cdot\text{C}_2\text{H}$ et à de longues chaînes carbonées.

Le grand intérêt du cyanoacétylène est qu'il constitue l'une des briques de la synthèse des purines et des pyrimidines [4]. Celles-ci peuvent être synthétisées à partir d'un mélange de cyanogène (C_2N_2) et de cyanoacétylène. La très grande réactivité de HC_3N envers des molécules simples en milieu aqueux conduit aux bases constitutives des acides nucléiques (cytosine, uracile). Dès lors, il a été envisagé que le cyanoacétylène ait pu jouer un rôle essentiel dans la formation des composés organiques du milieu vivant au temps de l'atmosphère primitive terrestre (figure 1).

À l'instar de HC_3N , le cyanobutadiyne (HC_5N), deuxième membre de la famille des cyanopolynes [5], est observé dans un grand nombre de sources (tableau I). Un mélange $\text{C}_2\text{H}_2:\text{HC}_3\text{N}$ soumis aux rayonnements UV-visible des étoiles pourrait conduire à sa formation. Pour vérifier ces hypothèses, nous avons donc étudié la photochimie du

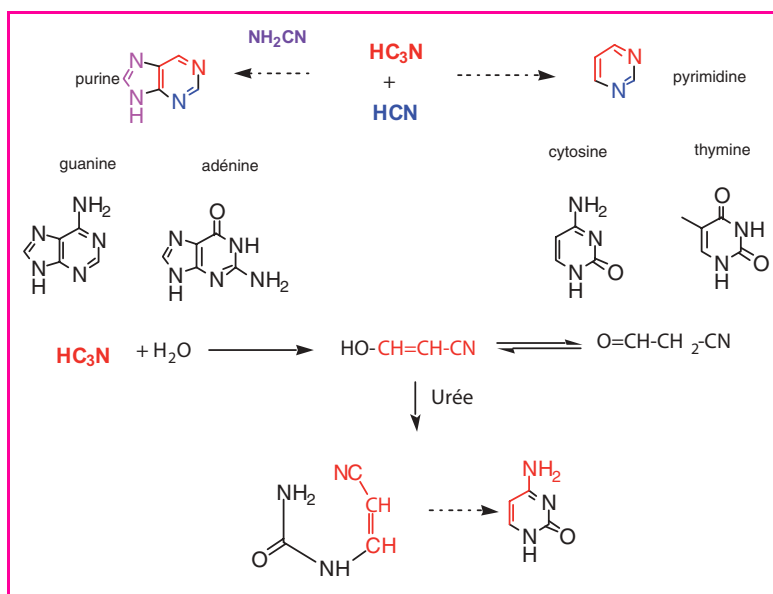


Figure 1 - HCN et HC_3N : éléments constitutifs des bases purines.

cyanoacétylène isolé ou complexé à l'acétylène, ou encore piégé dans des glaces d'eau dans des conditions proches de celles du MIS.

Dispositif expérimental en laboratoire

Nos expériences sont réalisées sous une pression de 10^{-7} mbar (atteinte à l'aide d'une pompe turbomoléculaire), dans un domaine de températures maintenu entre 10 et 300 K (à l'aide d'un compresseur à hélium), et suivies au moyen de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. Le dispositif expérimental est composé d'une enceinte sous vide (cryostat) contenant une surface maintenue à basse température sur laquelle le mélange gazeux à étudier est déposé.

Dans un premier temps, les expériences sont réalisées en matrice cryogénique. Cette technique consiste à piéger la ou les molécules à étudier de façon à les isoler à très basses températures dans une matrice de gaz rare transparent en infrarouge. À très basse température, l'absence de structures rotationnelles et de collisions entre les molécules permet d'obtenir un spectre infrarouge constitué de raies très fines. Les résultats sont donc plus facilement interprétables que ceux qui sont obtenus dans les solides où les interactions intermoléculaires conduisent à des bandes larges. En matrice de gaz rare, la réponse spectrale d'une molécule dépend de son environnement dans le site de piégeage, et en particulier s'il existe une deuxième molécule en interaction. Cette interaction se traduit alors par une modification des fréquences de vibration par rapport à celles des molécules isolées. La technique d'isolement en matrice cryogénique à très basse température permet également de piéger des espèces réactives et instables à température ambiante et pression atmosphérique. Un recuit ou une élévation de température de la matrice permet de suivre une éventuelle réactivité. Ces expériences en matrices cryogéniques sont par conséquent



La vue présente des nébulosités étendues liées au nuage moléculaire géant d'Orion localisé à des centaines d'années-lumière de la Terre. Située en bas à gauche, la nébuleuse de la tête de cheval apparaît comme un nuage moléculaire sombre contenant des gaz et des poussières responsables de la forte absorption observée.

Photo : Robert Gandler, www.robgandlerastropics.com

Tableau I - Sources au sein desquelles des cyanopolyyènes ont été observés. En rouge sont indiquées les espèces observées dans nos expériences.

Sources		Espèces détectées
Enveloppe circumstellaire	IRC+10216	C_2H_2 , C_2H^+ , C_4H_2 , C_6H_2 , HCN, *CN , HC_3N , HC_5N , HC_7N , HC_9N , $HC_{11}N$, *C_3N , *C_5N , C_4H^+ , C_6H^+ ...
Nuage moléculaire H II ionisé « Hot molecular core »	Orion	C_2H_2 , C_2H^+ , HCN, *CN , HC_3N , HC_5N , HC_7N , HC_9N
Nuage moléculaire au centre de région galactique « Dense dark cloud »	Sgr B ₂	HCN, *CN , HC_3N , C_2H^+ , HC_5N
	TMC-1	HCN, *CN , HC_3N , C_2H^+ , HC_5N , HC_7N , HC_9N , $HC_{11}N$
Nébuleuse protoplanétaire	CRL 618	HC_3N , C_2H_2 , HC_5N , HC_7N , HC_9N , HCN
Comète	Hale-Bopp	C_2H_2 , HC_3N
Satellite	Titan (Saturne)	HCN, HC_3N , C_2H_2 , C_4N_2

un préalable à des expériences effectuées sur des surfaces ou à l'intérieur des glaces.

Les rayonnements UV, simulant ceux du MIS, sont obtenus par ionisation d'un flux de molécules d'hydrogène à l'aide d'une décharge micro-onde. Cette dernière est produite à partir d'une lampe externe dont la fenêtre (MgF_2) transparente au rayonnement UV laisse passer ce rayonnement directement sur l'échantillon. Le spectre d'émission de cette lampe présente ainsi deux maxima situés autour de 120 et 160 nm [6] générant un flux UV plus élevé que celui régnant dans le MIS. Une heure d'irradiation réalisée avec cette lampe correspond à plusieurs milliers d'années d'irradiation dans le MIS. Les spectres des produits ainsi formés sont confrontés à ceux obtenus par calculs théoriques afin de permettre leur identification.

Résultats expérimentaux

Le domaine d'irradiation de notre lampe UV ($\lambda > 120$ nm) permet de rompre les liaisons chimiques. Les radicaux ainsi formés ont la possibilité de diffuser et par conséquent de conduire à la formation de nouvelles espèces. Deux exemples sont développés par la suite afin d'illustrer ce phénomène.

Photochimie en matrice cryogénique

Afin d'expliquer la présence au sein du MIS des différents cyanopolyyènes ainsi que de leurs isomères, nous avons étudié la photochimie du cyanoacétylène et de l'acétylène piégés en matrice. Outre les radicaux provenant des fragmentations élémentaires majoritaires et minoritaires illustrées dans la figure 2, l'irradiation à $\lambda > 20$ nm du cyanoacétylène et de l'acétylène conduit à la formation de nouvelles molécules. Trois isomères du cyanoacétylène sont ainsi formés, HCCNC, HNCCC et CCNCH [7], dont les deux premiers ont été détectés dans le MIS et notamment dans le nuage moléculaire

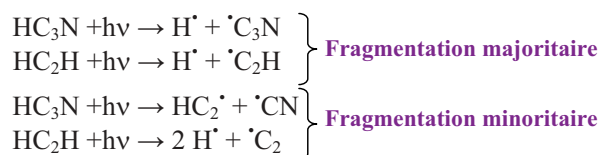


Figure 2 - Fragmentations majoritaire et minoritaire observées lors de l'irradiation de HC_3N et de C_2H_2 à $\lambda > 120$ nm.

