

l'actualité chimique

Mensuel - Janvier 2010 - N° 337

**Les particules mettent les formes
...loin de la sphère parfaite !**

**Et aussi :
Capter le CO₂, pourquoi, comment ?
Médailleurs de bronze du CNRS : nouvelles communications**



Société Chimique de France

Édité par la Société Chimique de France



La chimie, une ambition pour la France et l'Europe



www.ambitionchimie.eu



RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « L'Actualité

Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin

Secrétariat : Martine Maman

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 : Hervé This, À propos de : Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel, Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, H. Belhadji-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-Richard, J. Buendia, N. Capron-Joubert, C. Cartier dit Moulin, C. Cordella, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, F. Lafuma, J.-F. Lambert, V. Lucas, N. Moreau, A. Ouali, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, M. Quarton, F. Rocquet, E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdaguer, P. Vermeulin, D. von Euw

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

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

ÉDITION : Société Chimique de France
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63

redaction@lactualitechimique.org

<http://www.lactualitechimique.org>

Directeur de la publication : Olivier Homolle,

président de la Société Chimique de France

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 version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

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. 13

© SCF 2010 - Tous droits réservés

Dépôt légal : janvier 2010

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

TARIFS 2010 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

Particuliers : 55 € - Institutions : 155 € - Lycées : 70 €

Membres de la SCF (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

adhesion@societechimiquedefrance.fr

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



Éditorial

2

Le nouveau Conseil d'administration et le nouveau Bureau de la SCF vous souhaitent une bonne année 2010 !, par le Bureau de la SCF

2

Chroniques

3

Polémiques

La voiture électrique : virage ou mirage ?, par J.-C. Bernier

3

Communication de la chimie

La « culture scientifique »... évidence ou oxymore ?, par R.-E. Eastes

4

À propos de

5

Qu'est devenu le *Bulletin de la Société Chimique de France* ?, par R. Poli et M. Malacria

5

Exploration de la « fabrique » de protéines : retour sur les prix Nobel de chimie 2009, par S. Bléneau-Serdel

8

Chimie des aliments et du goût

10

La RMN du liquide voit le cœur des légumes et des viandes... puisque ce sont des gels, par H. This, L. Weberskirch, M. Plassais, A. Luna, A. His et S. Skoglund

10

Recherche et développement

14

Les particules mettent les formes. I - La sphère parfaite ne fait plus recette, par A. Perro, S. Ravaine et E. Duguet

14

Jeunes chercheurs médaillés de bronze 2008 du CNRS

Les nanoparticules d'or en catalyse d'oxydation, par V. Caps

18

Communication intramoléculaire photocontrôlée, par N.D. McClenaghan

23

Les composés hybrides à base d'hydroxydes lamellaires magnétiques : une voie vers des matériaux multifonctionnels, par E. Delahaye, S. Eyele-Mezui, M. Diop, R. Welter, M. Drillon, P. Rabu et G. Rogez

28

Industrie

36

Capter le CO₂. Pourquoi ? Comment ? Avec quelles contraintes ?, par H. Lepaumier, D. Picq et P.-L. Carrette

36

Enseignement et formation

41

Les unités de base et les étalons : un regard nouveau, par Y. Jeannin

41

Les travaux pratiques

Investigation et analyse chimique : un TP-défi d'analyse qualitative et quantitative... sans aucune solution préparée !, par X. Bataille, E. Beauvineau, N. Cheymol, V. Mas et M. Vigneron

45

Maîtrise du risque chimique

51

Évaluer les risques d'explosion des substances chimiques : des approches expérimentales classiques à la prédiction par la chimie quantique et les méthodes statistiques QSPR, par P. Rotureau, G. Fayet, G. Marlair, C. Michot, L. Jouvert et C. Adamo

51

En bref

59

Livres et médias

62

Agenda

64



Couverture : de jolis cristaux de neige « chimiques ».

Multipodes constitués d'oxyde de manganèse (MnO). Cette photo est un montage de clichés de microscopie électronique en transmission. La morphologie surprenante s'explique par un mécanisme de croissance orientée. © CNRS Photothèque/ZITOUN David.

Le nouveau Conseil d'administration et le nouveau Bureau de la SCF vous souhaitent une bonne année 2010 !

Les élections de renouvellement du Conseil d'administration et du Bureau de la Société Chimique de France, qui ont eu lieu en novembre dernier, permettent de mettre en place l'organisation efficace dont nous avons besoin à l'approche de l'Année internationale de la chimie en 2011, mais aussi de répondre concrètement dans le futur aux cinq engagements pris le 18 mai 2009 avec nos collègues des autres entités dans le cadre d'« Ambition Chimie ». Sous la houlette d'Olivier Homolle, son président reconduit pour un mandat, il va ainsi être possible d'aborder la phase concrète de la re-dynamisation de la Société commencée début 2008 par l'identification des « grands chantiers ». C'est ainsi que nous voulons répondre aux défis que rencontrent d'une part la chimie auprès du public et d'autre part les sociétés savantes en général avec la frilosité des inscriptions de nouveaux adhérents.

Rappelons que les activités dites de « communication » occupent une place de choix parmi ces « grands chantiers », car ce mot cache de multiples facettes toutes importantes : la communication consiste à faire connaître aux adhérents les activités de la Société et à leur faire prendre une conscience plus aiguë des avantages pratiques que la SCF apporte à ses membres. Communiquer, c'est aussi forger le message qui traduit la personnalité de notre association et l'utiliser auprès de tous (non seulement nos membres, mais aussi les autorités politiques et institutionnelles, les partenaires industriels, les partenaires scientifiques français et étrangers). Ainsi, la chimie occupe une position équilibrée et unique entre science et industrie, et cette réalité sert largement de guide à nos actions : c'est l'un de nos messages forts. Nous souhaitons qu'au-delà des gains appréciables que peut apporter la qualité de membre de la SCF, nous puissions

développer une réelle **fierté** appuyée sur l'intérêt et l'importance de notre discipline, ainsi que sur la solidarité entre tous les chimistes. Parmi nos chantiers prioritaires, d'autres – et pas les moins importants – concernent nos relations avec les jeunes – étudiants, doctorants, jeunes sociétaires, élèves-ingénieurs – où se trouvent les futurs adhérents et futurs membres actifs de la Société Chimique de France. Le travail sur l'aide à la recherche d'emploi est ici une action clef. D'autres chantiers encore veulent aider l'animation scientifique auprès de nos membres – par les divisions scientifiques, les groupes thématiques et les sections régionales – ou dans le cadre européen, puisque nous assistons tous à l'élargissement de notre espace professionnel.

L'Actualité Chimique aura l'occasion de vous informer sur l'avancement de cette œuvre de re-dynamisation, ses difficultés et ses succès. Elle voudrait le faire d'une manière qui aide à la mobilisation de tous. C'est là un des points essentiels pour notre futur : cette Société est la vôtre, elle est là pour vous, et c'est vous qui la faites vivre. Que ce soit le Bureau, le Conseil d'administration, les différentes entités de la SCF, les permanents, les bénévoles, tous ne sont là que pour fournir un cadre et des impulsions, tous ne sont là qu'au service de tous et de chacun, et ce sont bien sûr les initiatives et les motivations de chacun qui finalement peuvent porter des fruits. En ce début d'année, y a-t-il une meilleure cause pour porter nos vœux à tous nos membres ? Formons ici le vœu que tous ensemble – chercheurs, enseignants, étudiants et industriels – nous travaillions en faveur de la chimie, comme porteuse des espoirs les plus ambitieux pour la qualité de la vie de tous.

Le Bureau de la SCF



De gauche à droite : Jean-Claude Bernier, Marc Taillefer, Régis Poisson, Paul Rigny, Olivier Homolle, Gérard Férey, Edmond Amouyal et Igor Tkatchenko.

La voiture électrique : virage ou mirage ?*

Le salon de l'auto à Francfort en septembre, suivi du salon Equip-Auto à Villepinte en octobre, ont mis les pleins feux de l'actualité sur le véhicule électrique (VE). Conversion et enthousiasme de néo-convertis ou méthode Coué pour concrétiser une innovation majeure capable de relancer l'industrie automobile ? Renault prépare toute une gamme de VE pour 2010-2012, et PSA n'est pas en reste : les constructeurs français annoncent dans un élan « écoélectrique » entre 5 et 10 % du marché en 2020. Les constructeurs allemands sont plus réservés et tablent sur 1 à 1,5 % du marché à cette même échéance.

Parallèlement, les gouvernements et l'Europe encouragent les investissements importants qui seront nécessaires, à la fois pour industrialiser les modèles, fabriquer les moteurs électriques et l'informatique de commande, et produire les batteries de stockage de l'énergie en grande série. C'est plusieurs milliards d'euros qui sont en jeu pour les majors du secteur : Renault-Nissan, PSA, mais aussi Bolloré-Dassault, Batscap-Avestor, SAFT-Johnson Controls... pour développer en France un nouveau secteur industriel de qualité, avec à la clé des milliers d'emplois en cas de réussite.

Du point de vue technique et thermodynamique, y a-t-il un véritable intérêt au véhicule électrique ? Penchons-nous sur les rendements et dépenses énergétiques :

- rendement énergétique « tank to wheel » (du réservoir à la roue) pour le moteur thermique : de l'ordre de 22 % pour le diesel et de 18 % pour l'essence ;
- rendement énergétique « tank to wheel » (de la prise électrique à la roue), en prenant en compte le rendement du chargeur, de la batterie, du moteur électrique : de l'ordre de 72 %.

Pour une voiture moyenne diesel qui consomme environ 6 L/100 km, soit 60 kWh, son équivalent électrique consommerait $(60 \times 22)/72 = 18,3$ kWh/100 km ; mais avec la récupération d'électricité à la décélération et au freinage, nous tombons à 15 kWh/100 km. C'est un gain merveilleux direz-vous ! Mais d'où sont issues les énergies pétrolières et électriques ?

Pour l'essence et le gas-oil, il faut tenir compte de l'énergie consommée en raffinerie : ce qui donne un rendement « plant to wheel » (entrée de la raffinerie à la roue) qui tombe à 14 % pour l'essence et à 18 % pour le diesel.

L'estimation du rendement « plant to wheel » (entrée de la centrale électrique à la roue) pour le véhicule électrique est

plus complexe. Le rendement varie en effet énormément en fonction du type de centrale : 30-40 % pour une centrale thermique classique, 50-60 % pour les centrales au gaz, 70 à 80 % pour celles à cycle combiné et co-génération. Il faut y ajouter la distribution électrique d'un rendement de 93 %. Le chiffre moyen européen retenu par les experts est de $40 \times 0,93 = 37$ %, d'où pour le véhicule électrique $72 \times 0,37 = 27$ % : un gain énergétique qui reste donc appréciable.

On comprend alors pourquoi nos voisins allemands sont moins enthousiastes que les Français. Cela tient au « mix électrique » des centrales – charbon, pétrole, gaz, nucléaire, éolien, photovoltaïque – pour produire le kWh (tableau I).

Pour nos voisins d'outre-Rhin et plus encore pour les Danois, il est clair qu'à 126 g de CO₂/km, le gain par rapport aux voitures économiques de 2010 est quasi inexistant. Par contre en France, avec 90 % de l'électricité d'origine nucléaire ou hydraulique, le gain est intéressant. On notera cependant que si vous rechargez la batterie du véhicule avec les panneaux photovoltaïques de votre toit ou l'éolienne de votre jardin, c'est (dans l'absolu) 0 g CO₂/km !

Alors vive la voiture électrique française ? Pas si vite ! Tournons-nous vers nos collègues (et nos sauveurs) les électrochimistes en charge de la source d'énergie mobile. C'est là que les choses se compliquent : là où la microélectronique a fait en fin du XX^e siècle des progrès étonnants avec extrapolation de technologies maîtrisées, la capacité des accumulateurs est restée limitée par l'extrême complexité d'un système où interviennent des électrodes solides, la nature des électrolytes (liquides, gels ou polymères), la maîtrise des interfaces macro- et microscopiques. C'est dire qu'en un siècle, on n'a gagné qu'un facteur 4 en passant des accumulateurs au plomb au nickel-cadmium, au nickel-métal-hydrure, au lithium-ion et lithium-polymère (tableau II) [1].

C'est donc vers les systèmes lithium que les fabricants d'accumulateurs pour VE s'orientent. Ils ont été déjà partiellement éprouvés par les fabricants japonais pour les appareils électroniques nomades et nous allons assister à une grande lutte commerciale avec différentes options : lithium-ion avec électrodes CoNiLiO₂-graphite, lithium-polymère-graphite, PO₄FeLi-polymère... et avec de nouvelles avancées grâce aux nanotechnologies qui ont montré que l'on pouvait utiliser nombre d'oxydes pour intercalation ou réaction avec le lithium, à condition de les mettre en œuvre sous forme de nanoparticules

éventuellement couvertes de nanocouches de carbone [2].

Prenons notre exemple précédent de voiture moyenne gamme avec une consommation de 15 kWh/100 km et une batterie lithium industrielle ayant une densité d'énergie de l'ordre de 120 Wh/kg. Pour avoir 200/250 km d'autonomie, il faut embarquer 250 kg de batterie. Pour atteindre une autonomie comparable aux voitures diesel de l'ordre de 800 km en gardant le même poids, il faudrait monter la densité d'énergie à 480/500 Wh/kg. C'est le pari que va tenter BASF, associé depuis mai 2009 à Sion-Power, avec la technologie Li-S et de nouvelles configurations en nanocanaux et nanofibres de carbone.

Avec en France – à Amiens, Bordeaux, Nantes, Grenoble – des équipes de recherche d'électrochimistes remarquables et novatrices [3] qui dès 1990 sur le lithium avaient le sentiment de prêcher dans le désert et des industriels français du secteur qui se réveillent maintenant, ce début du XXI^e siècle va s'avérer passionnant.

Certes, on passera progressivement de la voiture hybride parallèle à la voiture hybride « plug in » ou à l'hybride série, tant il est vrai que l'aspect psychologique de la batterie vide sans « prise » de secours reste fort. Mais la voiture de ville s'imposera, puis celle au long cours. Cela prendra sans doute du temps, comme toute émergence d'une nouvelle technologie dans le domaine très grand public : le choix de la technologie, les outils de production à créer, le réseau commercial et d'entretien, les prix, le niveau des subventions publiques, l'approvisionnement des matières premières, la stratégie commerciale (achat ou location), tous ces points se régleront progressivement. Du point de vue de la chimie, de la physico-chimie, et même des sciences sociales et économiques, les évolutions et les objectifs sont enthousiasmants. Nous en sommes tous « survoltés » : prenons le virage, le mirage s'évanouira !

Jean-Claude Bernier,
le 30 novembre 2009

*D'après *Tintin au pays de l'or noir*, Hergé, Casterman, 1950, 15, p. 23.

[1] Franger S., Benoit C., Saint-Martin R., *L'Act. Chim.*, 2008, 325, p. 41.

[2] Simon P., Tarascon J.-M., Stockage électrochimique de l'énergie : l'apport des nanomatériaux, *L'Act. Chim.*, 2009, 327-328, p. 87.

[3] Les laboratoires français sont leaders dans l'Institut de recherche européen « ALISTORE-ERI ».

Source	Émission de CO ₂	Consommation au 100 km	CO ₂ /km
Gas-oil	2 600 g/L	6 L	156 g
Centrale charbon	980 g/kWh	15 kWh	146 g
Mix Danemark	840 g/kWh	15 kWh	126 g
Mix Allemagne	600 g/kWh	15 kWh	90 g
Mix France	75 g/kWh	15 kWh	11 g

Tableau I.

	Pb acide	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion	Li-polymère	Li-S ?
Tension	2	1,3	1,2	3,5	3,5	2,8
Puissance (W/kg)	40	200	200	250	300	
Densité E (Wh/kg)	40	65	80	150	130	500

Tableau II.

Communication de la chimie

La « culture scientifique »... évidence ou oxymore ?

Sa signification est évidente et la communauté scientifique défend unanimement sa « diffusion » auprès du *grand public* : la « culture scientifique » est un bienfait à partager, si ce n'est à imposer.

Comme tous les concepts consensuels et évidents, il peut toutefois être intéressant de s'y arrêter pour l'interroger. Laissons de côté le second terme, en mentionnant simplement l'invitation pertinente qui nous est faite de la requalifier en « culture scientifique, technique et industrielle », portée notamment par le réseau des emblématiques CCSTI⁽¹⁾. Car de même que dans la réflexion sur le développement durable, la querelle entre les tenants du « durable » et les partisans du « soutenable » occulte la discussion essentielle sur le concept de « développement », l'extension de la culture scientifique à la technique et à l'industrie risque fort de masquer les implicites extraordinaires qui sont véhiculés par le terme de « culture » ; si ce n'est même un certain flou permettant d'en faire l'apanage d'une idéologie scientiste conquérante.

En première approximation, les différentes et nombreuses définitions du mot « culture » peuvent être séparées en deux catégories principales : la culture *individuelle* et la culture *collective*. La première s'apparente à la « culture générale », parfois définie comme le fond minimal de connaissances et de compétences que devrait posséder un individu pour pouvoir s'intégrer dans la société. On y trouve les dates des grands événements historiques, la sensibilité artistique ou la capacité à participer à un sport populaire. La seconde est un ensemble de connaissances, de valeurs et de normes partagées par une communauté ou une société, transmises et imposées socialement. Ces caractéristiques construisent en retour une « identité culturelle » que l'on retrouve aussi bien dans les « cultures d'entreprise » que les « cultures animales ».

Il apparaît dès lors que c'est dans la première acception du terme qu'il faut le plus souvent comprendre la notion de « culture scientifique » lorsqu'elle est employée par les partisans de sa promotion. Ces derniers, parallèlement, appartiennent à des communautés qui tirent leurs relatives cohésions de caractéristiques

identitaires cette fois définies par des cultures qu'il faut entendre dans la seconde acception du terme : scientifiques, chimistes, médiateurs scientifiques constituent en effet autant de groupes humains partageant des connaissances, des valeurs et des normes *collectives*, souvent relayées et/ou contrôlées par des institutions telles que les académies ou les sociétés savantes.