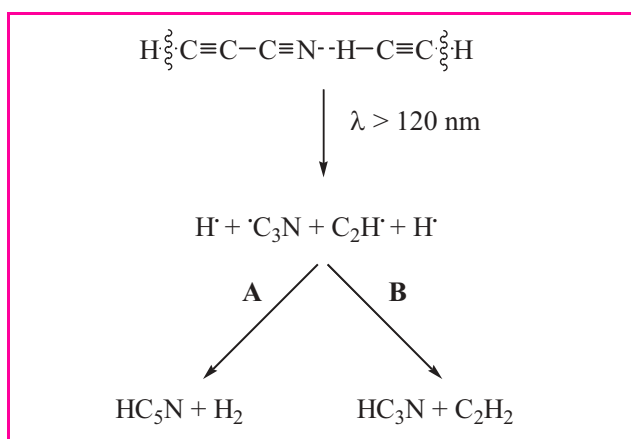


Figure 3 - Mécanisme proposé pour la formation du cyanobutadiyne HC_5N lors de l'irradiation des complexes $\text{C}_2\text{H}_2:\text{HC}_3\text{N}$ à $\lambda > 120 \text{ nm}$.

Taurus. Dans les mêmes conditions, l'irradiation de l'acétylène conduit à des chaînes carbonées telles C_4 , $\cdot\text{C}_4\text{H}$ et C_4H_2 , également détectées dans le MIS. La formation de cyanopolyyne à chaînes carbonées plus longues peut également être envisagée à partir de la recombinaison de ces différents radicaux.

Ainsi, lorsque nous irradiions un mélange de cyanoacétylène et d'acétylène [8] en matrice cryogénique à 10 K, les radicaux obtenus majoritairement (H^\bullet , $\cdot\text{C}_2\text{H}$ et $\cdot\text{C}_3\text{N}$) se recombinent et conduisent à la formation du HC_5N (figure 3, voie A) ou à l'obtention des produits de départ (figure 3, voie B). La formation de HC_5N dans le MIS pourrait donc être issue de la photolyse ou photoréactivité d'un mélange de cyanoacétylène et d'acétylène présents dans les mêmes environnements interstellaires.

L'irradiation du cyanoacétylène en présence d'eau (complexé en matrice d'argon ou piégé dans des glaces d'eau) induit des processus différents [9].

Sous irradiation UV, la photolyse de l'eau conduit majoritairement à la formation des radicaux H^\bullet et OH^\bullet . Par addition du OH^\bullet sur l'espèce $\cdot\text{C}_3\text{N}$, résultant de la photolyse de HC_3N , on obtient le cyanoéthynol qui se tautomérise en cyanocétène (figure 4, voie A). Par un autre processus photochimique, nous observons la formation d'un complexe $\text{C}_2\text{O}:\text{HCN}$ obtenu par addition des radicaux O^\bullet et H^\bullet sur les espèces C_2 et $\cdot\text{CN}$ respectivement (figure 4, voie B).

Photochimie du cyanoacétylène piégé dans une glace d'eau [9]

Lors de l'irradiation à $\lambda > 120 \text{ nm}$ d'une glace composée de cyanoacétylène et d'eau, nous observons la formation de méthane, d'ozone, de CO , de CO_2 et du radical HCO^\bullet , ainsi que d'oxygène moléculaire. En plus de ces espèces détectées dans le MIS, cette irradiation a conduit à un énoïl, le 2-hydroxy-acrylonitrile, et à son tautomère, le pyruvonnitrile (figure 5). En revanche, le cyanoacétylène hydrolysé en solution basique est transformé en 3-hydroxy-acrylonitrile et en son tautomère, le cyanoacétaldéhyde, considéré comme un précurseur potentiel de la cytosine par Robertson et Miller [4].

Bien que tous ces composés obtenus en laboratoire n'aient pas été détectés jusqu'à présent dans le MIS, nos résultats expérimentaux devraient permettre d'envisager leur recherche lors des futures observations astronomiques par les satellites Herschel et Spitzer.

Conclusion

Au cours de nos expériences en laboratoire, nous avons pu montrer que les cyanopolyyne, et plus particulièrement le cyanoacétylène, étaient au centre d'une photochimie extrêmement riche et variée. Par photo-isomérisation, ou photolyse, ils engendrent toute une série de molécules complexes déjà détectées, ou potentiellement détectables dans le MIS par les futurs moyens d'observation programmés pour les prochaines années. Parmi ces composés, nombreux sont ceux qui sont susceptibles d'engendrer une chimie prébiotique conduisant aux molécules du vivant. Ces résultats nous conduisent à penser que les cyanopolyyne, précurseurs possibles des acides aminés et des bases pyrimidiques, présents dans des environnements extrêmement différents du milieu interstellaire, devraient permettre d'élucider la formation d'une partie de la matière organique dans le MIS. Considérant la similitude des espèces présentes dans différentes nébuleuses, et si l'universalité des photoprocessus est prouvée, la présence de la vie dans d'autres exoplanètes apparaîtra bien plus probable.

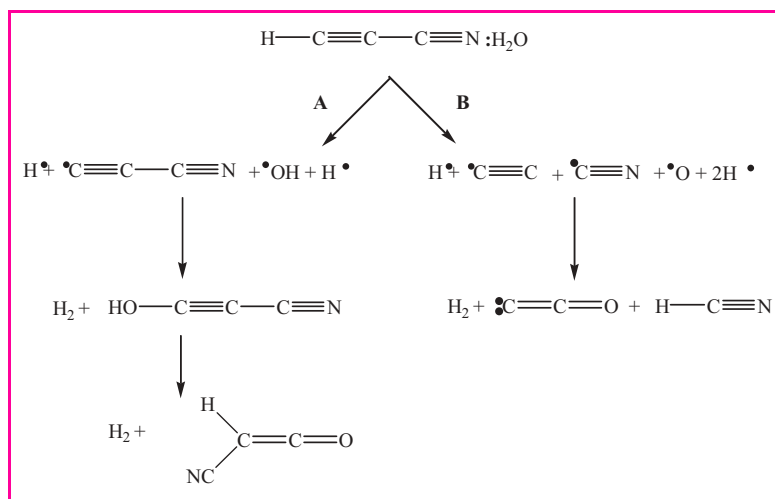


Figure 4 - Mécanisme proposé pour la formation du cyanocétène et du complexe $\text{C}_2\text{O}:\text{HCN}$ lors de l'irradiation des complexes $\text{HC}_3\text{N}:\text{H}_2\text{O}$ à $\lambda > 120 \text{ nm}$.

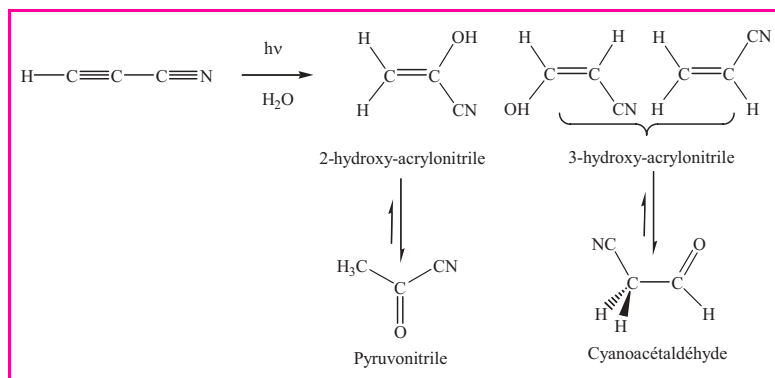


Figure 5 - Mécanisme proposé pour la formation du 2-hydroxy-acrylonitrile et du pyruvonnitrile lors de l'irradiation d'un manteau de glace constitué d'eau et de HC_3N à $\lambda > 120 \text{ nm}$.

Références

- [1] Miller S.L., Urey H.C., Organic compound synthesis on the primitive Earth: several questions about the origin of life have been answered, but much remains to be studied, *Science*, **1959**, 130, p. 245.
- [2] Ehrenfreund P., Charnley S.B., Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: a voyage from dark clouds to the early Earth, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **2000**, 38, p. 427.
- [3] Cherchneff I., Glassgold A.E., The formation of carbon chain molecules in IRC +10216, *Astrophys. J. Letters*, **1993**, 419, p. L41.
- [4] Robertson M.P., Miller S.L., An efficient prebiotic synthesis of cytosine and uracil, *Nature*, **1995**, 375, p. 772.
- [5] Ferris J.P., Sanchez R.A., Orgel L.E., Studies in prebiotic synthesis: III. Synthesis of pyrimidines from cyanoacetylene and cyanate, *J. Mol. Biol.*, **1968**, 33, p. 693.
- [6] Bernstein M.P., Sandford S.A., Allamandola L.J., Chang S., Infrared spectrum of matrix-isolated hexamethylenetetramine in Ar and H₂O at cryogenic temperature, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, p. 12206.
- [7] Guennoun Z., Couturier-Tamburelli I., Piétri N., Aycard J.-P., UV photoisomerisation of cyano and dicyanoacetylene: the first identification of CCNCH and CCCNCN isomers. Matrix isolation, infrared and ab initio study, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 368, p. 574.
- [8] Coupeaud A., Kolos R., Couturier-Tamburelli I., Aycard J.-P., Piétri N., Photochemical synthesis of the cyanodiacetylene HC₅N: a cryogenic matrix experiment, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, p. 2371.
- [9] Guennoun Z., Piétri N., Couturier-Tamburelli I., Aycard J.-P., Photoreactivity of cyanoacetylene trapped in water ice: an infrared, isotopic and theoretical study, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, p. 8299.



I. Couturier-Tamburelli



N. Piétri



Z. Guennoun

Isabelle Couturier-Tamburelli

(auteur correspondant) est maître de conférences au Laboratoire de physique des interactions ioniques et moléculaires, Équipe de « Spectrométries et dynamique moléculaire », Université de Provence et CNRS*.

Anne Coupeaud, ATER, Nathalie Piétri, maître de conférences, et Jean-Pierre Aycard, professeur, travaillent dans la même équipe*.

Zohra Guennoun est post-doctorante au Laboratorium of Physikalische Chemie, ETH Zürich (Suisse)**.

* Laboratoire de physique des interactions ioniques et moléculaires, UMR 6633, Équipe de « Spectrométries et dynamique moléculaire », Université de Provence et CNRS, Centre Saint-Jérôme, service 252, 13397 Marseille Cedex 20.
Courriels : isabelle.couturier@univ-provence.fr, anne.coupeaud@univ-provence.fr, nathalie.pietri@univ-provence.fr, jean-pierre.aycard@univ-provence.fr

** ETH Zürich, Laboratorium of Physikalische Chemie, HCI E 229, Wolfgang-Pauli-Strasse 10, CH-8093 Zürich (Suisse).
Courriel : zohra.guennoun@ir.phys.chem.ethz.ch



A. Coupeaud



J.-P. Aycard

Photochimie dans les atmosphères planétaires

À la recherche de la matière prébiotique

Marie-Claire Gazeau, Martin Schwell, Antoine Jolly, Yves Bénilan, Isabelle Kleiner et François Raulin

Résumé

Le Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA) développe des programmes de recherche dont l'objectif est de mieux comprendre les lois régissant l'évolution abiotique de la matière vers des matériaux organiques complexes dans un environnement planétaire. Dans ce cadre, nous cherchons en particulier à déterminer la nature et estimer les abondances relatives des espèces mineures (principalement organiques) susceptibles d'être présentes dans des milieux extraterrestres, à préciser leurs mécanismes de formation et d'évolution dans ces conditions d'environnement, et à participer à la recherche par télédétection ou par mesure *in situ* de ces composés organiques dans les milieux planétaires. Récemment, nos activités se sont concentrées sur Titan, le plus gros satellite de Saturne. Les recherches menées sont étroitement liées à la mission spatiale Cassini-Huygens, qui a consisté en l'envoi d'un orbiteur (Cassini) autour de Saturne et Titan et d'une sonde (Huygens) dans l'atmosphère de Titan. Cet article décrit trois programmes de recherche s'inscrivant dans les problématiques planétologique et/ou exobiologique : simulations expérimentales de l'atmosphère de Titan ; spectroscopie infrarouge de NH₃, PH₃ et CH₃CN ; spectroscopie et photochimie VUV des molécules prébiotiques et biologiques.

Mots-clés

Spectroscopie, photochimie, exobiologie, atmosphères planétaires, chimie prébiotique, atmosphère de Titan, mission Cassini-Huygens.

Abstract

Photochemistry in planetary atmospheres: in search of the prebiotic molecules

The objective of LISA Laboratory's research programs is to understand the physico-chemistry related to the abiotic evolution of matter towards more complex organic molecules in a planetary environment, in particular to identify the chemical nature of minor organic species present (or to be expected) in the planetary environment and determine (or estimate) their abundances using photochemical models and space observations, to specify their formation and destruction mechanisms in this environment, and to participate in space missions including spectroscopic observations and *in situ* measurements. Recently, our researches

were concentrated on Titan, the biggest satellite of Saturn, and directly linked to the Cassini-Huygens mission. The work consists of complementary experimental approaches in the laboratory, theoretical chemistry needed to interpret spectroscopic measurements and participation in space observations. This article describes three research programs linked to planetology, but also exobiology: experimental simulation of the Titan atmosphere; infrared spectroscopy of NH_3 , PH_3 and CH_3CN ; spectroscopy and photochemistry of prebiotic and biological molecules in the VUV spectral domain.

Keywords Spectroscopy, photochemistry, exobiology, planetary atmospheres, prebiotic chemistry, Titan atmosphere, Cassini-Huygens mission.

L'exobiologie, domaine multidisciplinaire par essence, étudie la vie dans l'Univers. Il s'agit d'appréhender d'une part les conditions et les processus ayant permis l'émergence du vivant sur notre planète et qui ont pu (ou pourraient) permettre l'étude de l'évolution de la matière organique vers des structures complexes dans l'Univers. L'exobiologie inclut également les recherches qui concernent la distribution de la vie sous toutes les formes qu'elle pourrait revêtir, et son évolution.

La diversité du vivant que nous observons aujourd'hui est le produit d'une longue histoire qui pourrait avoir débuté très tôt, peut-être dès 500 millions d'années après la formation du système solaire et de la Terre, et qui serait jalonnée par différentes périodes d'évolution successives. L'exobiologie s'intéresse en particulier à la période correspondant à la formation des premières briques moléculaires (protéines, nucléotides constituant des acides nucléiques, lipides) à partir de molécules organiques simples et d'eau liquide. La connaissance des conditions d'environnement de la Terre primitive (atmosphère, hydrosphère, sources de matière carbonée, sources d'énergie...) reste encore assez spéculative et cherche à bénéficier d'études comparatives avec celles d'autres planètes ou de petits corps du système solaire. L'hypothèse d'une importation de matière organique extraterrestre comme source de molécules prébiotiques retient aussi l'attention des scientifiques. La question de savoir si des processus analogues ont pu se produire ailleurs se pose également.

L'exploration du système solaire a déjà permis d'identifier plusieurs objets intéressants l'exobiologie, dont certains, tels que Mars et Europe, susceptibles d'avoir offert des conditions propices à l'apparition de la vie. Titan, quant à lui, constitue un objet de référence pour des études de chimie prébiotique. En effet, le plus grand satellite de Saturne possède de grandes ressemblances avec la Terre : son atmosphère est principalement constituée d'azote N_2 , de gaz à effet de serre condensable (méthane, CH_4) et non condensable (hydrogène, H_2) et d'espèces à anti-effet de serre (brumes et nuages, et par conséquent, on y constate un profil de température similaire comprenant aussi une troposphère et une stratosphère [1].