La « culture scientifique » serait donc un patchwork de cultures *collectives* disciplinaires proposées aux *individus* au travers de diverses actions de communication. Mais sa promotion, lorsqu'elle est mal faite, risque du même coup de devenir une sorte d'injonction à entrer dans un moule lui-même modelé par des tendances corporatistes ou prosélytes. C'est ainsi qu'on se moque avec dédain et méchanceté des quelques 50 % de Français qui ne savent plus qui, de la Terre ou du Soleil, tourne autour de qui (oubliant du même coup que l'un n'est pas le contraire de l'autre⁽²⁾ et qu'en outre la réponse, totalement dépendante du référentiel choisi, est fautive dans les deux cas⁽³⁾). Alors qu'une véritable « culture générale scientifique » réside bien plus dans la capacité à appréhender les enjeux des sciences et des technologies en cours d'élaboration (la *science chaude*) que dans des connaissances *refroidies* (stabilisées) et peu utiles pour comprendre le monde dans lequel on vit. Pire, c'est ainsi qu'on raille l'inculture scientifique, voire l'ignorance, de celui qui ne saura pas écrire CO₂ sans erreur typographique, oubliant cette fois qu'il ne faut voir là que conventions et qu'il fut un temps où les chimistes eux-mêmes l'écrivaient CO²...

Contrairement à la culture artistique dont la dimension collective n'implique pas la condamnation de la transgression des règles au niveau individuel⁽⁴⁾, la culture scientifique, comme la culture religieuse, aurait parfois quelques tendances à vouloir non seulement *diffuser*, mais également *contrôler* les connaissances individuelles. Tous les scientifiques vous le diront : la science doit être partie intégrante de la culture. « *Il ne saurait être de culture dans le monde d'aujourd'hui qui tienne la science à distance* », martelait

récemment un collègue chasseur de mammoth auquel nous espérons ne pas faire trop de publicité en le citant⁽⁵⁾. À ce stade, il est en effet difficile de le contredire. Quelques lignes plus haut, il écrit pourtant : « *Au nom d'une spécialisation nécessaire et toujours exigeante, les scientifiques se sont isolés et ont laissé la science s'abstraire de la culture générale.* »

La science devrait donc quitter son statut de connaissance proposée pour adopter celui de savoir imposé, sous contrôle des scientifiques. Dès lors, le bel objectif culturel souhaité de tous ne risque-t-il pas de se voir contraindre et censurer par une science inquisitrice, au motif que la culture dont il dépend serait qualifiée de « scientifique » ? Comme le vocable de « développement durable » évoqué plus haut, celui de « culture scientifique » prend soudain, sous certaines plumes, des allures d'oxymore⁽⁶⁾.

Dans ces conditions, est-il possible de promouvoir une véritable culture scientifique, technique et industrielle qui ne souffre pas de ces travers et respecte l'individu, ses connaissances profanes et ses valeurs ? La réponse dans une prochaine chronique...

Richard-Emmanuel Eastes,
le 18 décembre 2009

(1) Les Centres de culture scientifique, technique et industrielle, nés dans les années 70 et adhérents depuis 2001 à une charte signée avec le Ministère de la Recherche, constituent l'essentiel des centres de science ouverts au public en France. Voir www.ccsti.fr

(2) Pour expliquer l'alternance des jours et des nuits, si le Soleil ne tourne pas autour de la Terre, c'est la rotation de la Terre sur elle-même et pas autour du Soleil qu'il faut invoquer.

(3) Le Soleil et la Terre tournent autour de leur centre de gravité commun, si on fait abstraction de l'influence des autres planètes.

(4) Jouer Chopin au métronome ou mélanger Mozart avec de la musique égyptienne, projeter des disques de lumière sur un mur ou y peindre un simple carré bleu... tout est bon si la démarche est assumée et justifiée.

(5) Allègre C., *Un peu de science pour tout le monde*, Fayard, 2003.

(6) Une expression est un oxymore lorsqu'elle met côte à côte deux mots ayant des sens opposés et aboutissant à une image contradictoire et frappante pour la représentation, comme « un silence assourdissant ». « *Cette obscure clarté qui tombe des étoiles* » (Corneille, *Le Cid*, 1682, Acte IV, scène 3) est probablement l'exemple d'expression oxymorique le plus souvent cité.

Retrouvez l'intégralité de ces chroniques « communication » sur le blog Parlez-vous chimie ? (www.parlezvouschimie.org).

Qu'est devenu le *Bulletin de la Société Chimique de France* ?

Rinaldo Poli et Max Malacria

Par les questions de fond qu'il aborde, cet article intéressera l'ensemble de la communauté des chimistes, bien qu'il cible essentiellement les auteurs et les lecteurs d'EurJOC et d'EurJIC.

À l'instar des différentes sociétés chimiques européennes, asiatiques et nord-américaines, la Société Chimique de France a pendant plus d'un siècle servi de véhicule à ses membres pour l'organisation de conférences et assurer la publication de leurs activités de recherche dans le *Bulletin*. L'édition de journaux par les sociétés savantes sous leur forme actuelle a une histoire relativement courte, qui a débuté au milieu du XIX^e siècle. À cette époque, l'anglais, l'allemand et le français se partageaient équitablement la domination de l'édition scientifique. Mais à l'aube du troisième millénaire, l'anglais était devenu la langue scientifique. Pendant des années, les sociétés chimiques de l'Europe continentale observaient la variété des journaux de l'American Chemical Society (ACS) et de la Royal Society of Chemistry (RSC), en reconnaissant l'intérêt pour les auteurs américains et britanniques de pouvoir utiliser leur langue maternelle.

En réponse à la tendance plaçant l'anglais comme la langue principale de la communication scientifique, les sociétés chimiques européennes ont commencé à évaluer la possibilité de réunir leurs forces pour créer des journaux européens, bénéficiant de l'excellence de leurs cultures chimiques et des recherches de leurs membres. Cette idée n'était pas entièrement neuve, mais les efforts unificateurs du XIX^e siècle n'ont pas conduit à des résultats notables. Les chimistes étaient en avance par rapport à la géopolitique ! Avec l'unification de l'Europe, la situation est finalement devenue favorable. En outre, le potentiel de production scientifique européen est de première importance (voir les données pour 2008 dans la *figure 1*).

Le souhait d'avoir un nombre plus faible et une meilleure qualité de journaux et une coopération plus étroite entre les

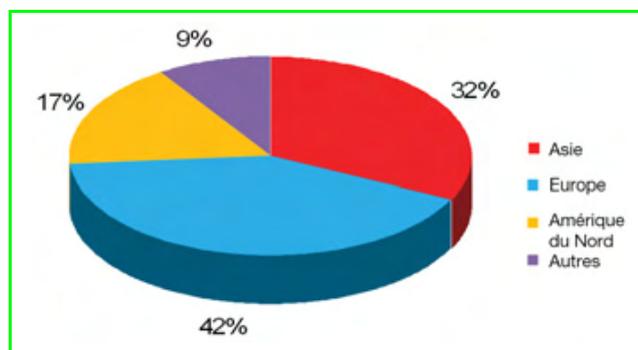


Figure 1 - Production de la recherche mondiale en chimie.

Source : ISI « chimie » toutes catégories confondues, y compris ingénierie chimique et cristallographie, en 2007. Tous les pays des auteurs d'une publication donnée sont comptés une fois. Le nombre total de données est donc 167 000, bien que le nombre total d'articles soit inférieur.

sociétés européennes a été mis en œuvre dans ses principes généraux en 1990. Dès le départ, il a été bien compris que le prérequis du succès était la qualité et qu'il serait nécessaire d'étendre rapidement la portée vers des disciplines autres que les chimies organique et inorganique. La mise en œuvre de la fusion a été plus compliquée, car les membres des différentes sociétés étaient justement fiers de leurs journaux nationaux ; et dans plusieurs cas, il fallait surmonter l'obstacle consistant à abandonner la langue de publication pour l'anglais, nécessitant un traitement particulier de problèmes associés à l'usage de l'anglais par le nouveau service éditorial.

Dès le départ, les sociétés européennes se sont accordées sur le principe que, vu la variété des intitulés utilisés par leurs journaux historiques, seule une solution était possible : les nouveaux journaux émergents devaient adopter de nouveaux noms. En outre, il fallait trouver une juste formule de distribution des revenus. Un accord unanime tenant compte du potentiel très différent des pays participants a été obtenu, qui mesure la taille des communautés scientifiques respectives.

Neuf sociétés européennes ont démarré une collaboration avec la publication de *Chemistry – A European Journal* à compter de 1994. Wiley-VCH a été choisie comme maison d'édition car la société allemande y avait déjà des actions et publiait *Angewandte Chemie*.

Enfin, le mouvement de fusion des journaux scientifiques nationaux commença en 1995, quand le contrat du *Recueil* (un journal de la société hollandaise) avec Elsevier arriva à son terme. La KNCV contacta la GDCh et le concept de *European Journal of Inorganic Chemistry* et de *European Journal of Organic Chemistry* était né. D'autres sociétés suivirent rapidement leur exemple. *Recueil* fut publié conjointement avec *Chem. Ber.* et *Liebigs Annalen* en 1997 en attendant la cessation des principaux journaux des autres sociétés européennes. Les nouveaux noms furent utilisés pour la première fois en 1998. Une conception moderne des pages de couverture comprenant des dessins et les abréviations accrocheuses *EurJIC* et *EurJOC* furent introduites en 2002 (*figure 2*).

La cessation d'un journal est le prérequis pour l'inclusion d'une nouvelle société dans le projet. L'attribution des royalties aux pays copropriétaires est proportionnelle au nombre d'articles publiés par les chercheurs donnant une adresse de leur pays. En conséquence, plus il y a d'articles publiés avec adresse française, plus il y a de bénéfices financiers pour la Société Chimique de France.

La famille des journaux européens s'est agrandie très rapidement avec l'inclusion de journaux interdisciplinaires en



Figure 2 - © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

2000. Cette coopération des sociétés chimiques en publication scientifique s'était alors tellement bien établie qu'une appellation lui a été associée. L'union éditoriale est devenue en 2008 la *Chemistry Publishing Society of Europe* (ChemPubSoc Europe), qui associe les sociétés d'Allemagne, Autriche, Belgique (deux sociétés), Espagne, France, Grèce, Hongrie, Italie, Pays-Bas, Pologne, Portugal, République Tchèque et Suède. Quatre pays ne sont pas, jusqu'ici, devenus membres à plein titre pour différentes raisons. La Pologne le deviendra en 2010. Afin de permettre aussi à l'Autriche, la République Tchèque et la Suède de participer à ChemPubSoc Europe pour *EurJIC* et *EurJOC*, le statut de membre associé fut créé en 2002, permettant aux sociétés de ces pays de bénéficier de royalties réduites, mais toujours calculées sur la base des articles publiés avec adresses dans leur pays. La famille de journaux de ChemPubSoc Europe s'est prouvée une source fiable de revenus pour les sociétés participantes.

Le succès de cette fusion éditoriale est illustré de manière frappante par la comparaison du nombre de pages publiées et des facteurs d'impact avant et après la fusion (voir *tableau I*). La qualité s'est améliorée, par l'union des forces, malgré l'augmentation du nombre total de pages publiées. Néanmoins, ces médias ne pourront pas refléter pleinement la qualité de la recherche européenne si la meilleure production scientifique des auteurs des pays appartenant à ChemPubSoc Europe n'y est pas publiée. Un cercle vicieux s'est installé puisque l'impact des journaux est déterminé par la qualité de ses publications et les publications de plus grande valeur ont tendance à être soumises aux journaux de plus fort impact.

Les journaux interdisciplinaires ont connu un départ relativement bon. Leur qualité peut cependant être encore améliorée, mais ce problème concerne plus spécialement les disciplines traditionnelles de chimie organique et inorganique. La *figure 3* donne pour ces

deux disciplines les nombres d'articles publiés dans différents journaux par les pays partenaires et associés.

La *figure 4* donne une idée de la différence de fidélité entre les organiciens et les inorganiciens américains, britanniques et de l'Europe continentale aux journaux de leurs sociétés. En chimie inorganique, 75 % des chimistes aux États-Unis publient dans *Inorg. Chem.* et *Organometallics*, 38 % des chimistes britanniques publient dans *Dalton* et seulement 18 % des chimistes de ChemPubSoc Europe publient dans *EurJIC*. Pour la chimie organique, les valeurs sont 58 % des chimistes aux États-Unis dans le *JOC* et *Org. Lett.*, 23 % des Britanniques dans *Org. Biomol. Chem.* et seulement 14 % des Européens continentaux dans *EurJOC*.

Nous vous encourageons donc tous, et en particulier les organiciens et inorganiciens, à être actifs dans le développement ultérieur des journaux de votre société. Vous pouvez choisir parmi différentes voies : la plus évidente est celle de publier davantage de vos meilleurs résultats dans ces journaux ! La deuxième, également importante, est d'évaluer les articles qui vous sont envoyés pour arbitrage par ces journaux, en gardant bien en tête la réputation que vous souhaitez pour votre société et pour vos journaux.

Tableau I - Comparaison entre les anciens journaux et les journaux de ChemPubSoc Europe.

Anciens journaux*	Dernière année de publication	Dernier facteur d'impact	N ^{bre} de pages dans le dernier volume
<i>Chem. Ber.</i>	1996	1,774	1 646
<i>Recl. Trav. Chim. Pays-Bas</i>	1996	1,511	548
<i>Liebigs Ann.</i>	1996	1,303	2 216
<i>Gazz. Chim. Ital.</i>	1997	0,891	850
<i>Il Farmaco</i>	2005	0,79	996
<i>Bull. Soc. Chim. Fr.</i>	1997	0,786	1 082
<i>ACH – Models Chem.</i>	2001	0,571	880
<i>Annali di Chimica</i>	2007	0,516	790
<i>Bull. Soc. Chim. Belg.</i>	1997	0,473	836
<i>J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.</i>	1999	0,45	1 634
<i>An. Quim.</i>	1998	0,312	370
			Total : 11 848
Nouveaux journaux**	Première année de publication	Facteur d'impact 2008	N ^{bre} de pages en 2008
<i>Chem. Eur. J.</i>	1994	5,454	11 724
<i>Eur. J. Inorg. Chem.</i>	1998	2,694	5 700
<i>Eur. J. Org. Chem.</i>	1998	3,016	6 272
<i>ChemBioChem</i>	2000	3,322	3 122
<i>ChemPhysChem</i>	2000	3,636	2 886
<i>ChemMedChem</i>	2006	3,150	2 004
<i>ChemSusChem</i>	2007		1 042
			Total : 32 750

* Journaux les plus importants fusionnés dans les nouveaux journaux de ChemPubSoc Europe. Deux des journaux ayant fusionné dans *EurJIC* et *EurJOC* n'ont pas été inclus dans le tableau car pas répertoriés dans ISI.

** Facteurs d'impact publiés en juin 2009 et nombre de pages publiées en 2008. N.B. : le facteur d'impact de l'an 2008 montre le nombre moyen de citations en 2008 aux articles publiés en 2007 et 2006.

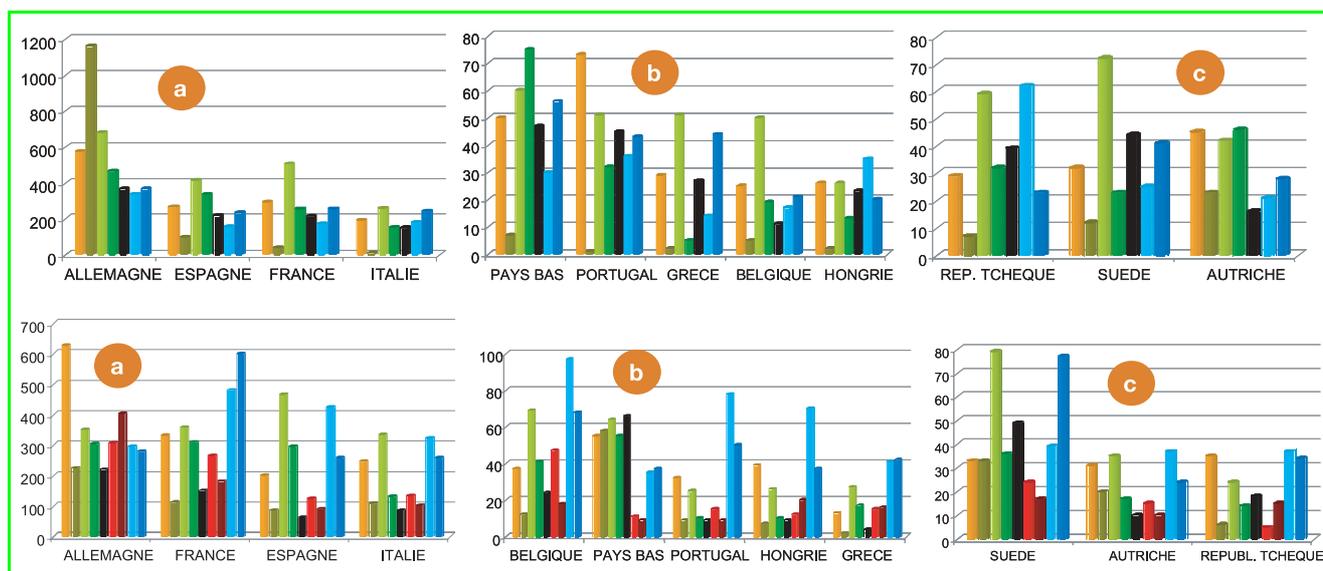


Figure 3 - Nombres d'articles publiés par différents pays liés à ChemPubSoc Europe dans des journaux de chimie inorganique (en haut) et de chimie organique (en bas) : (a) Pays copropriétaires publiant plus de 100 articles par an ; (b) Pays copropriétaires publiant moins de 100 articles par an ; (c) Pays associés.

Codes couleur pour la chimie inorganique : • *EurJIC*, • *ZAAC*, • *Inorg. Chem.*, • *Organometallics*, • *Dalton*, • *J. Organomet. Chem.*, • *Inorg. Chim. Acta*.

Pour la chimie organique : • *EurJOC*, • *Adv. Synth. Catal.*, • *J. Org. Chem.*, • *Org. Lett.*, • *Org. Biomol. Chem.*, • *Synthesis*, • *SynLett*, • *Tetrahedron*, • *Tetrahedron Lett*.

Source comme pour la figure 1, période 2005-2008.

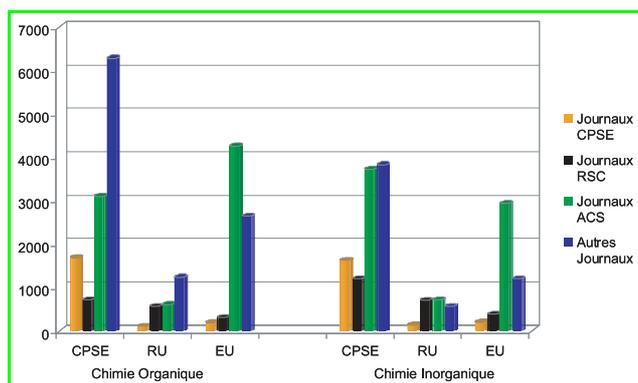


Figure 4 - Fidélité aux propres sociétés : le graphe montre le nombre d'articles que les auteurs des pays de ChemPubSoc Europe (CPSE), du Royaume-Uni (RU) et des États-Unis (EU) publient dans les journaux de leurs propres sociétés et dans d'autres journaux.

Chacune des sociétés de plus grande taille est représentée par un membre de l'Editorial Board, alors que les sociétés moins grandes sont représentées collectivement par un seul membre. L'Editorial Board se réunit une fois par an avec le comité éditorial à Weinheim. Contactez-nous, ou contactez votre représentant ChemPubSoc (Christian Amatore* pour la France) avec vos suggestions et critiques. Rencontrez les éditeurs aux conférences : pour *EurJIC*, Karen Hindson (éditeur), Preeti Vashi (éditeur adjoint) et Arlette Itken-Fuder (éditeur associé) ; pour *EurJOC* : Haymo Ross (éditeur) et Jenny

O'Donnell (éditeur associé senior). Les conférences auxquelles ils participent sont souvent soulignées dans la section « News » de la page web du journal correspondant*.

* Christian Amatore : christian.amatore@ens.fr
EurJIC : www3.interscience.wiley.com/journal/27721/home/news/index.html
EurJOC : www3.interscience.wiley.com/journal/27380/home/news/index.html



R. Poli

Rinaldo Poli

est professeur à l'École nationale supérieure des ingénieurs en arts chimiques et technologiques (ENSIACET), chef d'équipe au Laboratoire de chimie de coordination (LCC Toulouse)*, et « *EurJIC* Editorial Board Chairman ».

Max Malacria

est professeur à l'Institut de chimie moléculaire, Laboratoire de chimie organique, UPMC Paris**, et « *EurJOC* Editorial Board Chairman ».



M. Malacria

* Laboratoire de chimie de coordination, UPR 8241, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 04.

Courriel : rinaldo.poli@lcc-toulouse.fr

** Laboratoire de chimie organique (UMR 7611), Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, Tour 44-54, Case 229, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
 Courriel : max.malacria@upmc.fr

Exploration de la « fabrique » de protéines

Retour sur le prix Nobel de chimie 2009

Séverine Bléneau-Serdel

Résumé

Le prix Nobel de chimie 2009 récompense les travaux de Venkatraman Ramakrishnan (Cambridge), Thomas A. Steitz (Yale) et Ada E. Yonath (Institut Weizmann) sur l'étude de la structure et du fonctionnement du ribosome à l'échelle atomique. Leurs découvertes ont notamment ouvert la voie à la recherche de nouveaux antibiotiques.

Mots-clés

Prix Nobel 2009, ribosome, structure, cristallographie, rayons X.



Le hasard des calendriers a voulu que le prix Nobel de chimie ait été annoncé le 7 octobre dernier, alors que de nombreux chimistes français étaient présents à la Maison de la Chimie à l'occasion de la journée « Chimie et alimentation, pour le bien-être de l'Homme » organisée par la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC). Pour la plupart d'entre eux, les travaux récompensés leur étaient assez étrangers de

prime abord car plus orientés vers la biologie : les trois lauréats, les Américains Venkatraman Ramakrishnan (Cambridge) et Thomas A. Steitz (Yale) et l'Israélienne Ada E. Yonath (Institut Weizmann), ayant en effet déterminé la structure et le fonctionnement du ribosome à l'échelle atomique (voir encadré) [1]. Ils ont

utilisé la cristallographie aux rayons X pour cartographier les centaines de milliers d'atomes qui forment le ribosome.

Quel est le rôle des ribosomes ?

Chez tous les êtres vivants, les ribosomes sont essentiels à la synthèse des protéines, molécules primordiales de la vie comme leur nom l'indique [2-3]. Dans chaque cellule d'un organisme, on trouve des molécules d'ADN. Le rôle des ribosomes est de traduire l'information génétique portée par l'ADN pour produire des protéines : l'hémoglobine, l'insuline, les anticorps, la kératine... Il existe des dizaines de milliers de protéines, avec des formes et des fonctions différentes ; elles construisent et contrôlent la vie au niveau chimique.

Les ribosomes ont été observés pour la première fois en 1938. Ils sont constitués de deux sous-unités, une petite et une grande. La petite se déplace le long de l'ARN messager (comme une tête de lecture) et « décède » les informations grâce à des

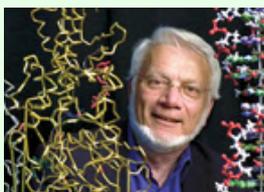
Les prix Nobel de chimie 2009 récompensent « l'étude de la structure et du fonctionnement du ribosome »



Venkatraman Ramakrishnan.
© Alastair Grant/AP.

Venkatraman Ramakrishnan, né en 1952 à Chidambaram (Inde), est citoyen américain. Docteur en physique (1976, Université d'Ohio, E.-U.), il dirige la Division d'études structurales du Laboratoire de biologie moléculaire de Cambridge (R.-U.).

• www.mrc-lmb.cam.ac.uk/ribo/homepage/ramak/index.html



Thomas A. Steitz. © Michael Marsland/Yale University.

Thomas A. Steitz est né en 1940 à Milwaukee (E.-U.). Après l'obtention d'un doctorat en biologie moléculaire et biochimie (1966, Université d'Harvard), il est devenu professeur de biophysique moléculaire et de biochimie et chercheur à l'Institut médical Howard Hughes de Yale (E.-U.).

• www.mbb.yale.edu/faculty/pages/steitz.html



Ada E. Yonath à l'ESRF (Grenoble).
© Micheline Pelletier/Corbis.

du ribosome. Il faut souligner que c'est seulement la quatrième femme lauréate d'un prix Nobel de chimie depuis leur création – elle succède à Dorothy Hodgkin, prix Nobel 1964, également cristallographe – et que c'est notamment la lecture de la biographie d'une autre lauréate, Marie Curie, qui lui a donné envie de faire plus de sciences lorsqu'elle était jeune étudiante. Notons également qu'elle avait reçu le prix L'Oréal-UNESCO « For women in science » pour ses travaux en 2008, tout comme Elizabeth Blackburn, prix Nobel de physiologie ou médecine 2009, preuve de l'importance de ce prix dont ce sera la 12^e édition cette année [1].

• www.weizmann.ac.il/sb/faculty_pages/Yonath/home.html

Les trois lauréats succèdent aux Américains Osamu Shimomura, Martin Chalfie et Roger Y. Tsien, prix Nobel de chimie 2008 pour « la découverte et le développement des applications de la GFP, la protéine à fluorescence verte ».

Ada E. Yonath est née en 1939 à Jérusalem (Israël) et a obtenu son doctorat de cristallographie aux rayons X en 1968 à l'Institut de science Weizmann (Israël) où elle est professeur de biologie structurale et dirige le Département de structure biomoléculaire. Elle est considérée comme la pionnière de l'étude cristallographique

[1] Chaque année, ce prix récompense cinq femmes ayant contribué à l'avancement de la science (une pour chaque continent). Son but est de promouvoir la place des femmes dans la recherche scientifique, les lauréates servant de modèles pour les futures générations de chercheuses (voir Bléneau-Serdel S., Un prix pour encourager les femmes scientifiques, *L'Act. Chim.*, 2007, 307, p. 6).

ARN de transfert pour attacher les différents acides aminés qui vont former la protéine. Ce mécanisme est extrêmement précis (une erreur sur 100 000 acides aminés incorporés en moyenne). L'assemblage des acides aminés pour former les protéines se fait dans la grande sous-unité.

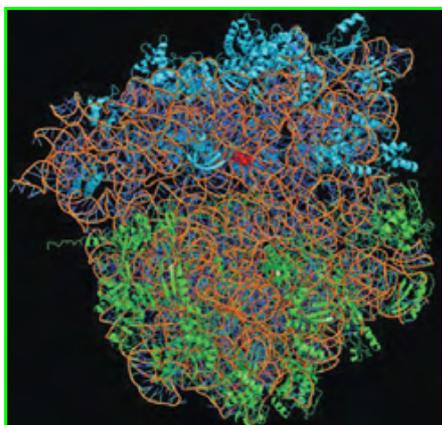
Détermination de la structure des ribosomes [1, 4]

L'obtention de la structure d'un ribosome bactérien est le résultat de recherches débutées il y a près de trente ans par Ada E. Yonath. C'est à la fin des années 1970 qu'elle décide d'utiliser la cristallographie aux rayons X pour obtenir la structure atomique du ribosome afin de mieux comprendre son fonctionnement. Elle doit commencer par obtenir un cristal, challenge que la communauté scientifique pense alors insurmontable du fait de la taille, de la complexité et de l'instabilité moléculaire de cet énorme complexe ribonucléoprotéique. En jouant sur différents paramètres et en développant des techniques innovantes, elle atteint son but et au début des années 1990, ses cristaux sont d'une qualité suffisante pour être étudiés par cristallographie. Elle est alors rejointe par d'autres chercheurs, dont Venkatraman Ramakrishnan et Thomas A. Steitz, dans la course à la détermination de cette structure atomique. Les derniers obstacles sont levés pas à pas.

Les résultats décisifs ne datent que de la seconde moitié des années 1990, grâce notamment à l'utilisation de deux sources puissantes de rayonnement synchrotron : l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble et l'APS (Advanced Photon Source) à Chicago. Dans un premier temps, Thomas Steitz résout les problèmes de phase en s'aidant de la microscopie électronique pour déterminer l'orientation des ribosomes dans le cristal et trouver ainsi l'origine de chaque onde. En 1998, il publie la première structure de la grande sous-unité d'un ribosome bactérien dans laquelle on ne voit pas encore les atomes individuellement, mais où l'on distingue l'ARN. C'est un tournant décisif.

Reste alors à améliorer les cristaux et recueillir plus de données pour augmenter la netteté de l'image. Cette dernière étape est atteinte quasi simultanément en 2000 par Ada E. Yonath et Venkatraman Ramakrishnan qui publient les structures atomiques de la petite sous-unité du ribosome d'une bactérie, *Thermus thermophilus*. Thomas Steitz publie celle de la grande sous-unité du ribosome d'une autre bactérie avec P.B. Moore et d'autres collaborateurs. En 2001, Harry F. Noller (Université de Californie), Jamie H.D. Cate (UC Berkeley) et Marat Yusupov (Université de Strasbourg) obtiennent la première structure complète d'un ribosome.

On peut souligner que depuis de nombreuses années, Venkatraman Ramakrishnan et Ada E. Yonath sont des utilisateurs réguliers des lignes de lumière de l'ESRF à Grenoble puisque leurs équipes viennent y analyser 500 échantillons par mois en moyenne [5]. Ces lignes ont évolué au fil des ans et se



Structure du ribosome d'une bactérie obtenue par rayons X. En orange : les molécules d'ARN ; en bleu : les protéines de la petite sous-unité ; en vert : les protéines de la grande sous-unité ; en rouge : une molécule d'antibiotique. © The Royal Swedish Academy of Sciences.

sont automatisées en partie, entre autres pour s'adapter aux attentes de ces deux équipes. « *Their research helped to push the automation and sample evaluation methodology at the ESRF. [...] The challenge of the project they had was so huge that it kept us thinking of new developments in order to make it fruitful* » a déclaré Sean Mc Sweeney qui dirige le groupe de biologie structurale de l'ESRF.

Le ribosome, cible de nouveaux antibiotiques

Nous avons actuellement un arsenal d'antibiotiques dont beaucoup éliminent les bactéries pathogènes en bloquant le fonctionnement de leurs ribosomes, donc en stoppant la synthèse protéique et du même coup la croissance de la bactérie. Cependant, certaines bactéries deviennent résistantes aux antibiotiques. Jusqu'à présent, les antibiotiques étaient découverts en criblant des composés naturels à grande échelle. Connaître la structure des ribosomes des bactéries constitue un formidable progrès car cela permet d'ouvrir tout un champ d'investigation en étudiant la façon dont les ribosomes interagissent avec les antibiotiques. On peut alors envisager une conception rationnelle de nouveaux antibiotiques, un travail pour les chimistes !

Chacun des trois lauréats a modélisé les interactions du ribosome avec différents antibiotiques. Certains d'entre eux bloquent le tunnel par lequel les protéines croissent et quittent le ribosome, d'autres empêchent la formation des liaisons peptidiques entre les acides aminés ou corrompent la traduction du code génétique. Ces modèles sont utilisés pour développer de nouveaux antibiotiques. Plusieurs start-up sont déjà sur les rangs, notamment Rib-X Pharmaceuticals co-fondée par Steitz, Moore et Noller qui a plusieurs médicaments en cours d'essais cliniques.

À suivre... [2]

Les travaux des lauréats constituent le début d'un vaste champ d'exploration. En effet, maintenant que la structure du ribosome bactérien est connue, les chercheurs se sont lancés dans l'étude de la structure du ribosome d'un organisme eucaryote, encore plus gros et plus difficile à cristalliser. Un des buts recherchés est de trouver des antibiotiques toxiques pour les bactéries pathogènes mais aussi inoffensifs que possible pour nos tissus (donc n'agissant pas sur les ribosomes du cytoplasme et des mitochondries de nos cellules par exemple), ce qui suppose de connaître les différences de structures.

D'autre part, maintenant que la cristallographie nous a donné accès aux structures, d'autres chercheurs s'intéressent à voir « comment ça bouge », c'est-à-dire à la dynamique de la synthèse des protéines.

Remerciements

Merci à Dominique Fourmy (ICSN/CNRS, Gif-sur-Yvette, actuellement détaché au Japon) pour ses précieuses explications sur le fonctionnement du ribosome et les travaux des lauréats et à Bernard Badet (ICSN/CNRS, Gif-sur-Yvette) qui trouve toujours une solution à m'apporter lorsqu'il s'agit de biochimie.

Références

- [1] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2009
- [2] Douthwaite S., Fourmy D., Au cœur du ribosome, *Biofutur*, **2001**, 207, p. 42.
- [3] *The Ribosome structure, function, antibiotics and cellular interactions*, 2^e ed., R.A. Garrett et al. (eds), American Society for Microbiology, Washington, **2000**.
- [4] Broadwith P., Biology's Nobel molecule factory, *Chemistry World*, nov. **2009**, p. 42.
- [5] www.esrf.fr/news/general/nobel-prize



Séverine Bléneau-Serdel
est rédactrice en chef adjointe de
L'Actualité Chimique.

Courriel : bleneau@lactualitechimique.org

La RMN du liquide voit le cœur des légumes et des viandes... puisque ce sont des gels

Hervé This, Linda Weberskirch, Marion Plassais, Alan Luna, Agathe His et Sara Skoglund

L'adage latin dit bien que toute tentative de définition est périlleuse, et c'est pour cette raison que nous proposons ce mois-ci de commencer simplement notre exploration des gels par l'examen du *tableau* ci-dessous, qui est souvent présenté dans les cours de physico-chimie, en introduction aux systèmes colloïdaux [1].

Phase dispersée → Phase dispersante ↓	Gaz	Liquide	Solide
Gaz	Gaz	Aérosol liquide	Aérosol solide
Liquide	Mousse	Émulsion	Suspension
Solide	Mousse solide	Gel	Suspension solide

On y considère la dispersion d'un gaz, d'un liquide, d'un solide dans un gaz, dans un liquide, ou dans un solide. Bien sûr, la dispersion d'un gaz dans un gaz produit un gaz, qui n'est pas un système colloïdal, mais peu importe : on n'a pas prétendu qu'il en soit un, et le tableau donne surtout une façon simple de présenter des systèmes colloïdaux simples. De toute façon, notre propos de ce mois-ci sera focalisé sur la case des gels. La définition implicite donnée par ce tableau est la suivante : les gels sont considérés comme des systèmes colloïdaux obtenus par dispersion d'un liquide dans un solide.

C'est là que l'adage latin s'impose, car il nous fait admettre que la définition précédente soit ambiguë : d'une part elle recouvre des systèmes très différents, et d'autre part, elle n'est pas juste.

Commençons par rappeler que, selon l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [2-3], un système est colloïdal s'il contient des molécules ou des associations de molécules dont une dimension est de l'ordre de 1 nm à 1 µm, ou bien s'il comporte des discontinuités séparées par des distances de cet ordre. Il n'est pas nécessaire que toutes les dimensions soient de cet ordre de grandeur : des fibres ont seulement deux directions de cet ordre, et des films minces une seule. Il n'est pas non plus nécessaire que les unités d'un système colloïdal soient séparées : des structures continues avec des sous-unités de dimensions colloïdales (solides poreux, gels et mousses) sont également considérées comme des systèmes colloïdaux.

Dans une gelée obtenue à partir de gélatine, par exemple, les protéines se lient en un réseau continu, où l'eau est dispersée. La taille du réseau est conforme à la définition de l'IUPAC puisque les « fils » qui sont enchaînés sont des polymères, avec un « diamètre » que l'on peut estimer à une ou deux liaisons covalentes (en raison des chaînes latérales des résidus d'acides aminés), et des tailles de pores de

l'ordre de 4×10^{-8} m, pour un gel de gélatine avec 1 % de gélatine en masse [4].