Grâce à des apports d'énergie semblables à ceux de la Terre, une chimie organique complexe s'y déroule. En particulier, la photochimie joue un rôle clé dans la structure et l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère de Titan. Alors, en dépit des basses températures qui y règnent (et donc de l'absence d'eau liquide), Titan est un exemple de réacteur chimique organique de type « prébiotique » à l'échelle planétaire.

En relation directe avec des problématiques liées à la planétologie et à l'exobiologie, des chercheurs du Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA) développent des programmes de recherche afin d'étudier la physico-chimie organique d'environnements planétaires, de Titan en particulier.

Stratégie méthodologique pour l'étude de la physico-chimie des environnements extraterrestres

La physico-chimie organique mise en jeu dans les milieux planétaires peut être étudiée de trois manières : par des méthodes d'observation, par la construction de modèles théoriques, et enfin par la mise en œuvre d'expériences de laboratoire.

L'analyse des données d'observation fournit de nombreuses informations sur l'environnement étudié, telles que la composition chimique en phase gazeuse, l'énergie déposée ou le profil de température (figure 1). Ces données peuvent être obtenues par télédétection à partir de télescopes au sol ou en orbite autour de la Terre, ou de sondes spatiales passant à proximité ou s'installant en orbite de l'objet cible. Ainsi, le vaisseau spatial Cassini-Huygens, développé conjointement par les agences spatiales américaine (NASA) et européenne (ESA), lancé en octobre 1997, comportait un orbiteur (Cassini) et une sonde (Huygens). Cette dernière, grâce à six instruments embarqués, a exploré l'atmosphère de Titan et s'est posée à sa surface le 14 janvier 2005 (figure 2). L'orbiteur comprend deux spectromètres embarqués travaillant dans des gammes de longueurs d'onde différentes : CIRS (« composite infrared spectrometer ») et UVIS (« ultraviolet imaging spectrograph »).

Des modèles photochimiques sont développés parallèlement aux observations. Ils sont absolument nécessaires pour calculer la composition d'une atmosphère, son évolution et ses variations dans l'espace. Ces modèles comprennent d'une

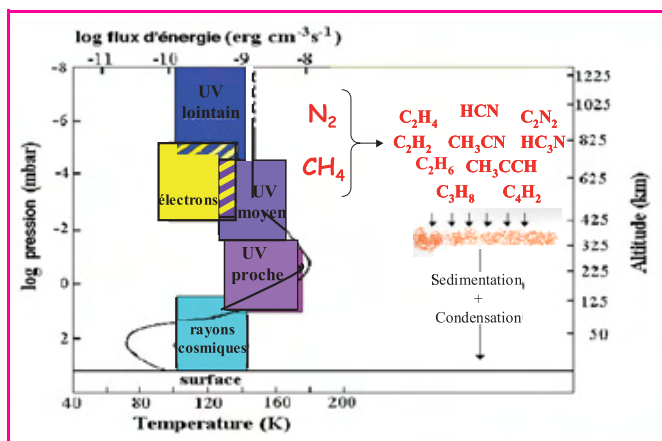


Figure 1 - Schéma simplifié de la structure (température et pression) et de l'évolution chimique de l'atmosphère de Titan.

Titan est soumis à l'incidence d'électrons de haute énergie provenant de la magnétosphère de Saturne, à des rayons cosmiques, et distant d'environ 9,5 unités astronomiques du Soleil ; il reçoit une lumière incidente par unité de surface représentant environ 1 % de celle de la Terre. De tous les objets du système solaire, il est le seul à posséder une atmosphère de densité comparable à celle de la Terre (1,5 bar à la surface). Celle-ci contient majoritairement de l'azote (N_2 , 97 %) et du méthane (CH_4 , ~ 4 %). La dissociation photochimique de ces deux composés et la recombinaison des fragments formés entraîne la formation de nombreux composés organiques minoritaires : hydrocarbures (dont l'éthane, C_2H_6 , et l'acétylène, C_2H_2) et nitriles (dont l'acide cyanhydrique, HCN, et le cyanoacétylène, C_2N_2). Titan présente, outre sa phase gazeuse complexe, une phase solide sous la forme d'aérosols. Ces derniers induisent la condensation des composés volatiles au voisinage de la tropopause*, formant alors une brume épaisse de couleur orangée qui masque entièrement la surface de ce satellite.

* : zone de transition entre la troposphère et la stratosphère.

part un module physique dans lequel sont décrits les phénomènes physiques influant la composition de l'atmosphère (par exemple le transfert radiatif qui traduit l'action de la lumière, le transport des espèces, leur possible condensation, etc.), et d'autre part, un module chimique (figure 3) qui rend compte des mécanismes réactionnels se déroulant dans l'atmosphère.

Lorsque l'on développe les schémas chimiques des modèles, il faut être conscient de la présence de deux sources majeures d'erreurs : d'une part, un éventuel manque de chemins de réactions dans ces modèles peut conduire à des erreurs systématiques dans les résultats théoriques, et d'autre part, beaucoup d'incertitudes existent dans les déterminations en laboratoire des paramètres fondamentaux utilisés pour construire ces modèles.

Conduire des expériences de laboratoire est un moyen de réduire ces sources d'erreurs [2]. Il peut s'agir :

- d'expériences de simulation globale telles que décrites dans la suite de l'article. Ces dernières cherchent à simuler l'environnement considéré dans sa globalité, par exemple en soumettant un mélange de gaz représentatif d'une atmosphère à un dépôt d'énergie sous des conditions contrôlées de température et de pression. Ces expériences permettent de déterminer la composition minoritaire d'une atmosphère et également de mettre en évidence des faiblesses dans les modèles photochimiques, comme par exemple lorsqu'un composé est détecté alors que sa présence n'était pas prévue par les modèles. Il faut alors reconsidérer la partie chimique du modèle et y insérer un nouveau mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la présence de ce nouveau composé. Cependant, il peut s'avérer que les simulations expérimentales globales ne soient pas facilement utilisables pour tester la pertinence des modèles photochimiques. En effet, ces expériences simulent des systèmes très complexes et par conséquent, la détermination des processus chimiques dominants est difficile. Néanmoins, la comparaison entre les résultats issus des expériences de laboratoire et ceux obtenus à partir des modèles théoriques reste l'unique moyen de tester les schémas chimiques utilisés dans les modèles.
- d'expériences spécifiques dont l'objectif est de déterminer des paramètres manquants (ou de les remesurer avec des barres d'erreurs moins importantes). Il peut en particulier s'agir de taux de photolyses et de sections efficaces d'absorption. Notre laboratoire s'est déjà investi dans la mise en œuvre d'études spectroscopiques qui sont décrites dans la suite de l'article. Ces études couvrent un large domaine spectral, de l'infrarouge à l'ultraviolet du vide (VUV). Il faut noter que les mesures des coefficients d'absorption en laboratoire ne peuvent pas être systématiquement effectuées dans les conditions physiques (température et pression) régnant dans l'atmosphère froide de Titan. Par ailleurs, certains composés présents (ou attendus) dans les atmosphères froides sont très instables dans les conditions du laboratoire ce qui pose des problèmes de synthèse et d'utilisation d'échantillon pour la spectroscopie. L'approche théorique peut alors être utilisée pour prédire leurs caractéristiques spectrales [3].