Le réseau protéique est continu, mais la phase liquide l'est également, de sorte que, *stricto sensu*, il ne s'agit pas d'une dispersion du liquide dans le solide, mais d'un entremêlement du réseau et du liquide (l'eau). Ah, j'y pense : j'ai oublié de dire que la gélatine est une protéine que l'on obtient par traitement dans l'eau, à chaud, de tissu animal ; ce dernier est composé de fibres musculaires, qui sont gainées de tissu collagénique, et qui sont réunies en faisceaux, toujours par du tissu collagénique. Le tissu collagénique est un assemblage de protéines nommées collagène. Lors du traitement thermique, ce tissu se dissocie, et les protéines dénaturées se dispersent dans la phase aqueuse. Lors de la gélification, les molécules de gélatine se réassocient en se liant par leurs extrémités (en segments de triples hélices, mais c'est un détail pour notre propos), créant ainsi le réseau où l'eau se disperse.

Ce réseau est-il « solide » ? La discussion de la question appelle une définition des solides, mais on voit ici que l'on doit convenir de nommer « solide » un assemblage moléculaire qui ne peut pas s'écouler. L'eau est-elle « dispersée » dans le réseau solide ? Là encore, nous sommes en pleine imprécision, parce que l'eau n'est pas réellement dispersée... puisqu'elle forme une phase continue : à preuve, un soluté diffuserait d'un bord à l'autre du gel de gélatine. Devrait-on alors dire plutôt que l'eau forme une phase entremêlée au solide ? Sans doute. Et ces questions sont-elles des pinailleries linguistiques ? Je ne le crois pas, en fidèle prosélyte de notre grand Lavoisier, qui disait justement que l'on ne pourra perfectionner la science que si l'on perfectionne le langage et *vice versa* ; en outre, il y va de la compréhension des étudiants, à défaut de la nôtre !

D'autres gels

Du gel de gélatine, de l'aspic des cuisiniers (les gelées étaient coulées dans des moules en forme de serpent lové), de la gelée, passons « aux » gelées, qui sont des formes de confitures. Pour ces dernières, le système physico-chimique est analogue. Les molécules qui forment le réseau ne sont pas des protéines, mais des polysaccharides (les pectines), et ces derniers ne se lient pas par leurs extrémités mais par des zones hydrophobes, par des pseudo-forces hydrophobes. Là encore, le réseau « solide » est continu, tout comme la phase liquide qui est mêlée à lui.

Passons maintenant à des gels qui ne se mangent pas (quoique, si l'on emplit les colonnes avec du sucre...) : les classiques colonnes de chromatographie, où l'on entasse des particules solides de silice ou d'alumine, que l'on conditionne avec un solvant (un liquide), avant de procéder à l'élution. On nomme gel le contenu des colonnes parce que



le liquide est dispersé dans le solide. Les deux phases sont encore continues puisque l'on peut aller d'un bord à l'autre du système en passant par les billes solides, qui forment donc un réseau continu, ou bien en passant par le solvant. Formellement, ce gel s'apparente donc aux deux premiers, bien que les forces entre les particules soient si faibles que l'on a du mal (intellectuellement) à penser que le réseau soit solide : ne devrait-on pas plutôt penser que nous avons là un exemple de suspension concentrée ?

De ce système, passons maintenant au blanc d'œuf qui coagule. Celui-ci est plus proche des gels de gélatine, mais les forces entre les protéines sont des ponts disulfures, donc d'énergie environ dix fois supérieure à celle des forces qui tiennent les gelées. Comme pour les gels de gélatine ou de pectine, les gels d'œuf sont « connectés », en ce sens que les deux phases s'entremêlent et, surtout, que la phase liquide est continue.

En revanche, imaginons maintenant des inclusions de gouttes de liquide dans un solide : formellement, ce sont des gels, et mieux, des gels qui correspondent mieux à la définition qui était donnée par le *tableau* qu'à celle implicitement donnée par les gels les plus primitifs : ceux de gélatine. Les légumes, les fruits, les viandes, nous-mêmes, sommes de ce type : les cellules des tissus végétaux ou les fibres musculaires (les cellules) des tissus animaux contiennent un cytoplasme qui s'apparente au premier ordre à un liquide. Les membranes cellulaires, les parois cellulaires des tissus végétaux et le tissu collagénique des tissus animaux forment un réseau continu, solide, où le liquide précédent est dispersé.

Toutefois, on voit la différence entre ces gels et ceux de type gélatine : dans les gels de gélatine, par exemple, un soluté dissous dans la phase liquide peut diffuser d'un bord à l'autre du gel, tandis que dans les tissus animaux ou végétaux, une molécule dissoute dans une cellule particulière ne pourra pas diffuser librement dans l'ensemble du tissu. Il faut donc distinguer des gels dits « connectés » et des gels « non connectés ».

En utilisant le formalisme CDS/NPOS présenté dans cette revue il y a quelques mois [5], on obtient des formules différentes pour décrire les deux types de gels, ce qui montre en passant l'intérêt de ce formalisme, capable de distinguer des systèmes qui doivent l'être. Dans le cas des gels connectés, la phase solide (S, pour *solid*) occupe un volume à trois dimensions : D_3 ; la phase liquide (W, pour *water*) occupe aussi un volume à trois dimensions : D_3 . De ce fait, la formule du gel de gélatine est : $D_3(W)/D_3(S)$. Pour un tissu végétal, on disperse des cellules, dont la « dimension physique » est zéro, de sorte que la formule est : $D_0(W)/D_3(S)$.

Étude de gels par RMN du liquide

Nous avons évoqué des solutés dispersés dans la phase liquide de gels. Oublions un instant le réseau continu, solide, pour ne conserver que l'idée suivante : au premier ordre, un tissu végétal ou animal est un liquide ! D'ailleurs, on sait bien qu'une feuille de salade est composée de plus de 90 % d'eau [6]. Pensons donc les tissus animaux ou végétaux comme des liquides. Si notre esprit est obsédé de résonance magnétique nucléaire (RMN) du liquide, et si nous disposons d'un appareil approprié, pourquoi ne pas mettre des fragments de tissu végétal ou animal dans l'aimant ?

C'est une proposition que j'avais faite il y a plusieurs années et que nous explorons aujourd'hui dans l'Équipe de gastronomie moléculaire. Le spectre de la *figure 1* a été obtenu en quelques minutes : il a suffi de prendre un scalpel, de couper une mince bande de tissu végétal (ici de la carotte, plus exactement une racine de carotte *Daucus carota* L.), de l'insérer dans un tube de 5 mm de diamètre et d'introduire ce dernier dans l'aimant d'un spectromètre (Bruker Avance 300 MHz).

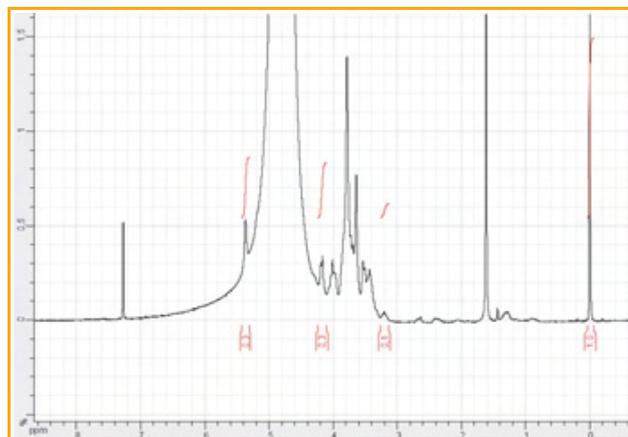


Figure 1 - Spectre RMN ^1H pour un échantillon de carotte.

Le pic à 0 ppm est celui de l'acide 3-triméthylsilyl)propionique (TSP), qui est utilisé à la fois comme référence qualitative et comme référence quantitative (sa quantité est connue). Le grand pic vers 4,6 ppm est celui de l'eau présente dans le tissu végétal. Les autres pics sont ceux des solutés du cytoplasme. On distingue notamment les pics (intégrés) des saccharides (glucose, fructose, glucose) majoritaires.

Pour « locker », nous ajoutons dans le tube soit de l'eau deutérée, soit du chloroforme deutéré si nous voulons éviter que les métabolites hydrosolubles du tissu végétal (tels les saccharides ou les acides aminés) ne se dissolvent dans l'eau deutérée, soit encore un capillaire contenant de l'eau deutérée si nous voulons éviter tout échange entre le tissu végétal et son environnement. Et pour disposer d'une référence, afin de quantifier les produits présents dans la phase liquide vue par la RMN (ces « produits » sont les solutés de la phase aqueuse, c'est-à-dire du cytoplasme des cellules, ou la solution aqueuse qui remplit les canaux du xylème et du phloème), nous ajoutons également un capillaire scellé contenant de l'acide 3-triméthylsilyl)propionique (TSP), en quantité précisément connue, et mieux encore, étudiée par RMN du proton (RMN ^1H).

On aurait pu craindre que le pic dû à l'eau du tissu végétal masque les pics des divers métabolites, et il est exact qu'il couvre un intervalle, entre 4 et 5,5 ppm, mais les signaux qui s'y ajoutent restent visibles. En outre, les protons de très nombreux groupes donnent des signaux éloignés de ceux de l'eau, parfaitement visibles, et mieux, quantifiables.

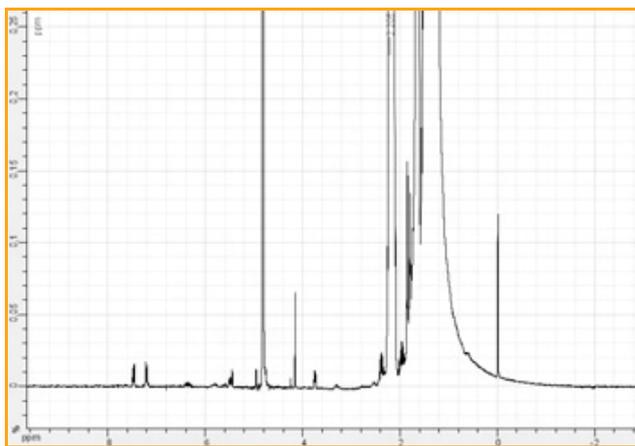


Figure 2 - Spectre RMN ^1H de triméthylpentane où l'on a broyé des feuilles d'estragon. L'acquisition a été simplement précédée d'une filtration.

L'estragole, composé majeur de l'huile essentielle de l'estragon, est bien visible à ses pics caractéristiques.

Un autre exemple est montré sur la figure 2 : par RMN ^1H , on a analysé le contenu d'un tube dans lequel était introduite une quantité connue de triméthylpentane où l'on avait broyé des feuilles d'estragon (pesées) ; après une simple filtration, on avait, à nouveau, introduit un capillaire scellé contenant de l'eau deutérée (pour le « lock ») et un autre contenant une quantité connue de TSP.

Comme dans le premier cas, on observe que le solvant forme un pic très important, mais pas au point de masquer les pics d'intérêt : on voit bien les pics de l'estragole, ou p-allylanisole, composé qui constitue plus de 50 % de l'huile essentielle de l'aromate et qui intéresse notre équipe en raison de sa forte toxicité [7].

Ces deux exemples montrent bien que l'on peut étudier des tissus végétaux directement par RMN : les pics que l'on observe sont ceux que l'on observerait si l'on avait pratiqué une (parfois) longue et fastidieuse extraction des solutés ! Cette méthode est-elle quantitative ?

Le cas des saccharides des racines de carotte

Pour savoir si la méthode d'étude préalablement présentée (« RMN directe ») permettait de voir quantitativement les composés présents dans les tissus végétaux, nous avons comparé les résultats de l'analyse directe avec ceux fournis à l'issue d'une extraction, puis d'une analyse de solutions contenant des composés d'intérêt. Plus précisément, nous avons étudié les oligosaccharides majoritaires des racines de carotte, à savoir le glucose, le fructose et le saccharose [8], et nous avons comparé les résultats de l'analyse directe avec ceux donnés par l'analyse d'extraits obtenus par la méthode de O'Donoghue modifiée (MOD) par Davis *et al.* [9].

La méthode MOD commence par la congélation des tissus végétaux ; après deux jours de lyophilisation, les tissus sont broyés, puis traités à reflux (55 °C, 15 min) dans un mélange de méthanol et d'eau (62,5:37,5, w/w). Après centrifugation, filtration et évaporation du méthanol, la solution résultante est lyophilisée pendant encore deux jours, et le lyophilisat est analysé, par exemple par RMN quantitative du proton [10].

Les spectres de spectroscopie par RMN du proton quantitative ($q\ ^1\text{H}$ RMN) à partir d'échantillons produits par la

méthode MOD et les spectres produits par $q\ ^1\text{H}$ RMN directe (figure 3) ont la même forme générale, le pic principal étant dû à l'eau, comme on l'a vu précédemment. Les spectres enregistrés par la méthode directe comportent un pic d'eau plus grand, mais comme on l'a vu, ce pic n'empêche pas l'interprétation, ni même les dosages. Autour de lui, on voit les pics des saccharides et des acides aminés notamment [11].

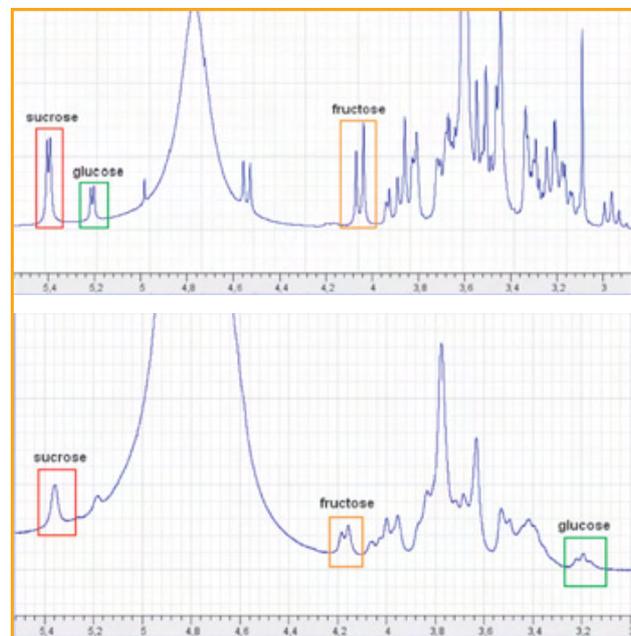


Figure 3 - Spectre RMN ^1H d'un extrait de carotte obtenu par la méthode de O'Donoghue modifiée par Davis (en haut) et par la méthode directe (en bas).

Pour les saccharides, nous avons intégré certains pics sur les deux types de spectres. Par exemple, pour la méthode MOD/ $q\ ^1\text{H}$ RMN, nous avons respectivement utilisé les doublets à 4,1, 5,2 et 5,4 ppm pour doser fructose, glucose et sucrose [12-14]. Les mêmes pics ont été utilisés pour le fructose et le sucrose, avec la méthode directe (bien que la multiplicité de ces pics n'ait pas été observée). Les pics sont alors plus petits (mais ils restent plus de dix fois supérieurs au bruit), car la masse de tissu végétal utilisée pour la détermination directe (0,2 g) était environ 50 fois inférieure à celle employée pour l'étude de la méthode MOD/ $q\ ^1\text{H}$ RMN (10 g). Pour le glucose, nous avons dû employer un pic à 3,2 ppm en raison de la forte teneur en eau des tissus végétaux frais.

L'intégration des signaux a été effectuée à l'aide du logiciel *NMR Notebook* (*NMRnotebook* 2.50 build 0.0, 2000-2008). Pour chaque pic, on a fait trois intégrations, avec des bornes d'intégration différentes, et l'on a calculé une moyenne et un écart-type. Il apparaît que la méthode directe montre plus de saccharides que la méthode MOD/ $q\ ^1\text{H}$ RMN (voir figure 4).

Sur cette figure, les résultats sont donnés en pourcentage de tissu frais. Par la méthode MOD/ $q\ ^1\text{H}$ RMN, on observe que le sucrose est le plus abondant des trois saccharides ($2,62 \pm 0,2\%$) ; les contenus en glucose et en fructose sont respectivement de $1,16 \pm 0,04\%$ et $0,5 \pm 0,04\%$.

La même tendance s'observe par la méthode directe, où les contenus en sucrose, glucose et fructose sont respectivement trouvés égaux à $3,36 \pm 0,5\%$, $1,47 \pm 0,1\%$ et $0,6 \pm 0,1\%$.

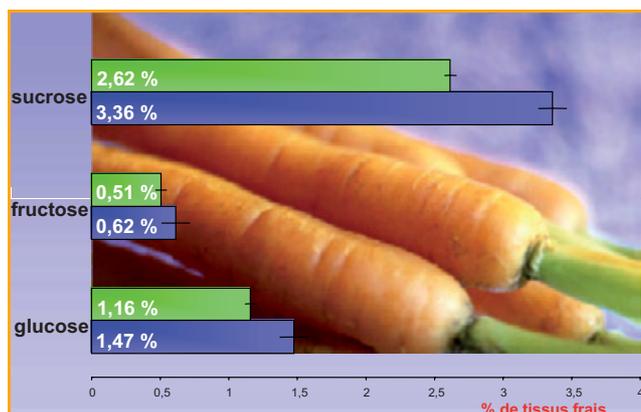


Figure 4 - Comparaison des quantités de saccharides dosés par la méthode de O'Donoghue modifiée (barres vertes) et par la méthode directe (barres bleues). Les différences sont statistiquement significatives (les incertitudes sont données dans le texte).

Ces résultats montrent que la méthode directe s'impose sans hésitation, même pour des études quantitatives. Les avantages sont de deux types, principalement. Tout d'abord, les analyses durent quelques minutes au lieu de plusieurs jours. D'autre part, on évite l'emploi de solvants organiques, ainsi que des manipulations dangereuses. Certes, les pics de solvant masquent des pics des solutés, mais, au moins pour les pics non masqués, l'analyse est possible.

Beaucoup de travail reste à faire pour mieux caractériser la méthode directe, mais les résultats obtenus appellent déjà des questions, et notamment confirment que le chimiste a intérêt à se méfier des méthodes d'extraction qui risquent toujours de modifier chimiquement les composés qu'il cherche à extraire, et qui, de surcroît, n'extraient pas la totalité de ces composés.

Pour revenir à nos gels, la leçon est claire : si nous mangeons des viandes, des poissons, des légumes et des fruits, c'est que nous mangeons des gels, leur étude s'impose par RMN du liquide !

Notes et références

- [1] Israelachvili J., *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, Londres, 1992.
- [2] http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node33.html
- [3] This H., Molecular gastronomy, a scientific look at cooking, *Accounts of Chem. Research*, 2009, 42, p. 575.

- [4] Voir le calcul donné en annexe sur le site de *L'Actualité Chimique* (www.lactualitechimique.org) sur la page liée à cet article.
- [5] This H., Descriptions formelles pour penser... et pour la formulation, *L'Act. Chim.*, 2008, 322, p. 11.
- [6] Zink F.W., Yamaguchi M., Head lettuce growth and nutrient absorption studies indicate need for re-evaluation of fertilizer practices, *California Agriculture*, juin 1963, p. 13.
- [7] En réalité, le composé n'est toxique que par son dérivé hydroxylé. *Opinion of the Scientific Committee on Food on Estragole (1-allyl-4-methoxybenzene)*, European Commission - Health & Consumer Protection Directorate-General, 2001.
- [8] Massiot P., Guiller I., Baron A., Drilleau J.-F., Cell wall polysaccharides modifications during heat treatment and enzymatic degradation of carrot tissues, *Lebnsn.-Wiss. u.-Technol.*, 1992, 25, p. 559.
- [9] Davis F., Terry L.A., Chope G.A., Faul C.F.J., Effect of extraction procedure on measured sugar concentrations in onion (*Allium cepa* L.) bulbs, *J. Agri. Food Chem.*, 2007, 55(11), p. 4299.
- [10] Cazor A., Deborde C., Moing A., Rolin D., This H., Sucrose, glucose and fructose extraction in aqueous carrot root extracts prepared at different temperatures by means of direct NMR measurements, *J. Agric. Food Chem.*, 2006, 54, p. 4681.
- [11] Cazor A., Étude des solutions obtenues par traitement thermique en phase aqueuse de tissus végétaux (racines de *Daucus carota* L.) ou animaux. Recherche des mécanismes responsables de la constitution de ces solutions (« bouillons ») par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire quantitative du proton (q 1H RMN) et par électrophorèse (SDS-PAGE) : analyse des modifications microstructurales ou chimiques des tissus traités et suivi cinétique des transferts des principales molécules sapides, thèse Université Paris 6, 2007.
- [12] Fan T.W.-M., Metabolite profiling by one- and two-dimensional NMR analysis of complex mixture, *Progress in NMR spectroscopy*, 1995, 28, p. 161.
- [13] Sobolev A.P., Segre A., Lamanna R., Proton high-field NMR study of tomato juice, *Magn. Reson. Chem.*, 2003, 41, p. 237.
- [14] Sobolev A.P., Brosio E., Gianferri R., Segre A., Metabolic profile of lettuce leaves by high-field NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.*, 2003, 43, p. 625.



Photo : L. Monnier

H. This

Hervé This

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

Linda Weberskirch, Marion Plassais, Alan Luna, Agathe His et Sara Skoglund sont étudiants dans le groupe d'Hervé This.



L. Weberskirch

* 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
<http://sites.google.com/site/travauxdehervethis>

Index des annonceurs

3rd EuCheMS Chemistry Congress
Ambition Chimie
EDP Sciences

4^e de couv.
2^e de couv.
p. 61

Kern & Sohn GmbH
RNChimie
UdPPC

encart
p. 50
p. 27



Régie publicitaire : 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>

Les particules mettent les formes

I - La sphère parfaite ne fait plus recette

Adeline Perro, Serge Ravaine et Étienne Duguet

Résumé La synthèse de particules colloïdales sphériques a fait l'objet d'efforts considérables ces dernières décennies et ces objets continuent de servir comme modèles pour de nombreuses études théoriques. Cependant, des propriétés originales sont également attendues d'objets dont la forme s'écarterait de la sphère parfaite. L'objectif de cet article est de présenter certaines des méthodes qui permettent de les préparer de manière contrôlée et reproductible.

Mots-clés **Particules colloïdales, forme non sphérique, synthèse.**

Abstract **About shape-anisotropic and chemically patterned particles: I- Perfect sphere is no more a winner** Spherical colloidal particles have been intensively investigated for the last decades and they still serve as models in numerous theoretical studies. Nowadays, original properties are expected from non-spherical particles. This paper deals with the synthetic methods allowing producing them in a controlled and repeatable manner.

Keywords **Colloidal particles, non-spherical shape, synthesis.**

Depuis les travaux pionniers de Faraday et Graham il y a 140 ans, les particules colloïdales ont été l'objet de recherches intensives [1]. Selon la définition de l'IUPAC, au moins l'une de leurs dimensions est comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres. L'une de leurs principales caractéristiques est de pouvoir donner des dispersions stables dans un liquide porteur. La nature regorge d'exemples d'entités colloïdales. Par exemple, les bactéries peuvent être assimilées à des colloïdes sphériques disposant d'un mouvement propre. Les gouttelettes d'huile présentes dans le lait sont également de taille colloïdale et, par diffusion de la lumière, elles lui confèrent sa couleur blanche.

Les particules colloïdales sont généralement sphériques en raison de la minimisation de leur énergie de surface ou d'interface (au moment de leur synthèse pour les phases les plus condensées). Les plus beaux exemples reviennent sans doute à la silice colloïdale obtenue notamment par le procédé Stöber (hydrolyse/polycondensation d'alcoxysilanes en milieu alcalin) [2] ou les latex préparés par polymérisation en émulsion. Quand la matière est cristallisée, il est déjà moins évident d'obtenir des objets sphériques. Ils sont généralement facettés à l'image de leur maille cristalline et ne deviennent sphériques qu'une fois polycristallins, c'est-à-dire au-delà d'une certaine taille.

Dans une certaine mesure, les particules sphériques peuvent être considérées comme étant à l'échelle mésoscopique les homologues d'ions ou d'atomes. En effet, elles se comportent comme des sphères dures et peuvent interagir sous l'effet de potentiels isotropes. Ainsi un très grand nombre d'études ont été menées avec des particules sphériques, afin d'enrichir la compréhension de nombreux phénomènes physico-chimiques tels que les transitions de phases, la nucléation et la croissance cristalline, ou encore les mélanges hors équilibre. L'utilisation de sphères colloïdales a également permis de tester et de valider de nombreux modèles théoriques : la théorie de Mie décrivant les propriétés optiques d'une particule sphérique, la formule de Stokes traduisant le comportement hydrodynamique d'une solution ou le modèle de Derjaguin-Landau-Verney-Overbeek (DLVO) traitant des forces d'interactions entre particules [3].

Désormais les particules non sphériques sont tout aussi recherchées, car à des propriétés individuelles éventuellement originales s'associent de nouvelles possibilités d'empilements, et au final de nouvelles propriétés d'ensemble [4]. L'objectif de cet article est de décrire quelques-unes des voies de synthèse de particules colloïdales non sphériques récemment développées dans la littérature.

Déformation de sphères

Il s'agit d'utiliser un procédé mécanique pour transformer les objets sphériques en objets oblongs, voire en bâtonnets. Il s'applique particulièrement bien aux particules de latex telles que le polystyrène, car il nécessite généralement de passer momentanément par un état mou. Les objets formés sont métastables et notamment, une élévation de température trop importante modifierait à nouveau leur forme.

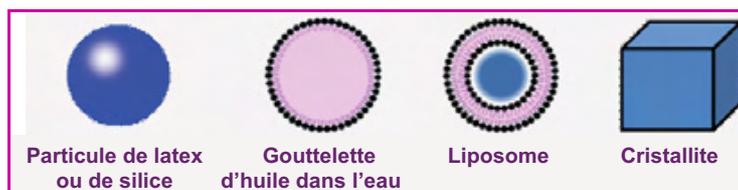


Figure 1 - Les principaux types d'objets colloïdaux.

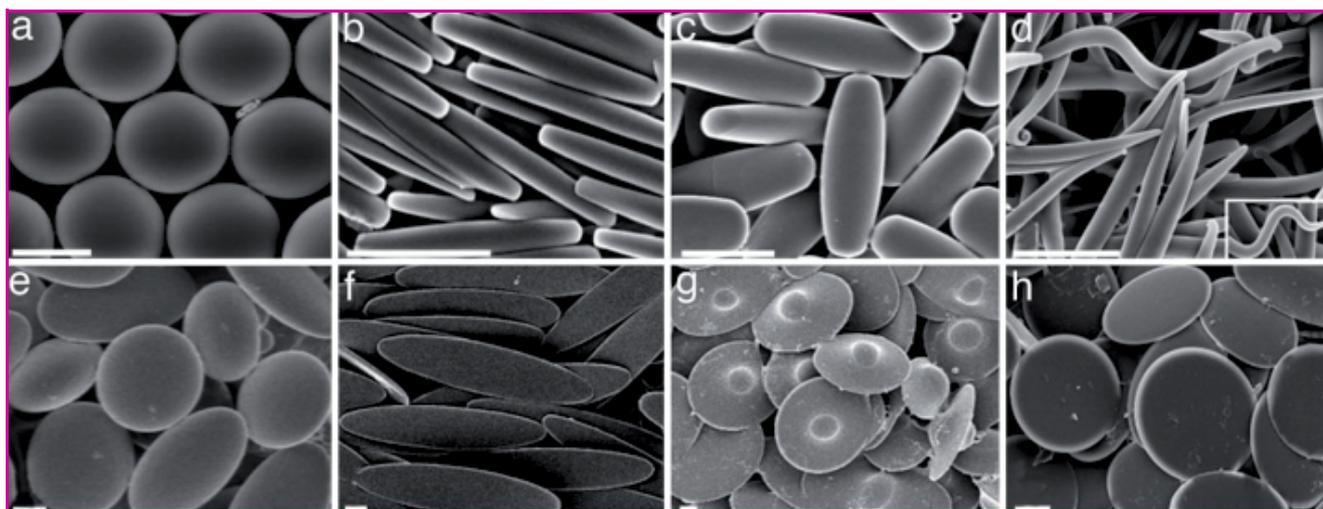


Figure 2 - Particules de polystyrène préalablement déformées dans un film de poly(alcool vinylique) (barre d'échelle : 2 μm). Reproduite de [5] avec permission. © 2009 National Academy of Sciences USA.

Une première technique consiste à disperser les particules de latex dans une solution aqueuse de poly(alcool vinylique) qui est ensuite transformée sous la forme d'un film autosupporté. Celui-ci est déformé dans une ou deux directions après avoir ramolli les particules, soit à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polystyrène, soit par gonflement au toluène (figure 2) [5].

Une seconde voie concerne les résines époxy photoréticulables qui, une fois dispersées dans un liquide, soumises à un cisaillement visqueux et illuminées sous UV, permettent d'obtenir des bâtonnets de 0,5 à 3 μm de diamètre et plusieurs dizaines de μm de longueur [6].

D'une manière plus subtile, il est également possible de déformer des particules de latex par le jeu de contraintes internes à l'occasion de polymérisations en émulsion ensemencées [7]. Il suffit d'utiliser les particules sphériques de latex à déformer comme germes pour la polymérisation d'un second monomère. La principale condition est que ce second monomère puisse gonfler les germes. Si ceux-ci sont partiellement réticulés, il se crée une contrainte élastique qui, combinée à l'immiscibilité (partielle) des macromolécules lorsque le second monomère est polymérisé, conduit à des morphologies en haltère (figure 3, étape a). Récemment, il a été montré que ces haltères pouvaient elles-mêmes servir de germes et conduire à des morphologies contrôlées encore plus complexes (bâtonnets, triangles, cônes et losanges) en jouant très simplement sur le taux de réticulation de chacune des composantes de l'haltère, ajusté au cours de la première, puis de la seconde polymérisation (figure 3) [8].

Enfin, bien qu'elle fasse appel à un phénomène physique et non à une contrainte mécanique, une dernière méthode de déformation plastique anisotrope concerne les solides inorganiques amorphes tels que la silice et consiste à irradier les particules à l'aide d'un faisceau ionique (> 300 keV) [9].

Nucléation/croissance sur germes anisotropes

Cette méthode a été développée avec la silice : il s'agit d'utiliser des germes présentant eux-mêmes une forte anisotropie, tels que des aiguilles d'hématite [10]. La nucléation/croissance de la silice est alors conduite à leur surface par un

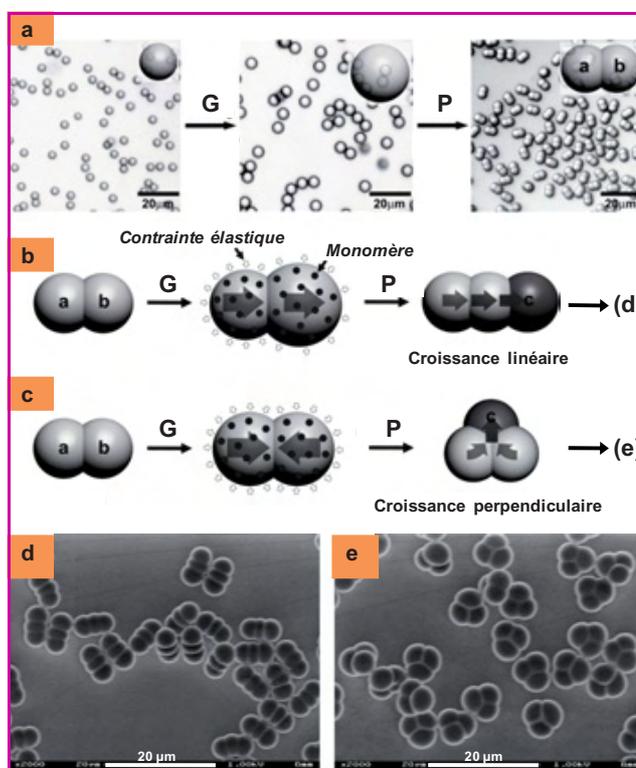


Figure 3 - Particules de polystyrène obtenues par polymérisation en émulsion ensemencée.

Le schéma décrit les étapes de gonflement (G), à 25 °C pendant plus de 10 h, et de polymérisation (P), à 70 °C pendant 8 h. Dans la situation b), le taux de réticulation du nodule a est supérieur à celui du nodule b. Dans la situation c), les taux de réticulation des nodules a et b sont identiques. d) et e) : Clichés de microscopie électronique des particules obtenues.

Adaptée de [8] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

procédé classique d'hydrolyse/polycondensation du tétraéthoxysilane en milieu alcalin (figure 4). Pour que la dispersion soit stable et que par conséquent la couche de silice soit homogène, les germes sont généralement enrobés de poly(vinylpyrrolidone). Dans certains cas, la silice partiellement poreuse permet de dissoudre sélectivement le germe et d'obtenir des particules anisotropes creuses.

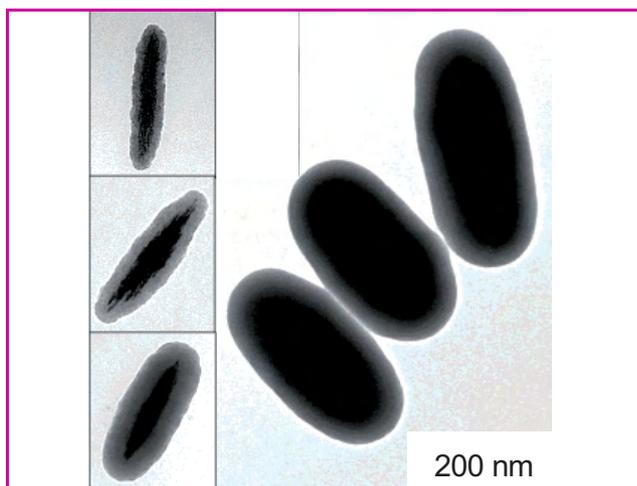


Figure 4 - Évolution de la morphologie des particules de silice au fur et à mesure de leur croissance autour d'aiguilles d'hématite. Reproduite de [10] avec permission. © 2009 American Chemical Society.

Photolithographie

La technique consiste à « découper » des particules de formes diverses dans l'épaisseur d'une résine photosensible préalablement déposée par enduction centrifuge (figure 5) [11]. Les principaux inconvénients de cette voie sont le rendement sans doute faible (bien que les auteurs parlent de la production simultanée de milliards de particules) et l'impossibilité d'atteindre par cette voie des objets de taille nanométrique liée à la technique elle-même.

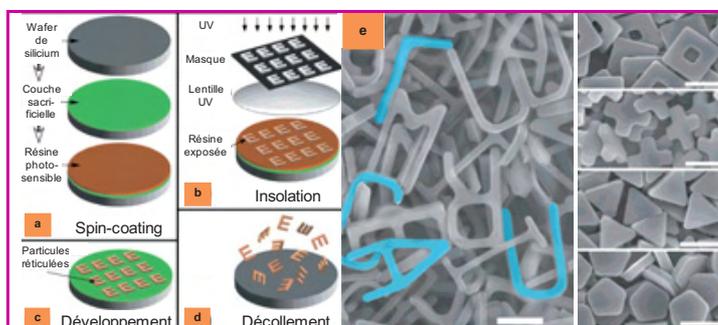


Figure 5 - Production de particules par photolithographie. Le décollage final des particules s'opère par dissolution de la couche sacrificielle (barre d'échelle : 3 µm).

Adaptée de [11] avec permission. © 2009 American Chemical Society.

Contrôle cinétique de la croissance

Cette voie s'adresse aux particules cristallisées et consiste à diriger leur croissance selon des directions privilégiées grâce à des agents « complexants » capables de bloquer la croissance selon les autres directions [12]. Ces agents sont des tensioactifs ioniques (ex : acides alkylphosphoniques) ou des macromolécules (ex : poly(vinylpyrrolidone)) éventuellement associées à des sels. De nombreux auteurs ont ainsi décrit la synthèse de colloïdes de formes non sphériques tels que des cubes, des prismes, des polygones, etc. [13]. La figure 6 illustre quelques résultats récents avec l'élaboration de nanoparticules de CdSe obtenues par co-précipitation [14]. La concentration des précurseurs joue

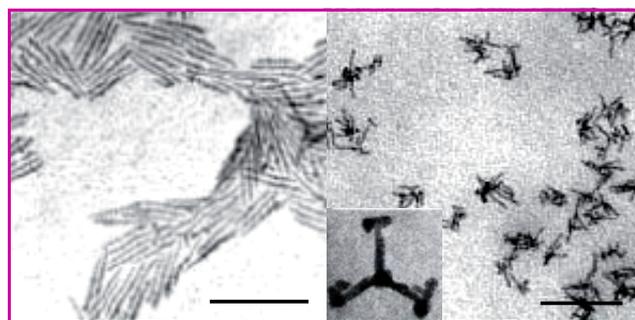


Figure 6 - Clichés MET traduisant l'influence de la concentration en cadmium et sélénium sur la formation de nanoparticules de CdSe (barre d'échelle : 100 nm).