Programmes de recherche du LISA

Simulations globales de l'atmosphère de Titan : le programme SETUP

L'un des axes de recherche mené au LISA a pour objectif de contribuer à la compréhension des processus physico-

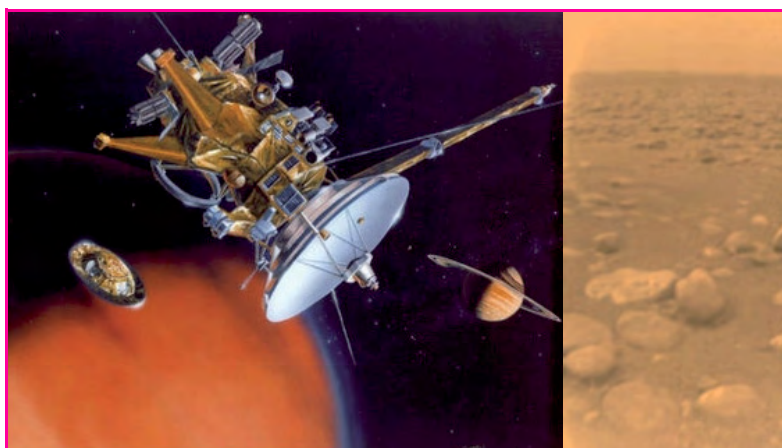


Figure 2 - L'orbiteur Cassini et la sonde Huygens (à gauche) lors de la séparation (Crédits photo : Nasa/JPL/Caltech) et la surface de Titan vue par la sonde Huygens. Les petits blocs de glace dure visibles au premier plan ont seulement quelques centimètres de diamètre (Crédit photo : ESA/NASA/JPL/University of Arizona).

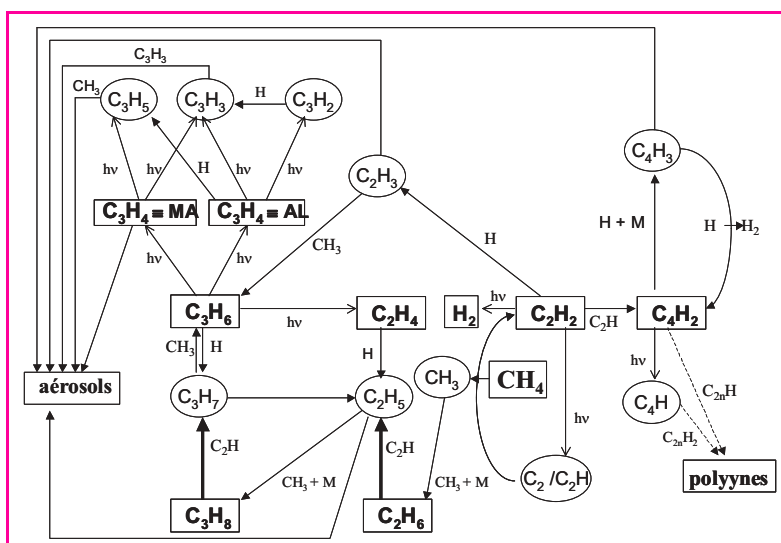


Figure 3 - Exemple de description (complexe !) de mécanisme chimique utilisé dans les modèles théoriques, ici : la chimie des hydrocarbures telle qu'elle peut se produire dans l'atmosphère de Titan.

Les composés stables tels que MA (méthylacétylène), AL (allèle), polyynes (espèces à longue chaîne carbonée de formule générale $C_{2n}H_2$)... sont notés dans des rectangles alors que les espèces à courte durée de vie telles que le radical CH_3 (méthyle), CH_2 (méthylène) ou CH (méthylidène)... sont notées dans des ellipses.

chimiques mis en jeu dans l'atmosphère de Titan. Dans le cadre de la problématique exobiologique qui nous intéresse, quelques questions se posent :

- Quels sont les mécanismes responsables de l'évolution chimique de l'atmosphère de Titan ? En particulier, comment se forment les hydrocarbures et les nitriles ainsi que les aérosols qui y ont déjà été détectés ?
- Existe-t-il d'autres composés susceptibles d'être présents et qui n'ont pas été encore recherchés ?
- Quel degré de complexité peut atteindre un tel système ?

Afin de répondre à ces interrogations, de manière complémentaire aux observations et aux travaux de modélisation photochimique développés ailleurs, un programme de simulations globales en laboratoire de l'atmosphère de Titan a été mené au LISA. Le principe général des premières expériences conduites était l'irradiation, dans un réacteur à flux continu placé à la température de l'azote liquide, d'un mélange gazeux (N_2-CH_4 dans des proportions 98-2) par une source d'énergie ayant un rapport avec celles présentes dans l'atmosphère de Titan, en l'occurrence des électrons (fournis

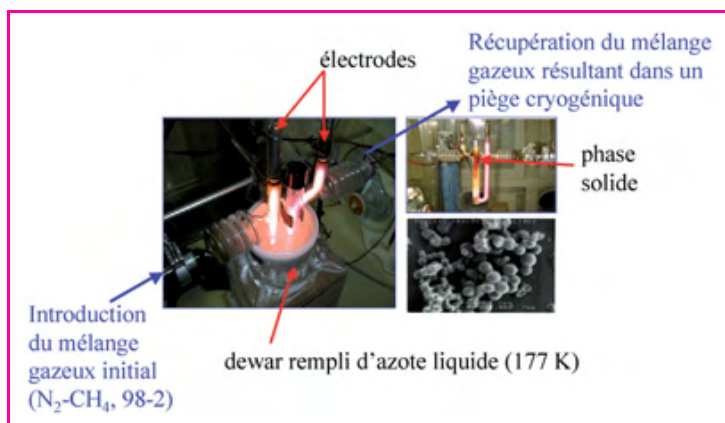


Figure 4 - Simulation expérimentale globale de l'atmosphère de Titan.

Le réacteur à flux continu, de forme en U, est placé dans un dewar d'azote liquide pour assurer la représentativité vis-à-vis des conditions de température de l'atmosphère de Titan. Le mélange gazeux initial (N_2/CH_4 , 98/2 %) introduit dans le réacteur avec une pression de l'ordre du mbar circule dans celui-ci et est soumis à un plasma froid généré par la différence de potentiel appliquée aux bornes d'électrodes placées en amont et en aval du réacteur. Après une période d'irradiation donnée, la phase gazeuse résultante contenue dans un piège froid est analysée par une méthode choisie (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse par exemple). La phase solide formée (que l'on voit déposée sur les parois du réacteur) est aussi récupérée pour des caractérisations ultérieures telles que la microscopie électronique à balayage.

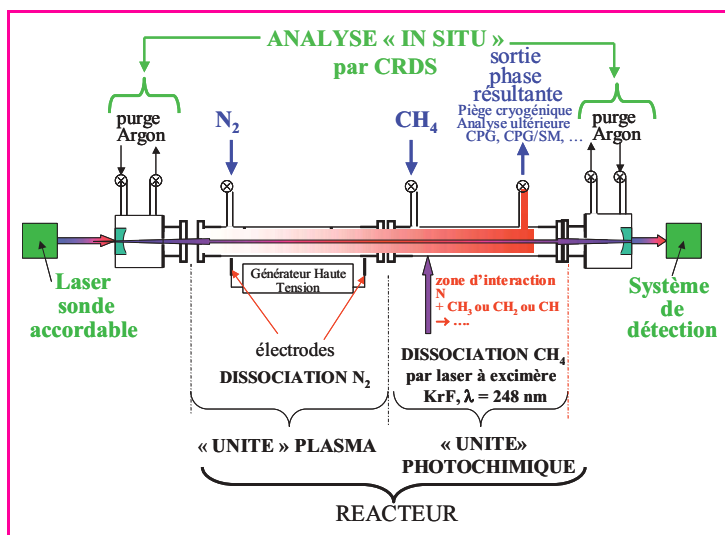


Figure 5 - Dispositif expérimental pour la mise en œuvre de simulations de l'atmosphère de Titan.