Partiellement reproduite de [14] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA et © 2009 American Chemical Society.

un rôle important dans la détermination et l'évolution des morphologies observées. Ainsi, une augmentation progressive de ces concentrations permet d'obtenir des structures ovoïdes, puis allongées, et enfin des structures multi-branchées telles que des tétrapodes.

Récemment, des polyèdres d'argent ont été obtenus par réduction d'un sel d'argent (AgNO_3) par l'éthylène glycol en présence de poly(vinylpyrrolidone) [15-16]. Les étapes de nucléation et de croissance sont particulièrement contrôlées par les conditions expérimentales telles que la force ionique, le pH ou la salinité du milieu réactionnel (figure 7).

L'ensemble de ces exemples permet d'illustrer la diversité des matériaux en termes de composition chimique et de morphologie décrits dans la littérature. Malheureusement, ce type d'approches engendre trop souvent la production de nombreuses particules parasites de tailles et de formes variées, ce qui nécessite de nombreuses étapes de purification, limitant leur exploitation au stade industriel. C'est pourquoi d'autres approches exploitant une matrice ou un masque sacrificiel ont été abordées.

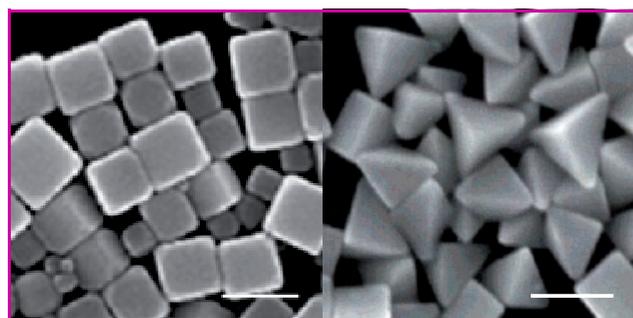


Figure 7 - Polyèdres d'argent obtenus par réduction d' AgNO_3 selon des conditions de synthèse différentes (barre d'échelle : 200 nm).

Reproduite de [15] et [16] avec permission. © 2009 American Chemical Society.

Utilisation de gabarits

Cette méthode consiste à conférer une forme aux particules via l'utilisation d'un moule, au sein ou autour duquel elles vont croître. Un premier exemple exploite les interstices réguliers formés par une monocouche ou une multicouche de sphères qui constitue un masque sacrificiel. Ainsi, le dépôt d'un métal ou d'un oxyde par évaporation,

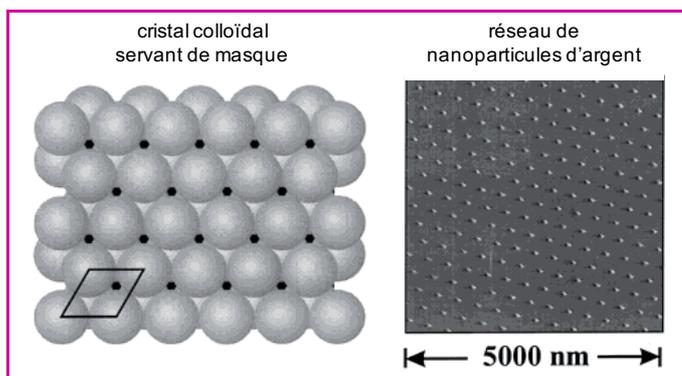


Figure 8 - Principe d'élaboration et image AFM d'un réseau de nanoparticules d'argent obtenu par évaporation à travers une bicouche de sphères.

Reproduite de [17] avec permission. © 2009 American Chemical Society.

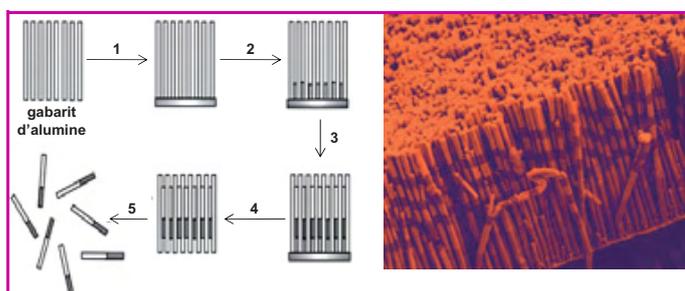


Figure 9 - Principe de l'électrodépôt de nanofils multisegmentés : (1) évaporation de l'électrode sous la forme d'une couche mince, (2) dépôt d'une couche métallique sacrificielle, (3) dépôts successifs des différents matériaux, (4) élimination de l'électrode et de la couche de métal, (5) dissolution du gabarit. À droite : image MEB colorisée typique de nanofils obtenus selon cette voie.

Adaptée de [18] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

puis la destruction des sphères, engendrent la formation d'entités de forme pyramidale (figure 8) [17].

Dans un second exemple, des structures filiformes multi-segmentées ont pu être obtenues en exploitant le confinement de la croissance particulière au sein d'une structure poreuse. Ainsi, l'électrodépôt au sein d'un substrat nanoporeux (classiquement une membrane commerciale d'alumine) imprégné d'une solution de précurseurs engendre la formation d'objets filaires (figure 9) [18]. Cette technique s'applique aux métaux, aux semi-conducteurs inorganiques ou encore aux polymères conducteurs.

Dans les deux cas précédents, le gabarit employé est rigide. De nombreux travaux ont également utilisé des gabarits « mous », comme des phases de tensioactifs ou de co-polymères par exemple. Il a ainsi été démontré qu'il est possible de contrôler la morphologie de particules de cuivre et que celle-ci est corrélée à la géométrie de la mésophase au sein de laquelle les objets sont générés [19].

Conclusion

D'intenses efforts de recherche réalisés pendant la dernière décennie ont permis le développement d'une

multitude de nouvelles stratégies de synthèse de colloïdes de forme et fonctionnalité contrôlées.

Les champs d'applications de ces colloïdes sont très vastes, mais nécessitent pour la plupart la mise au point de stratégies fiables et reproductibles indispensables pour une production à grande échelle.

Références

- [1] Mokrushin S.G., *Nature*, **1962**, 195, p. 861.
- [2] Stöber W., Fink A., Bohn E., *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, p. 62.
- [3] Imhof A., van Blaaderen A., Maret G., Mellema J., Dhont J.K.G., *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, p. 2170.
- [4] Velikov K.P., van Dillen T., Polman A., van Blaaderen A., *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, p. 838.
- [5] Champion J.A., Katare Y.K., Mitragotri S., *PNAS*, **2007**, 104, p. 11901.
- [6] Alargova R.G., Bhatt K.H., Paunov V.N., Velev O.D., *Adv. Mater.*, **2004**, 16, p. 1653.
- [7] Okubo M., Kanai K., Matsumoto T., *Colloid Polym. Sci.*, **1987**, 265, p. 876.
- [8] Kim J.W., Larsen R.J., Weitz D.A., *Adv. Mater.*, **2007**, 19, p. 2005.
- [9] van Dillen T., Polman A., van Kats C.M., van Blaaderen A., *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, p. 4315.
- [10] Sacanna S., Rossi L., Kuipers B.W.M., Philipse A.P., *Langmuir*, **2006**, 22, p. 1822.
- [11] Hernandez C.J., Mason T.G., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, p. 4477.
- [12] Grzelczak M., Perez-Juste J., Mulvaney P., Liz-Marzan L.M., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, p. 1783.
- [13] Wang L., Sondi I., Matijević E., *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, 218, p. 545.
- [14] a) Manna L., Scher E.C., Alivisatos A.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, p. 12700 ; b) Peng X., *Adv. Mater.*, **2003**, 15, p. 459.
- [15] Wiley B., Sun Y., Xia Y., *Langmuir*, **2005**, 21, p. 8077.
- [16] Wiley B.J., Xiong Y., Li Z.Y., Li Y., Xia Y., *Nano Lett.*, **2006**, 6, p. 765.
- [17] Haynes C.L., van Duyne R.P., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, p. 5599.
- [18] Hurst S.J., Payne E.K., Qin L., Mirkin C.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 2672.
- [19] Tanori J., Pileni M.P., *Langmuir*, **1997**, 13, p. 639.



E. Duguet



A. Perro



S. Ravaine

Étienne Duguet

est professeur à l'Université Bordeaux 1 et chercheur à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)*.

Adeline Perro

est actuellement stagiaire post-doctoral à l'Université Bordeaux 1 dans le laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO).

Serge Ravaine

est professeur à l'Université Bordeaux 1 et chercheur au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP)**.

* CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.

Courriel : duguet@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

** CNRS, Université de Bordeaux, CRPP, avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac.

Courriel : ravaine@crpp-bordeaux.cnrs.fr

Retour saisonnier, *L'Actualité Chimique* se penche sur les travaux des récents médaillés de bronze du CNRS – une tradition qui nous conduit au cœur de la chimie à l'étude dans les laboratoires. L'or est un métal inaltérable, dit-on. Valérie Caps, de l'IRCELYON, a cependant osé en regarder à nouveau la réactivité, mais sous la forme de particules nanométriques susceptibles de différer du conditionnement habituel. Elle montre que dans ces conditions, il peut être un catalyseur actif et que son champ d'action, les réactions à « basses températures » répond bien à la recherche actuelle de la sélectivité. La chimie du solide poursuit activement la conquête du champ des « matériaux hybrides », une voie qui peut déboucher sur des dispositifs nouveaux. Guillaume Rogez et ses collaborateurs, de l'Institut des Matériaux de Strasbourg, en ont étudié la synthèse à partir d'hydroxydes lamellaires. La versatilité de ces systèmes qui permet l'insertion-greffage de molécules actives entre les couches, offre de beaux exemples de couplages entre objets chimiques différents – une étape décisive qui se poursuit par des efforts de mise en forme permettant la démonstration des propriétés nouvelles. Nathan McClenaghan, de l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux, enserme ses molécules (électro- ou photo-)actives dans des zéolithes pour mieux contrôler les interactions. La mise en évidence de propriétés d'électroluminescence originales montre le bien fondé de ses recherches. Voilà donc dans les pages qui suivent un aperçu des jeunes talents du CNRS. Nous vous ferons découvrir très bientôt les travaux des autres médaillés de bronze 2008.

Les nanoparticules d'or en catalyse d'oxydation

Valérie Caps

Résumé

Quand ses dimensions sont réduites à quelques nanomètres, l'or possède des propriétés inégalées en catalyse d'oxydation. En réalisant les oxydations sélectives d'hydrocarbures à basse température (typiquement en dessous de 100 °C), les nanoparticules d'or permettent d'atteindre des sélectivités élevées aux mêmes taux de conversion que ceux habituellement obtenus à plus haute température. Ceci est attribué aux modes d'activation de l'oxygène moléculaire sur l'or. En effet, contrairement au platine, l'or ne chimisorbe pas l'oxygène à sa température d'opération. En revanche, il semble catalyser la formation d'espèces réduites et actives de dioxygène en présence d'un réducteur (hydrogène ou hydrocarbure) et la décomposition d'hydroperoxydes organiques. Il permet ainsi d'utiliser un alcane comme promoteur de l'époxydation d'un alcène. En phase liquide, ceci se traduit par un mécanisme radicalaire ultra-sélectif, initié et maîtrisé par les particules d'or, qui utilise l'oxygène de l'air à pression atmosphérique comme oxydant et qui peut être généralisé à d'autres types d'oxydations. Cette activité unique à basse température, qui peut être optimisée pour chaque réaction par un contrôle rigoureux de la chimie de surface du matériau, fait de l'or un catalyseur de choix pour revisiter les transformations oxydantes de la pétrochimie de manière éco-efficace.

Mots-clés

Or, nanoparticules, oxygène moléculaire, radicaux, sélectivité.

Abstract

When gold dimensions are reduced to a few nanometers, gold exhibits unique properties in oxidation catalysis. By performing selective oxidations of hydrocarbons at low temperature (typically below 100°C), gold nanoparticles achieve high selectivities at levels of conversion usually obtained at higher temperature. This is attributed to the activation modes of molecular oxygen on gold. Indeed, unlike platinum, gold does not chemisorb oxygen at its operating temperature. On the other hand, it seems to catalyze the formation of reduced and active dioxygen species in the presence of a reductant (hydrogen or hydrocarbon) and the decomposition of organic hydroperoxides. It thus allows using an alkane as a promoter of the epoxidation of an alkene. In the liquid phase, this translates into an ultra-selective radical mechanism, initiated and controlled by gold particles, which uses oxygen from the air at atmospheric pressure as oxidant and which can be generalized to other types of oxidations. This unique activity at low temperature, which can be optimized upon a thorough control of the surface chemistry of the material, makes gold a catalyst of choice to reconsider the oxidative transformations of petrochemicals in an eco-efficient way.

Keywords

Gold, nanoparticles, molecular oxygen, radicals, selectivity.

L'or est utilisé depuis des temps très anciens dans la bijouterie et l'ornementation. Son inaltérabilité en fait un métal précieux très prisé pour des créations conçues pour durer. À l'état massif ou sous la forme de feuille d'or de quelques micromètres d'épaisseur, l'or présente un aspect jaune luisant unique et éternel. Quand ses dimensions sont réduites en deçà du micromètre (10^{-6} m), il peut prendre toutes les couleurs de l'arc-en-ciel, selon sa taille, sa forme,

son interaction avec la matière, avec la lumière, grâce à ses propriétés optiques. Sa faible biotoxicité en fait un nano-outil idéal en médecine, notamment pour l'imagerie et la vectorisation de médicaments. Quand ses dimensions se réduisent à quelques nanomètres (10^{-9} m), c'est-à-dire quand les particules d'or ne sont composées que de quelques dizaines ou quelques centaines d'atomes, leurs propriétés optiques s'atténuent. Nues, elles apparaissent



sous la forme d'une poudre noire présentant peu d'intérêt décoratif mais possédant alors des propriétés catalytiques inégalées qui pourraient bien répondre à quelques-uns des plus grands défis de la chimie du XXI^e siècle.

Les origines de la catalyse par l'or

C'est en 1987 qu'un chercheur japonais, Masatake Haruta, publie les premières expériences mettant en évidence l'activité catalytique de l'or dans l'oxydation du monoxyde de carbone à température ambiante et inférieure [1]. Cette découverte a une double importance. D'une part, le CO peut être transformé en CO₂ à des températures inégalées jusqu'à présent par les autres catalyseurs de cette réaction (particules de platine supportées, oxydes de cuivre-zinc), ce qui permet d'envisager des applications directes dans les équipements de protection contre ce gaz nocif (masques incendie, etc.), mais également dans la purification de l'hydrogène alimentant les futures piles à combustible, où les traces de CO diminuent l'efficacité de la pile et doivent donc être éliminées à des températures compatibles avec le fonctionnement de la pile (< 120 °C). D'autre part, cette activité catalytique unique à basse température⁽¹⁾ laisse entrevoir un potentiel dans les transformations de la chimie fine qui utilisent des conditions dites « douces » de température afin d'éviter la dégradation thermique du réactif. Ainsi, en 1998, l'équipe de Michele Rossi publie des oxydations sélectives d'alcools en phase liquide (T < 90 °C) catalysées pour la première fois par des nanoparticules d'or [2].

Mais cette propriété unique d'oxydation à basse température laisse entrevoir un champ d'applications bien plus vaste. Masatake Haruta publie en 1998 le potentiel des nanoparticules d'or dans l'époxydation catalytique du propylène en phase gazeuse [3]. Ces transformations oxydantes d'hydrocarbures, qui permettent d'accéder à des molécules aisément valorisables par les procédés classiques de la chimie fine, pourraient en effet bénéficier grandement de l'utilisation de ces matériaux.

Les potentiels en catalyse d'oxydation sélective

Les molécules oxygénées sont indispensables à la synthèse de produits de consommation courante (polymères, plastiques, colles, peintures, médicaments...); elles sont incontournables dans la chimie de synthèse telle que nous la connaissons. Ces molécules dites « plates-formes » proviennent à l'heure actuelle de l'oxydation sélective de molécules issues du pétrole ; elles sont le premier stade de valorisation

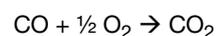
des ressources pétrolières non utilisées comme carburant. Elles peuvent provenir d'hydrocarbures légers (chaînes carbonées comportant moins de six atomes de carbone comme l'éthène, le propène, le butane...) qui sont des gaz dans les conditions normales de température et de pression ou d'hydrocarbures lourds qui sont liquides voire solides dans ces conditions. Pour augmenter l'efficacité de ces réactions et obtenir un maximum de produit valorisable, il faut à tout prix éviter l'oxydation totale de la molécule en CO₂, qui provient notamment de sa dégradation thermique à haute température. En diminuant la température d'oxydation, les nanoparticules d'or

permettent alors d'oxyder plus sélectivement les hydrocarbures légers en conservant les taux de conversions habituellement obtenus à plus haute température. Elles permettent également d'envisager d'oxyder sélectivement les hydrocarbures lourds en phase liquide, et donc de réduire la quantité de déchets formés. Ainsi, en diminuant les dépenses énergétiques liées à l'opération de la réaction et au traitement des déchets et en limitant l'impact environnemental de ces réactions [4], les nanoparticules d'or pourraient être une alternative éco-efficace aux procédés d'oxydation actuels de la pétrochimie et permettre d'inscrire ce secteur majeur de la chimie dans le développement durable.

Les conditions de la catalyse d'oxydation par l'or/ Les espèces oxydantes actives

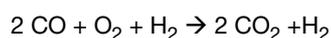
Une réaction ne pouvant aller plus vite que la plus lente de ses étapes, c'est l'étape la plus lente qui détermine la vitesse globale de réaction. Dans le cas des oxydations par l'or, il s'agit de l'activation de l'oxygène. En effet, l'oxygène moléculaire (O₂) dans son état fondamental est très peu réactif. De plus, même à l'état nanoparticulaire, l'or a peu d'affinité avec l'oxygène moléculaire et l'adsorption dissociative (chimisorption), qui est la voie catalytique par excellence d'activation de l'oxygène, n'a pas lieu (si ce n'est à plus haute température). Ainsi sur l'or, l'activation de l'oxygène à basse température repose sur la présence d'un oxyde dit « réductible » agissant en synergie avec la nanoparticule d'or ou sur la présence d'un réducteur tel que l'hydrogène [5].

La première voie d'activation, qui découle directement des travaux originaux de Haruta [1], n'est pas spécifique à l'or. Elle existe également sur les catalyseurs supportés au platine. En offrant des sites de chimisorption de l'oxygène alternatifs à ceux présents sur les particules de platine, le support réductible leur permet d'oxyder le CO à plus basse température, sans jamais atteindre cependant la température d'activité des nanoparticules d'or [6]. Mais elle est critique dans le cas de l'or : des nanoparticules d'or déposées sur un support non réductible sont très peu actives en oxydation du CO [7-8], même à plus haute température où elles sont moins actives que les particules de platine.

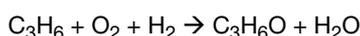


La deuxième voie d'activation semble en revanche unique à l'or. Elle a été mise en évidence lorsque l'oxydation

du CO a été réalisée dans des milieux riches en hydrogène, pour purifier ce futur carburant, vecteur d'énergie électrique. Dans ce cas, les nanoparticules d'or n'ont plus besoin d'un support réductible pour être actives [9]. Il semble qu'en présence d'hydrogène, l'oxydation du CO soit due à des espèces oxydantes plus actives que l'oxygène moléculaire, formées à partir de H₂ et O₂, qui réagissent avec CO dès les plus basses températures [10]. Sur le platine au contraire, la présence de l'hydrogène n'a pas d'effet visible sur l'oxydation du CO. Ainsi, même si ces espèces réduites d'oxygène étaient formées, elles ne permettent pas en tout cas d'abaisser la température d'activité du platine, ce qui suggère que l'or catalyse à la fois la formation de ces espèces et leur réaction avec CO. L'or catalyse d'ailleurs, à l'aide d'un support réductible, la réaction entre CO et une forme réduite d'oxygène bien moins active qu'est l'eau : c'est la réaction du gaz à l'eau (CO + H₂O → CO₂ + H₂), également utilisée dans la purification de l'hydrogène alimentant les piles à combustible [11]. Cependant, quand CO est oxydé en présence d'hydrogène, H₂ n'est pas consommé ; en fait, seule une toute petite quantité d'hydrogène est nécessaire (et suffisante) pour initier la réaction. C'est donc bien une forme partiellement réduite de l'oxygène, de type -OOH, qui est impliquée et non pas sa forme la plus réduite (H₂O) qui est moins active.



Cette deuxième voie d'activation semble également plus efficace que la première. En effet, l'époxydation du propylène sur l'or qui ne se fait pas en présence d'oxygène moléculaire seul, même lorsque les particules d'or sont associées à un oxyde réductible, démarre dès que l'hydrogène est introduit dans le mélange réactionnel [3]. Dans ce cas par contre, l'hydrogène est utilisé comme réducteur sacrificiel, puisqu'il est consommé dans la réaction pour former de l'eau, en accommodant le deuxième atome d'oxygène de l'espèce -OOH, le premier oxygène, l'atome d'oxygène actif, étant incorporé dans la molécule de propylène pour former l'époxyde de propylène.

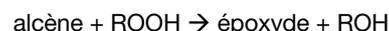


Ces deux voies d'activation (par un oxyde réductible ou par un réducteur) sont critiques dès lors que la chimisorption de l'oxygène sur le métal est empêchée, que les sites d'adsorption soient inaccessibles, par exemple quand ils sont occupés par un autre réactif, ou inexistant, quand la température est trop basse pour qu'ils soient actifs. Mais, alors que la première paraît générique, la deuxième, qui passe par la formation d'espèces d'oxygène partiellement réduites et leur activation, semble unique à l'or. La présence du réducteur, sacrificiel ou non, ouvre sur l'or une voie d'activation de l'oxygène particulièrement efficace, alternative à la chimisorption, qui laisse présager un comportement spécial de l'or vis-à-vis d'autres espèces d'oxygène réduites et actives que sont les hydroperoxydes ROOH.

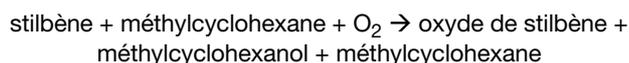
Les mécanismes d'oxydation par l'or d'hydrocarbures en phase liquide

Ces espèces sont couramment utilisées en association avec un catalyseur au titane pour réaliser les oxydations sélectives d'alcènes lourds en phase liquide [12]. Un atome d'oxygène de l'hydroperoxyde est inséré dans la double

liaison C=C de l'alcène par l'intermédiaire du site catalytique Ti. L'oxygène de l'époxyde provient exclusivement de l'hydroperoxyde, qui devient un alcool (ou de l'eau si R = H) ; il faut donc autant d'hydroperoxyde que d'alcène pour le convertir totalement.



Les nanoparticules d'or, elles, peuvent convertir en totalité certains alcènes, comme le stilbène, avec seulement 0,05 équivalent d'hydroperoxyde. Mais ceci n'est possible que dans certains solvants très spécifiques contenant au moins un carbone tertiaire, comme le méthylcyclohexane [13].



Il s'avère dans ce cas que l'oxygène de l'époxyde ne provient pas de l'hydroperoxyde de tertiobutyle (^tBuOOH), mais d'un radical oxygène formé à partir de l'oxygène de l'air et d'une espèce active du solvant [14]. Ces résultats mettent en évidence une autre propriété remarquable de l'or : la décomposition catalytique des hydroperoxydes à des températures inférieures à 100 °C. Ainsi, les nanoparticules d'or initient le mécanisme radicalaire présenté *figure 1* par décomposition catalytique de ^tBuOOH, générant des radicaux qui permettent d'activer la molécule de solvant au niveau de sa liaison la plus faible, la liaison C-H tertiaire (étape (1)). L'atome d'oxygène actif du radical peroxy formé est ensuite inséré dans la molécule de stilbène (étape (3)). L'espèce monooxygénée restante termine alors en méthylcyclohexanol, régénérant l'espèce active du solvant (étape (5)), dont une fraction joue donc le rôle de réducteur sacrificiel.

Mais alors que le stilbène est totalement converti, le méthylcyclohexanol continue d'être produit. Il apparaît que le radical peroxy issu du solvant peut réagir avec le méthylcyclohexane dans un mécanisme d'autoxydation, rendu possible à ces basses température et pression en oxygène (0,2 atm.) uniquement par la présence de l'or.

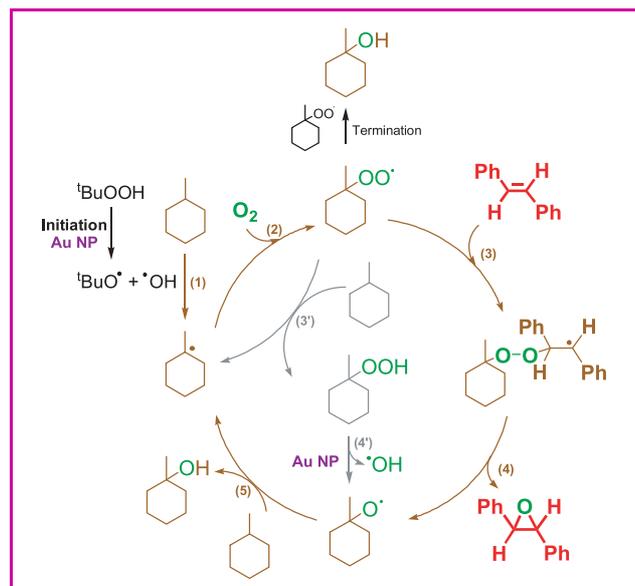


Figure 1 - Cycle d'époxydation de *trans*-stilbène dans le méthylcyclohexane sur les nanoparticules d'or ; en gris, autoxydation directe du méthylcyclohexane en méthylcyclohexan-1-ol catalysée par les nanoparticules d'or.

Si le catalyseur est retiré de la réaction, tout s'arrête, la production de l'alcool à partir du solvant aussi bien que la production de l'époxyde à partir de l'alcène. L'or ne fait donc pas qu'initier l'époxydation de l'alcène assistée par le solvant ; il l'entretient en catalysant au moins une des étapes de la propagation et/ou en inhibant la terminaison. Par opposition aux complexes solubles de cobalt utilisés habituellement pour initier ces réactions, la présence dans une réaction radicalaire d'un solide nanométrique introduit en effet une possibilité d'interactions, voire d'adsorption, entre les radicaux libres et la surface d'or, qui peut non seulement les empêcher de se recombiner mais également les faire réagir de façon privilégiée avec d'autres composantes de la réaction.

Appliqué à d'autres alcènes, ce mécanisme permet d'ailleurs d'orienter l'oxydation vers d'autres produits que ceux obtenus par le couple Ti/hydroperoxyde, comme les alcools et les cétones, avec des sélectivités à haute conversion particulièrement élevées pour un mécanisme impliquant des radicaux libres.

En contournant les règles d'interdiction de spin, qui interdisent à l'oxygène de l'air de réagir spontanément avec la matière organique (ce qui rend possible la vie sur Terre), les nanoparticules d'or permettent d'utiliser l'oxygène moléculaire de l'air à pression atmosphérique pour les oxydations sélectives d'hydrocarbures lourds (alcane tertiaires et alcènes) à basse température. Cet oxydant, respectueux de l'environnement, puisque c'est une composante naturelle de l'air, et peu coûteux, puisque disponible pour tous, est activé par l'intermédiaire de radicaux générés et maîtrisés par les particules d'or. Les particules d'or catalysent ainsi, non seulement l'hydroxylation douce d'alcane tertiaires, mais également la promotion des oxydations d'alcènes par les alcanes, en conférant à l'alcane un rôle de réducteur sacrificiel qui pourra s'avérer utile dans bien d'autres réactions.

La conception et l'élaboration de catalyseurs à l'or

Les découvertes relativement tardives de ces propriétés catalytiques sont attribuées à la difficulté de stabiliser des particules d'or de l'ordre de quelques nanomètres. Ceci est dû aux propriétés intrinsèques de l'or et notamment à son point de fusion, particulièrement bas pour un métal précieux (1 064 °C contre 1 769 °C pour le platine par exemple). Ce n'est pas tant dans la réaction basse température que les particules risquent de grossir et de perdre leurs dimensions catalytiques [6], mais lors du traitement thermique couramment utilisé dans la synthèse de catalyseurs solides pour réduire le sel métallique traditionnellement ancré à la surface du support oxyde en particules métalliques. C'est l'étape cruciale d'activation du catalyseur qui permet de passer d'un précurseur de catalyseur à un catalyseur actif. De plus, le chlore, présent dans le précurseur d'or le plus largement disponible et donc le plus utilisé (acide chloroaurique, HAuCl_4), favorise la mobilité des atomes d'or à la surface des oxydes et donc la croissance des particules. Dès lors, les diverses stratégies de synthèse reposent toutes sur l'élimination du chlore *avant* l'étape d'activation :

- soit par échange du ligand chlorure par OH^- en milieu basique (NaOH [6], urée [15]) avant/pendant le dépôt sur le support (dépôt-précipitation, TiO_2) ;
- soit par réduction de l'or lors du dépôt à la surface d'un support hybride réducteur (TiO_2 -citrate) [16] ;

- soit par lavage au NH_4OH après greffage sur le support (échange anionique direct, alumine) [17] ;
- soit par réduction chimique de l'or (NaBH_4) avant dépôt sur le support en présence d'un agent stabilisant (dépôt colloïdal, charbons et supports faiblement acides, comme TiO_2 , ZrO_2 , ZnO [8]) ou après dépôt [18] ;
- soit par utilisation d'un complexe organométallique d'or ne contenant pas de ligand chloré [19].

Ces méthodes génèrent des nanoparticules d'or de 1,5 à 8 nm, stables thermiquement jusqu'à 200-500 °C. Elles offrent des interactions métal/support différentes et parfois un contrôle total de la chimie de surface du catalyseur. Elles ont été considérées, en collaboration directe avec les groupes qui les ont mises au point originellement (spécialistes de la synthèse des matériaux), afin d'élaborer des catalyseurs adaptés aux contraintes de chacune des réactions étudiées. Ces matériaux optimisés ont permis, entre autres, de déterminer l'activité intrinsèque des particules d'or en oxydation du CO (avec ou sans H_2) et en oxydation d'alcènes/alcanes en phase liquide [19], d'optimiser la mouillabilité de la poudre catalytique dans le solvant apolaire de cette réaction [16]. Mais de façon plus générale, l'ensemble de ces travaux suggère que les traditionnels effets de taille et de support associés à la catalyse par l'or pourraient être ramenés à une problématique unique d'activation de l'oxygène.

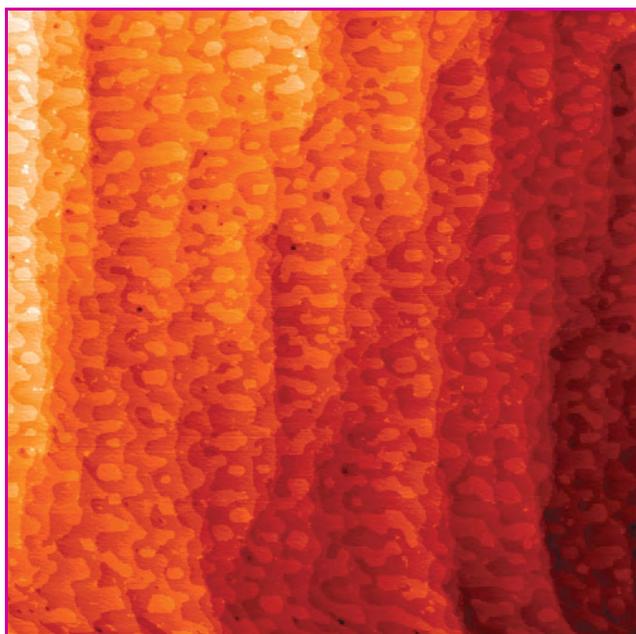
Perspectives

La réactivité particulière des nanoparticules d'or vis-à-vis de l'oxygène, de ses espèces réduites et des radicaux libres en fait un catalyseur de choix pour les oxydations sélectives d'hydrocarbures. Il est possible que l'or puisse surpasser un jour les sels de cobalt toxiques utilisés pour l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone (précurseurs du Nylon 6,6'), en permettant, grâce à un contrôle des intermédiaires réactionnels, d'effectuer la réaction à plus haute conversion sans perte de sélectivité. Et pourquoi pas un jour l'oxydation sélective d'alcane plus réfractaires, comme le méthane. Une réactivité nouvelle peut être attendue dans bien d'autres réactions d'oxydation et, en associant l'or à d'autres sites catalytiques, au-delà des réactions combinées alcanes/alcènes, de nombreuses réactions concertées et cascades deviennent envisageables [20].

Et cela sans compter les recherches sur la stabilisation de particules d'or sub-nanométriques, c'est-à-dire d'ensembles de moins de trente atomes, qui, si elles aboutissent, pourraient conduire à la découverte de propriétés encore insoupçonnées de l'or.

Conclusions

Au-delà des toujours mystérieux effets quantiques de taille, il semble que l'activité de l'or en catalyse hétérogène pour des réactions d'oxydation à basse température provienne paradoxalement de sa non-affinité avec l'oxygène. Quelle que soit sa taille, l'or ne s'oxyde pas. La spécificité des nanoparticules d'or (en catalyse d'oxydation) peut alors être décrite en fonction de ses différents modes d'activation de l'oxygène et de ses formes activées. Elle repose sur le fait que l'or semble pouvoir catalyser à la fois la formation d'espèces réduites d'oxygène hautement actives (à partir d'oxygène moléculaire et d'un réducteur sacrificiel ou non), leur décomposition en radicaux et la réaction de ces espèces avec des hydrocarbures. Ainsi, grâce à leur faible température d'activité



Monocristal d'or observé par microscopie à effet tunnel sous 500 torr de monoxyde de carbone. Image (977 nm x 977 nm). Z Range (échelle en hauteur d'une image de microscopie à champ proche) = 7 nm. Cette étude porte sur l'adsorption du monoxyde de carbone sur des surfaces d'or en vue de la compréhension du rôle intrinsèque de l'or dans la réaction d'oxydation catalytique du CO (IRCELYON).

© CNRS Photothèque/DERANLOT Cyrille.

et à la maîtrise des espèces actives, dès leur production et tout au long du cycle catalytique, probablement au travers d'interactions de surface, les nanoparticules d'or conduisent à des oxydations d'hydrocarbures particulièrement sélectives et maintiennent ces fortes sélectivités à haute conversion, rendant les transformations éco-efficaces. En particulier, grâce à leur activité catalytique dans la décomposition d'hydroperoxydes/formation de radicaux, les nanoparticules d'or permettent, en phase liquide, de réduire de 95 % l'utilisation des formes actives mais également hasardeuses de l'oxygène, en générant des formes actives d'oxygène *in situ*, c'est-à-dire directement dans le milieu réactionnel, à partir d'un des composants de la réaction qui joue le rôle de réducteur sacrificiel et de l'oxygène de l'air. Grâce à ces propriétés, qui permettent de repenser les transformations oxydantes d'hydrocarbures conduisant aux essentielles molécules plates-formes de façon plus responsable, il est possible que les nanoparticules d'or servent un jour à redorer le blason d'un secteur majeur et incontournable de l'industrie chimique qu'est la pétrochimie. D'une perspective plus fondamentale, ces études de comportements catalytiques à basse température en offrent quelques-unes des clefs, qui ouvrent la voie à des transformations dont seule la nature est capable aujourd'hui.

Remerciements

Je remercie les personnes qui m'ont fait confiance, celles qui ont cru à ce projet et celles qui l'ont reconnu, les étudiants qui y ont directement contribué et la « gold team » ircelyonnaise qui poursuit ces recherches pendant ma délocalisation en Arabie Saoudite. Je dédie cet article à Odile et Joseph.