L'originalité de ce dispositif par rapport à ceux utilisés auparavant est le double apport énergétique : d'une part, dans une première partie du réacteur, l'« unité » plasma, l'azote moléculaire sera dissocié en atomes d'azote par les électrons d'un plasma froid ; d'autre part, dans une deuxième partie du réacteur, l'« unité » photochimique, le méthane subira une irradiation par des photons ultraviolets de longueur d'onde 248 nm. Les radicaux CH_3 , CH_2 et CH formés réagiront avec les atomes d'azote, simulant ainsi les processus qui ont lieu dans l'atmosphère de Titan. Une autre amélioration du dispositif par rapport aux précédents est la possibilité de suivre *in situ*, c'est-à-dire directement dans le réacteur, l'évolution qualitative et quantitative du mélange réactionnel par spectroscopie d'absorption.

par un plasma froid). Le mélange gazeux résultant était récupéré par piégeage cryogénique, le piège étant placé en sortie du réacteur de simulation. L'analyse en était faite avec les techniques habituelles utilisées au laboratoire : chromatographie en phase gazeuse, chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, spectrométrie de masse, spectroscopies UV et/ou IR. C'est ainsi que toutes les espèces détectées sur Titan ont été identifiées pour la première fois lors d'expériences de simulations. Il faut noter que, outre la phase gazeuse, ces expériences de simulation en laboratoire produisent une phase solide constituée de macromolécules organiques considérées comme des analogues des aérosols présents dans l'atmosphère de Titan ; c'est

pourquoi on cherche à en caractériser les propriétés, qu'elles soient chimiques (composition moléculaire, solubilité, etc.) ou physiques (taille, caractéristiques optiques, etc.) (figure 4) [4].

Ces dernières années, l'effort a été porté sur l'amélioration de la représentativité des simulations vis-à-vis des conditions réelles de l'atmosphère de Titan, et le programme SETUP (Simulations Expérimentales et Théoriques Utiles à la Planétologie) a ainsi été développé.

Dans la haute atmosphère de Titan, l'azote moléculaire est dissocié en azote atomique par des photons très énergétiques ($\lambda < 90$ nm). Ces atomes diffusent alors vers les plus basses altitudes où les photons appartenant au domaine VUV ($\lambda < 160$ nm) dissocient le méthane [5]. Une chimie combinant hydrocarbures et composés azotés (nitriles) est alors initiée.

La stratosphère de Titan est une région où l'énergie est déposée sous forme de particules énergétiques mais aussi par des photons appartenant au domaine de l'UV moyen ; c'est la zone de production principale des brumes organiques (voir figure 1). Dans la mesure où nous cherchons à comprendre les mécanismes se produisant en phase gazeuse, mais aussi ceux mis en jeu lors du passage gaz \rightarrow solide (formation des aérosols), il est important de considérer les deux types de source d'énergie : les électrons et les photons UV moyen.

Aussi, nous avons prévu de mettre en œuvre de nouvelles expériences de simulations de l'atmosphère de Titan avec un dispositif expérimental unique (figure 5) qui prévoit l'utilisation d'un réacteur à double paroi (pour en permettre le refroidissement), dans lequel le mélange réactionnel gazeux (N_2/CH_4 : 98/2 %) sera soumis aux électrons d'un plasma froid pour dissocier l'azote moléculaire (processus qui se produit dans la haute atmosphère), et/ou à une source de radiation UV (utilisation d'un laser excimère) afin de photodissocier le méthane (comme cela a lieu dans la stratosphère de Titan). Ainsi, la représentativité des simulations sera améliorée dans le sens où, utilisant des conditions de basse pression et basse température, le dépôt d'énergie se fera pour la première fois tel qu'il a effectivement lieu dans l'atmosphère de Titan. L'accent pourra être mis sur l'étude de la phase gazeuse issue des simulations expérimentales menées dans différents cas de figures en ce qui concerne le dépôt d'énergie (UV, plasma ou couplage des deux).

Comme évoqué plus haut, lors des précédentes campagnes de simulations en laboratoire de l'atmosphère de Titan, nous ne nous intéressions qu'à la phase gazeuse résultante. Le nouveau dispositif prévoit cette fois l'analyse quantitative *in situ* des espèces stables mais aussi des intermédiaires radicalaires de courte durée de vie qui seront présents dans le réacteur. La mise en place d'une telle fonctionnalité nécessite l'utilisation de lasers afin de fournir le faisceau sonde. Nous avons ainsi acquis un laser Nd-YAG qui permet le « pompage » d'un laser à colorant. La détection des espèces sera effectuée par mesure d'absorption du faisceau issu de ce laser colorant par la technique CRDS (« cavity ring-down spectroscopy ») qui utilise une cavité de très long parcours optique (deux miroirs de réflectivité élevée constituent les fenêtres de la cavité).

Les nouvelles simulations de l'atmosphère de Titan qui seront menées à l'aide de ce dispositif unique donneront pour la première fois des mesures quantitatives de paramètres clés (y compris cinétiques), mal connus de la photochimie de Titan. Par ailleurs, un modèle théorique sera développé afin de reproduire l'évolution du mélange réactionnel. Ce travail sera effectué grâce aux données de la littérature, en apportant notre expertise de chimistes. La comparaison des résultats

expérimentaux et théoriques permettra de souligner les faiblesses du schéma chimique utilisé pour décrire le système. Nous pourrions ainsi démontrer la réelle pertinence de certaines réactions ou encore l'utilisation de données cinétiques erronées les concernant. Il s'agira alors de mettre en œuvre des expériences spécifiques permettant la détermination de paramètres cinétiques fiables.

Les modèles photochimiques, dont le module chimique aura pu ainsi être amélioré, seront utilisés pour une comparaison plus pertinente avec les données d'observations.

Spectroscopie infrarouge de NH_3 , PH_3 et CH_3CN

Parallèlement aux études de simulation globale, notre laboratoire contribue également à l'obtention des paramètres spectroscopiques indispensables à l'analyse des spectres planétaires. Ainsi, les études spectroscopiques infrarouges, par leur grande précision et leur excellente résolution, ont permis dans le passé de déduire les profils verticaux et horizontaux d'espèces importantes pour la compréhension de la physico-chimie des atmosphères des planètes géantes Jupiter et Saturne, comme l'ammoniac NH_3 et la phosphine PH_3 . L'analyse du spectre de NH_3 dans l'atmosphère de Jupiter a apporté beaucoup d'informations très intéressantes, notamment dans la région de trois microns où la présence d'un nuage de glace d'ammoniac a pu être prouvée pour la première fois par des méthodes spectroscopiques. L'ensemble des paramètres spectroscopiques de NH_3 et de PH_3 nécessaires à l'exploitation des spectres planétaires (positions, intensités et largeurs des raies) sont compilées dans les banques de données internationales HITRAN (gérée par le Dr. Rothmann, E.-U.) [6] ou GEISA (gérée par le Dr. Husson, France).

La photochimie du méthane domine la composition de la haute atmosphère de Titan, comme celle des planètes géantes, menant à la production de différents hydrocarbures, tels l'acétylène C_2H_2 et l'éthane C_2H_6 [7]. Dans le cas de Titan, la dissociation de N_2 conduit de plus à la formation de nitriles, comme HCN , HC_3N et C_2N_2 , identifiés pour la première fois par les sondes Voyager au début des années 80. Plus récemment, des observations au sol par spectroscopie millimétrique hétérodyne ont permis de caractériser les profils d'abondance de HCN et HC_3N , et de détecter un nouveau nitrile : CH_3CN [8], un composé également important pour la chimie prébiotique. L'abondance de ce dernier, en moyenne sur le disque, est de l'ordre de 2.10^{15} molécules. cm^{-2} , soit environ 300 fois moins que HCN , le nitrile le plus abondant. Lors de la rencontre avec les sondes Voyager, à l'équinoxe de printemps, les nitriles présentaient un fort enrichissement aux hautes latitudes de l'hémisphère nord, probablement dû aux variations saisonnières de l'ensoleillement et à la circulation atmosphérique [9]. On peut donc supposer que c'est également le cas pour CH_3CN .

L'un des objectifs principaux de la mission Cassini est de cartographier et de suivre dans le temps l'ensemble des hydrocarbures et nitriles, afin de mieux comprendre le fonctionnement du cycle photochimique de Titan et son couplage avec la dynamique et la production d'aérosols organiques. Pour ce faire, le spectromètre CIRS (« composite infrared spectrometer »), auquel sont associés de nombreux scientifiques français en tant que co-investigateurs, enregistrera les raies de rotation et les bandes de vibration-rotation présentes dans le spectre d'émission de Titan entre 10 et $1\,400\text{ cm}^{-1}$. Des algorithmes d'inversion de l'équation de transfert radiatif permettront de remonter aux distributions horizontales et verticales des molécules observées. Les paramètres spec-

troscopiques (positions, intensités, largeurs des raies, énergies des niveaux), indispensables aux calculs de transfert radiatif, n'existent cependant pas de manière complète pour toutes les molécules présentes dans ce domaine spectral.

En collaboration avec différents laboratoires dans le monde, nous avons en particulier entrepris au LISA une série d'études qui serviront de support à l'analyse des spectres de CH_3CN dans les domaines spectraux couverts par le spectromètre CIRS, c'est-à-dire correspondant à la bande fondamentale ν_8 , à la bande chaude $2\nu_8-\nu_8$ (situées vers 360 cm^{-1}) et aux bandes $2\nu_8$, ν_4 , ν_7 entre 700 et $1\,300\text{ cm}^{-1}$.

Des spectres de laboratoire à haute résolution ont été enregistrés grâce aux spectromètres par transformée de Fourier du Pacific Northwest Laboratory (PNL, E.-U.) et du LISA. L'analyse de ces données par différents logiciels mis au point entre autres au LISA a ensuite permis d'établir une prédiction des positions et intensités des raies de CH_3CN . L'ensemble des données spectrales sert à présent de support à l'analyse des spectres planétaires effectuée à l'Observatoire de Paris-Meudon et permettra de cartographier ensuite leur abondance.

Spectroscopie et photochimie VUV des molécules prébiotiques et biologiques utilisant le rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est une source de lumière brillante, spectralement large, polarisée et pulsée. Connecté à un monochromateur, ce rayonnement est une source de lumière extrêmement importante pour l'exploration de la photochimie dans le VUV. Son avantage, par rapport aux lasers par exemple, est principalement dû à la largeur spectrale des photons disponibles et à la facilité correspondante de faire varier la longueur d'onde des photons. Dans nos expériences, le rayonnement synchrotron a été obtenu aux anneaux de stockage BESSY I et II à Berlin. Nos manipulations sont de nature continue, c'est-à-dire elles n'utilisent pas la structure pulsée de la lumière. Dans la plupart des expériences, un monochromateur NIM (monochromateur à incidence normale; McPherson 1,5 m de focale) a été utilisé. Très récemment, à BESSY II, nous avons employé également des monochromateurs NIM de 3 et 10 m. Sur ce dernier, une résolution spectrale de $0,05\text{ \AA}$ ou moins peut être atteinte en utilisant un réseau de $1\,200$ traits par mm.

Des mesures de très haute résolution peuvent être nécessaires, par exemple afin d'explorer la dépendance de température des bandes d'absorption. Aussi, la raie Lyman- α de l'émission d'hydrogène solaire est très fine ($0,1\text{ \AA}$). Si l'on souhaite inclure des mesures de sections efficaces de photo-absorption dans un modèle de photochimie, il faut que celles-ci soient obtenues avec la même résolution.

En 2005, nous avons démarré un programme de recherche sur la spectroscopie d'absorption VUV à basse température afin d'étudier la variation du coefficient d'absorption avec la température des espèces prébiotiques observées dans l'atmosphère de Titan (notamment HCN , HC_3N , HC_5N , C_4H_2 et C_6H_2). Ces coefficients sont importants à connaître afin (i) de mieux simuler les processus photochimiques qui se déroulent dans l'atmosphère de Titan, et (ii) d'améliorer l'interprétation des mesures *in situ* actuellement effectuées avec l'instrument UVIS (« ultraviolet imaging spectrograph ») à bord de l'orbiteur Cassini. Ce spectrographe est chargé de mesurer des spectres de l'atmosphère de Titan dans l'UV lointain ($110\text{--}190\text{ nm}$) et l'UV « extrême » ($56\text{--}118\text{ nm}$) avec une résolution de $2,75\text{ \AA}$ au mieux. Les mesures d'UVIS sont effectuées durant les occultations stellaires et les profils verticaux des composés

présents dans la haute atmosphère (1 600 à 400 km d'altitude) peuvent ainsi être obtenus [10]. Néanmoins pour ces analyses, les coefficients d'absorption des différentes espèces présentes doivent être connus, or ces données n'existent pas à basse température. Dans l'atmosphère de Titan, on peut distinguer (figure 1) une mésosphère de 615 à 300 km, avec des températures de 114 à 180 K [1,10], et une stratosphère, de 300 à 50 km environ, avec des températures entre 180 et 70 K [1].

La figure 6 montre les spectres VUV (115 à 180 nm) de HC_3N et C_4H_2 enregistrés à température ambiante. Ces deux composés absorbent fortement et une cellule courte (chemin optique 10 cm, réfrigérante) a dû être construite afin d'éviter toute saturation du spectre. Les premiers résultats de nos expériences montrent clairement que l'effet de la température sur les coefficients d'absorption dans le VUV est loin d'être négligeable pour toutes les espèces susmentionnées. Ce résultat est important et nous envisageons d'approfondir le programme de recherche. Généralement, les bandes d'absorption sont moins larges et le maximum de l'absorption est plus élevé lorsque la température baisse.

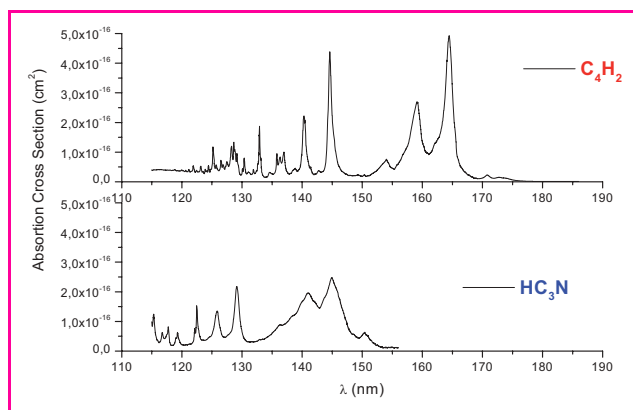


Figure 6 - Spectre d'absorption VUV de HC_3N et C_4H_2 à température ambiante ($T = 298 \text{ K}$, résolution spectrale : $0,064 \text{ nm}$).

Récemment, nous avons aussi étudié la fragmentation VUV des petites molécules biologiques (acides aminés et bases d'ADN et d'ARN [11]). Dans ce domaine d'énergie, l'ionisation et l'ionisation dissociative sont des phénomènes importants. Les cations des bases N-hétérocycliques étudiées présentent une stabilité remarquable dans le domaine du VUV.

Conclusion

La mission Cassini-Huygens est arrivée dans le système de Saturne en juillet 2004. La sonde Huygens est descendue dans l'atmosphère de Titan et a atterri à sa surface le 14 janvier 2005, révélant ainsi une partie des secrets de ce mystérieux satellite. L'orbiteur Cassini, quant à lui, continue aujourd'hui, et encore pour quelques années, de sonder Saturne et son satellite, en particulier grâce à ses spectromètres embarqués. C'est pourquoi les études en laboratoire telles que nous les menons, seront poursuivies afin de procéder

à l'interprétation des données observationnelles déjà obtenues et de celles à venir, dans l'espoir d'apporter un éclairage, notamment sur les processus photochimiques et physico-chimiques qui ont pu prévaloir à l'apparition de la vie sur Terre.

Références

- [1] Flasar F.M. *et al.*, Titan's atmospheric temperatures, winds, and composition, *Science* **2005**, *308*, p. 975.
- [2] Gazeau M.-C., Cottin H., Vuitton V., Smith N., Raulin F., Experimental and theoretical photochemistry: application to the cometary environment and Titan's atmosphere, *Planet. Space Sci.*, **2000**, *48*, p. 437.
- [3] Scemama A., Chaquin P., Gazeau M.-C., Bénilan Y., Theoretical study of the structure and properties of polyynes, monocyno and dicyanopolyynes; predictions for long chain compounds, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, p. 3828.
- [4] Coll P., Coscia D., Smith N., Gazeau M.-C., Ramirez S.I., Cernogora G., Israel G., Raulin F., Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: aerosols and gas phase, *Planet. Space Sci.*, **1999**, *47*, p. 1331.
- [5] Romanzin C., Gazeau M.-C., Bénilan Y., Hébrard E., Jolly A., Raulin F., Boyé-Péronne S., Douin S., Gauyacq D., Methane photochemistry: a brief review in the frame of a new experimental of Titan's atmosphere simulations, *Adv. Space Res.*, **2005**, *36*, p. 258.
- [6] Kleiner I. *et al.*, NH_3 and PH_3 line parameters: the 2000 HITRAN update and new results, *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transf.*, **2003**, *82*, p. 293.
- [7] Encrenaz T., ISO observations of the giant planets and Titan: what have we learnt?, *Planet. Space Sci.*, **2003**, *51*, p. 89.
- [8] Marten A., Hidayat T., Biraud Y., Moreno R., New millimeter heterodyne observations of Titan: vertical distributions of nitriles HCN, HC_3N , CH_3CN , and the isotopic ratio $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ in its atmosphere, *Icarus*, **2002**, *158*, p. 532.
- [9] Lebonnois S., Toubanc D., Hourdin F., Rannou P., Seasonal variations of Titan's atmospheric composition, *Icarus*, **2001**, *152*, p. 384.
- [10] Shemansky D.E., Stewart A.I.F., West R.A., Esposito L.W., Hallett J.T., Liu X., The Cassini UVIS stellar probe of the Titan atmosphere, *Science*, **2005**, *308*, p. 978.
- [11] Schwell M., Jochims H.W., Baumgärtel H., Dulieu F., Leach S., VUV photochemistry of small biomolecules, *Planet. Space Sci.*, **2006**, *54*, p. 1073.



De gauche à droite : M. Schwell, M.-C. Gazeau, I. Kleiner, A. Jolly, F. Raulin et Y. Bénilan.

Marie-Claire Gazeau (auteur correspondant) est professeure et directrice adjointe du LISA*, **François Raulin** est professeur à Paris 12 et responsable du groupe de physico-chimie organique spatiale du LISA*, **Martin Schwell** et **Antoine Jolly** sont maîtres de conférences, **Yves Bénilan** et **Isabelle Kleiner** sont chargés de recherche au CNRS*.

* Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA), UMR 7583 du CNRS, Universités Paris 7 et Paris 12, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil.

Courriels : gazeau@lisa.univ-paris12.fr, raulin@lisa.univ-paris12.fr, schwell@lisa.univ-paris12.fr, jolly@lisa.univ-paris12.fr, benilan@lisa.univ-paris12.fr, kleiner@lisa.univ-paris12.fr

Photo de couverture : l'amas d'étoiles NGC 3603 situé au bout de la Voie Lactée, autour duquel se trouvent des nuages de gaz et de poussières interstellaires.

Crédits photo : NASA, ESA et Hubble Heritage (STScI/AURA)-ESA/Hubble Collaboration.

Abonnement 2008 (numéros spéciaux inclus)

Pour l'abonnement électronique, voir tarifs sur le site

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

- | | | | |
|---------------|---|-----------------|---|
| France | <input type="checkbox"/> 95 € Particuliers | Étranger | <input type="checkbox"/> 100 € Particuliers |
| | <input type="checkbox"/> 110 € Lycées | | <input type="checkbox"/> 130 € Lycées |
| | <input type="checkbox"/> 195 € Institutions | | <input type="checkbox"/> 205 € Institutions |

Complétez votre collection de numéros spéciaux

Les numéros spéciaux sont disponibles en version électronique sur le site à un tarif préférentiel

- Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 32 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 32 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle (oct.-nov. 2006) : 32 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 32 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 30 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 30 €
- Le chimiste et le profane. Partager, dialoguer, communiquer, vulgariser, enseigner... (nov.-déc. 2004) : 15 €
- Chimie et environnement (août-sept. 2004) : 15 €
- La chimie dans les sciences médicales (nov.-déc. 2003) : 15 €
- Les isotopes stables (août-sept. 2003) : 15 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (avril-mai 2003) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (nov.-déc. 2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (août-sept. 2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (mai-juin 2002) : 15 €
- Les matériaux. Du fondamental aux applications (mars 2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? Fabrication, stockage, conversion en énergie (décembre 2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn (juin 2001) : 15 €
- La femtochimie (février 2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie (novembre 2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (septembre 2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (novembre 1999) : 15 €



Achat à l'unité (hors numéros spéciaux)

11 € pour les numéros avant 2005 ; 20 € à partir de 2005

(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site <http://www.lactualitechimique.org>

Bon de commande

Nom Prénom Fonction

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

.....

Code Postal Ville Pays

Tél. Fax Courriel

Montant total de la commande :

..... €

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SFC souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87

CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité

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

L'Actualité Chimique

SFC, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.

Courriel : adhesion@sfc.fr - Serveur : <http://www.lactualitechimique.org>

2008 SEPTEMBER 16 - 20
TORINO, ITALY

CHEMISTRY: THE GLOBAL SCIENCE

PLENARY LECTURES BY

Peter AGRE (Baltimore, USA)
Avelino CORMA (Valencia, Spain)
Jean M.J. FRÉCHET (Berkeley, USA)
Robert H. GRUBBS (Pasadena, USA)
Martyn POLIAKOFF (Nottingham, UK)
K. Barry SHARPLESS (La Jolla, USA)

KEYNOTE LECTURES BY

Varinder AGGARWAL (Bristol, UK)
Lucia BANCI (Florence, IT)
Matthias BELLER (Rostock, DE)
Richard CATLOW (London, UK)
Ken CAULTON (Bloomington, USA)
Fritz FRIMMEL (Karlsruhe, DE)
Dante GATTESCHI (Florence, IT)
Jana HAJLSLOVA (Prague, CZ)
Dino MORAS (Illkirch, FR)
Ulrich STIMMING (Munich, DE)
Philip TAYLOR (Geel, BE)
Jun-ichi YOSHIDA (Kyoto, JP)

SCIENTIFIC COMMITTEE

Chair **Hartmut MICHEL** (DE)
Co-chair **Igor TKATCHENKO** (FR)

ORGANISING COMMITTEE

Chair **Giovanni NATILE** (IT)
Co-chair **Francesco DE ANGELIS** (IT)

LOCAL ORGANISING COMMITTEE

Chair **Lorenza OPERTI** (IT)
Co-chair **Salvatore COLUCCIA** (IT)

Special topic symposia:

ADVANCES IN SYNTHESIS

- Organic Catalysis
- Radical Reactivity in Transition Metal Chemistry
- Reactions under Novel Conditions

ADVANCES IN UNDERSTANDING

- Chemical Measurement Quality: Societal Impact
- Cutting Edge Chemistry with Computers
- Food Analysis: Pushing Detection Limits down to Nothing

CHEMISTRY AND LIFE SCIENCES

- Biomolecular Interactions and Mechanisms
- Drug Targeting and Delivery
- Metal Homeostasis

ENERGY AND INDUSTRY

- Biorefineries and Biotechnologies
- Energy Production & Storage
- New Trends for Agrochemicals

ENVIRONMENT

- Greening Chemistry
- Greenhouse Gases
- Water Pollutants

MATERIALS AND DEVICES

- Branched Polymers - Smart Functional Materials
- Nanomaterials
- Porous Materials



ORGANISING SECRETARIAT

Centro Congressi Internazionale s.r.l. - Corso Bramante 58/9 10126 Torino - I
tel +39 011.2446911 fax +39 011.2446900/44 - info@euchems-torino2008.it

www.euchems-torino2008.it

*EuChemS, the European Association for Chemical and Molecular Sciences incorporates
50 member societies which in total represent some
150.000 individual chemists in academia, industry and government in over
35 countries across Europe.