Note et références

- (1) Le terme *basse température* fait référence à des températures de réaction inférieures à 100 °C, qui sont considérées comme basses par rapport aux températures d'opération de la catalyse métallique en général. Le terme *haute température* indique des températures de réaction supérieures à 100-200 °C.
- [1] Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N., Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C, *Chem. Lett.*, **1987**, p. 405.
- [2] Prati L., Rossi M., Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols, *J. Catal.*, **1998**, *176*, p. 552.
- [3] Hayashi T., Tanaka K., Haruta M., Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ catalysts in the presence of oxygen and hydrogen, *J. Catal.*, **1998**, *178*, p. 566.
- [4] Della Pina C., Falletta E., Prati L., Rossi M., Selective oxidation using gold, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, p. 2077.
- [5] Caps V., Arrii S., Morfin F., Bergeret G., Rousset J.-L., Structures and associated catalytic properties of well-defined nanoparticles produced by laser vaporization of alloy rods, *Faraday Discuss.*, **2008**, *138*, p. 241.
- [6] Haruta M., Gold as a novel catalyst in the 21st century: preparation, working mechanism and applications, *Gold Bull.*, **2004**, *37*, p. 27.
- [7] Arrii S., Morfin F., Renouprez A.J., Rousset J.-L., Oxidation of CO on gold supported catalysts prepared by laser vaporization: direct evidence of support contribution, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 1199.
- [8] Comotti M., Li W.-C., Spliethoff B., Schüth F., Support effect in high activity gold catalysts for CO oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 917.
- [9] Rossignol C., Arrii S., Morfin F., Piccolo L., Caps V., Rousset J.-L., Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H₂, *J. Catal.*, **2005**, *230*, p. 476.
- [10] Quinet E., Morfin F., Diehl F., Avenier P., Caps V., Rousset J.-L., Hydrogen effect on the preferential oxidation of carbon monoxide over alumina-supported gold nanoparticles, *Appl. Catal. B*, **2008**, *80*, p. 195; Quinet E., Piccolo L., Morfin F., Avenier P., Diehl F., Caps V., Rousset J.-L., On the mechanism of hydrogen-promoted gold-catalyzed CO oxidation, *J. Catal.*, **2009**, *268*, p. 384.
- [11] Burch R., Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, p. 5483.
- [12] Sheldon R.A., Dakka J., Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals, *Catal. Today*, **1994**, *19*, p. 215; Oldroyd R.D., Thomas J.M., Maschmeyer T., MacFaul P.A., Snelgrove D.W., Ingold K.U., Wayner D.D.M., The titanium(IV)-catalyzed epoxidation of alkenes by tert-alkyl hydroperoxides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, p. 2787.
- [13] Lignier P., Mangematin S., Morfin F., Rousset J.-L., Caps V., Solvent and oxidant effects on the Au/TiO₂-catalyzed aerobic epoxidation of stilbene, *Catal. Today*, **2008**, *138*, p. 50.
- [14] Lignier P., Morfin F., Mangematin S., Massin L., Rousset J.-L., Caps V., Stereoselective stilbene epoxidation over supported gold-based catalysts, *Chem. Commun.*, **2007**, p. 186; Lignier P., Morfin F., Piccolo L., Rousset J.-L., Caps V., Insight into the free radical chain mechanism of gold-catalyzed hydrocarbon oxidation reactions in the liquid phase, *Catal. Today*, **2007**, *122*, p. 284.
- [15] Zanella R., Giorgio S., Henry C.R., Louis C., Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, p. 7634.
- [16] Mendez V., Caps V., Daniele S., Design of hybrid titania nanocrystallites as support for gold catalysts, *Chem. Commun.*, **2009**, p. 3116.
- [17] Ivanova S., Petit C., Pitchon V., Application of heterogeneous gold catalysis with increased durability: oxidation of CO and hydrocarbons at low temperature, *Gold Bull.*, **2006**, *39*, p. 3.
- [18] Yang C.-M., Kalwei M., Schüth F., Chao K.-J., Gold nanoparticles in SBA-15 showing catalytic activity in CO oxidation, *Appl. Catal. A*, **2003**, *254*, p. 289.
- [19] Gajan D., Guillois K., Delichère P., Basset J.-M., Candy J.-P., Caps V., Copéret C., Lesage A., Emsley L., Gold nanoparticles supported on passivated silica: access to an efficient aerobic epoxidation catalyst and the intrinsic oxidation activity of gold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 14667.
- [20] Corma A., Garcia H., Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, p. 2096.



© CNRS-DR7, S. Buthion.

Valérie Caps

est chargée de recherche à l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon*. Actuellement, elle est détachée au KAUST Catalysis Center (Arabie Saoudite).

En 2008, son travail a été récompensé par la **Médaille de bronze du CNRS**.

* IRCELYON, UMR CNRS 5256/Université de Lyon, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

Courriel : valerie.caps@ircelyon.univ-lyon1.fr

** KAUST Catalysis Center (KCC), 4700 King

Abdullah University of Science and Technology, Thuwal 23955 – 6900,

Kingdom of Saudi Arabia.

Courriel : valerie.caps@kaust.edu.sa

Communication intramoléculaire photocontrôlée

Nathan D. McClenaghan

Résumé

Tout comme leurs analogues biologiques structurellement plus complexes, les molécules et nanodispositifs synthétiques peuvent faire appel à des processus élémentaires photoinduits tels que le transfert d'énergie électronique ou le transfert d'électron pour déclencher une opération ou une modification du système. Le contrôle de ces processus est donc crucial pour développer les futurs nanodispositifs moléculaires. Quelques exemples sont décrits dans cet article, concernant notamment les propriétés luminescentes de systèmes structurellement simples impliquant une communication intramoléculaire. Une stratégie pour gérer l'énergie consécutive à l'absorption lumineuse y est explicitée ; elle fait intervenir une modulation des propriétés de l'état excité de systèmes multicomposants *via* un transfert d'énergie intramoléculaire sous contrôle énergétique et cinétique. Ce processus, qui peut être piloté de façon prédéterminée, est un outil de choix pour la conception de composants moléculaires artificiels photo- et électroactifs dotés de propriétés souhaitées.

Mots-clés

Nanomachines, chimie supramoléculaire, photochimie, photophysique.

Abstract

Photocontrolled intramolecular communication

Synthetic molecules and nanodevices, like their more elaborate biological counterparts, can utilize elementary light-induced processes such as electronic energy transfer and photoinduced electron transfer to effect change in the system. Understanding and harnessing these processes is central to the development of future molecule-based nanodevices. This paper shows some manifestations of photoinduced change, notably in terms of luminescence properties as a result of intramolecular communication in some of the most structurally simple examples. In particular, a strategy to manage energy following light absorption and modulate excited-state properties including luminescence lifetimes of multicomponent photoactive systems is presented as a result of intermolecular energy shuttling under kinetic and energetic control. This process can be instilled in a predetermined fashion in many cases, giving a new tool in the design of artificial photo- and electroactive molecular components with made-to-order properties.

Keywords

Nanodevices, supramolecular chemistry, photochemistry, photophysics.

L'idée de concevoir de minuscules machines et autres dispositifs moléculaires n'est pas nouvelle. En effet, dès 1959, le physicien Richard Feynman y avait fait allusion dans son allocution intitulée « There's plenty of room at the bottom » lors de la réunion de la Société de physique américaine [1]. De nos jours, les chimistes sont outillés pour relever le défi que représentent la construction et l'étude des nano-objets grâce à l'amélioration des méthodologies de synthèse, de l'imagerie à l'échelle microscopique, des avancées en spectroscopies et aux progrès théoriques concernant l'étude des processus intra-/intermoléculaires ultrarapides, tels que le transfert d'énergie ou d'électron suite notamment aux travaux de Förster et de Marcus [2-3]. Ces processus ultrarapides régissent, parmi d'autres, les fonctions moléculaires et il est clair qu'un meilleur contrôle élargirait la gamme d'applications et l'efficacité des dispositifs moléculaires.

Dans ce domaine de recherche en plein essor, quelques exemples récents de nanodispositifs photoactifs sont représentés dans la *figure 1* [4]. Le mouvement brownien linéaire de la boucle imposé par la structure moléculaire du rotaxane a permis, sous irradiation lumineuse, la réalisation d'un travail mécanique avec transport d'une masse, ici une goutte de liquide [5]. Un prototype de moteur moléculaire photoguidé unidirectionnellement est schématisé *figure 1b*

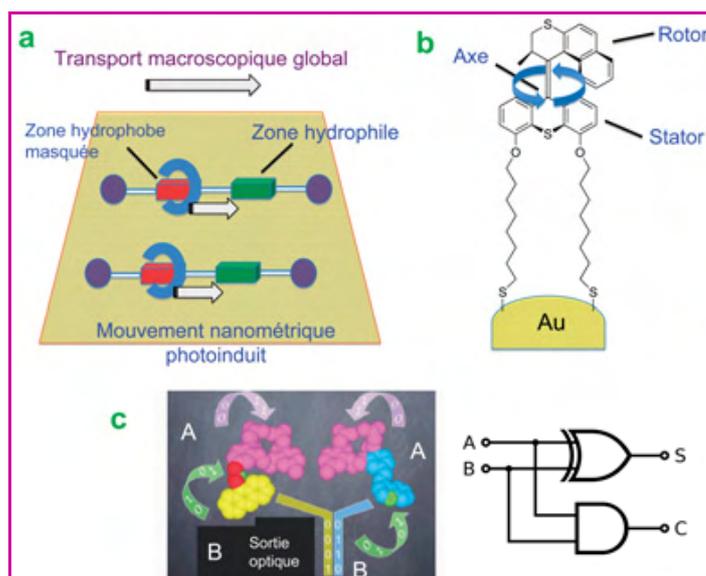


Figure 1 - Quelques nanodispositifs et machines artificiels photoactifs : a) machines moléculaires liées à une surface pour un transport photomodulé [5] ; b) un moteur moléculaire prototype [6] ; c) portes logiques moléculaires photoioniques : entrées ioniques (A+B), sorties optiques (S+C) avec représentation du circuit logique correspondant [8].

[6]. Les moteurs moléculaires sont très répandus dans la nature, l'ATP-synthase étant sans doute le plus connu, son fonctionnement reposant sur le mouvement d'ions transmembranaires. Les flux d'ions sont également employés comme entrées pour des portes logiques moléculaires nanométriques permettant le traitement de l'information à une petite échelle dans des milieux biotiques et abiotiques avec une sortie optique (figure 1c) [7]. La combinaison de systèmes *lumière-entrante*, *ion-sortant*, qui correspondent à la photo-éjection d'ions (voir comme exemples les travaux de Valeur, Martin et Shinkai [8-9]), avec des systèmes *ion-entrant*, *lumière-sortante*, peut être une stratégie de base pour effectuer une communication intermoléculaire bio-inspirée [10]. Des systèmes biocompatibles, non décrits ici, sont actuellement en développement [11].

Il est difficile de prévoir quels seront les rôles précis et l'impact de ces nanodispositifs et mouvements moléculaires associés qui pourraient être contrôlés dans le futur, mais la nature montre leur importance en photosynthèse, pour le stockage de l'énergie, la contraction musculaire, la communication cellulaire et le fonctionnement des canaux ioniques. Plusieurs de ces systèmes sont actuellement irréalisables du point de vue synthétique. Par contre, dans le court terme, les photochimistes peuvent tirer profit de photoprocessus maîtrisables pour développer des cellules solaires, des senseurs optiques, ceux-ci pouvant être d'ailleurs un socle pour la conception des dispositifs photoactifs futurs. En effet, optimiser l'absorption de la lumière, et par la suite le transfert d'énergie, est central au développement de dispositifs photosynthétiques et d'assemblages supramoléculaires, la grande efficacité de ces processus photophysiques caractérisant les assemblages photosynthétiques naturels [12-14].

Alors que les systèmes photosynthétiques naturels font appel à un transfert d'énergie unidirectionnel impliquant des antennes récolteuses de lumière et des systèmes responsables de la séparation de charges, le transfert d'énergie électronique réversible entre différents chromophores d'un système synthétique dépend d'un ensemble de paramètres spécifiques qui le caractérisent au regard des chromophores le constituant. Ces paramètres doivent donc être pris en compte pour la conception de systèmes moléculaires et de nanodispositifs à fonctions recherchées [15-17]. Si les rendements quantiques de luminescence et des longueurs d'onde d'émission sont des facteurs importants, les durées de vie de luminescence sont un paramètre clef des composants. Ainsi des durées de vies longues peuvent être avantageuses et permettre une utilisation dans un plus large domaine, comme c'est le cas avec des complexes de métaux de transition impliquant des processus biomoléculaires [18]. Par exemple, le signal optique des sondes ayant une longue durée de luminescence peut être mesuré après un premier déclin rapide de la fluorescence résiduelle du milieu, et peut donc être utilisé directement comme senseur à oxygène, ou après couplage à un récepteur approprié. La modification des propriétés d'un photosensibilisateur pour la séparation de charge dans des architectures/systèmes spécifiques est une autre approche (*vide infra*).

Transfert d'énergie réversible

La compatibilité entre les énergies des états excités et la cinétique des processus (radiatifs et non radiatifs) est indispensable pour avoir un transfert d'énergie réversible

entre chromophores. Elle peut être établie de façon prédéterminée comme expliqué ci-après en combinant des sous-unités moléculaires de type métal-polypyridine avec un chromophore organique approprié. Ces systèmes permettent [19-25] :

- d'accorder les énergies des états excités et donc la couleur d'émission en modulant la structure du ligand ;
- de faciliter les combinaisons de chromophores et donc de disposer d'importantes différences dans les constantes cinétiques associées aux composants organiques/inorganiques ;
- de bénéficier de la longévité des états triplets ;
- de disposer de signatures spectroscopiques spécifiques permettant la caractérisation des processus étudiés ;
- et enfin d'utiliser les propriétés uniques (redox, luminescence) des complexes qui pourront, dans certains cas, être encore optimisées en fonction des utilisations visées.

Conditions thermodynamiques

Pour qu'un transfert d'énergie réversible interchromophorique (par ex. entre deux chromophores A et B) s'établisse à la place d'un transfert d'énergie unidirectionnel, il est nécessaire que les états excités les plus bas en énergie des chromophores concernés soient proches et thermiquement accessibles. Pour un transfert efficace à température ambiante, la différence d'énergie ne doit pas dépasser quelques kcal.mol⁻¹, comme représenté dans la figure 2a. Lorsque la différence énergétique augmente, la vitesse de retour diminue jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus en compétition avec d'autres processus, comme c'est le cas général pour les systèmes bichromophoriques où le transfert d'énergie unidirectionnel est prédominant. Si dans ces systèmes multicomposants, la différence d'énergie entre ces états est suffisamment faible et les processus de transfert suffisamment élevés (*vis-à-vis* d'autres processus de désexcitation), le rendement quantique (efficacité) de luminescence sera comparable à celui du composé parent (qui absorbe la lumière). Il est important que cette condition énergétique soit satisfaite dans les nouveaux systèmes, ce par une combinaison judicieuse des chromophores d'énergie connue ou facilement mesurable (comme par exemple par la luminescence à basse température). De subtils changements apportés au milieu environnant peuvent aussi modifier la différence

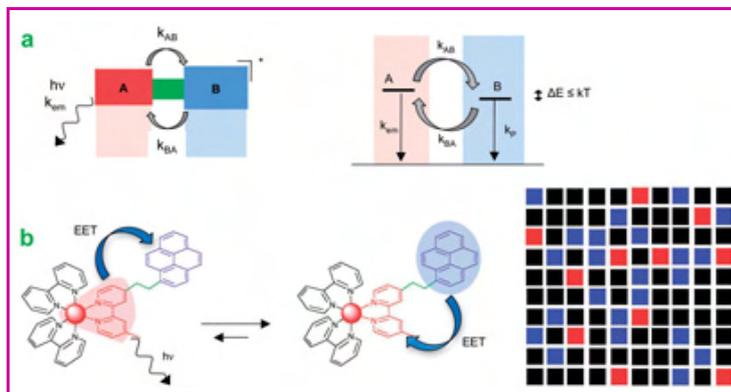


Figure 2 - a) Représentation schématique d'un transfert d'énergie réversible entre chromophores dans une molécule de type « chromophore A-chromophore B ». b) Distribution d'énergie dans une population de cent molécules de [Ru(bpy)₂]²⁺ (1 : bpy-pyrène, 3 000 ns après excitation avec la lumière visible). Noir : état fondamental/molécule désexcitée ; rouge : énergie localisée sur une unité inorganique (³MLCT peuplé, chromophore A) ; bleu : énergie localisée sur un auxiliaire organique (³π-π* peuplé, chromophore B).

énergétique entre les chromophores A et B, entraînant des effets significatifs sur la luminescence, et donc permettre des applications en imagerie [25].

Considérations cinétiques

Les paramètres cinétiques qui décrivent la mise en place d'un processus de transfert d'énergie réversible (*figure 2a*) sont donnés par l'équation (1). Comme k_{AB} et k_{BA} traduisent le transfert d'énergie dans les deux directions et correspondent aux processus les plus rapides, une navette énergétique interchromophorique peut s'établir et permettre un équilibre dynamique à l'état excité. Les cinétiques associées à l'émission (MLCT luminescence et organique chromophore phosphorescence) sont respectivement décrites par k_{em} et k_p :

$$k_{AB}, k_{BA} > k_{em} \gg k_p \quad (1)$$

Si toute l'énergie est transférée vers l'unité inorganique et émise exclusivement par cette dernière, quel est alors le devenir des propriétés du système excité ? En premier lieu, on observe une augmentation significative de la durée de vie de luminescence (τ_{obs}). La vitesse du déclin de luminescence ($1/\tau_{obs}$) dépend de la distribution de l'énergie entre les deux chromophores et de leurs propriétés intrinsèques. Optimiser cette distribution vers le chromophore non émissif (B) est une opération clef. L'introduction d'un facteur de dégénérescence permet aussi de jouer sur cette distribution en intégrant plusieurs chromophores B auxiliaires. Ces derniers agissent comme éléments de stockage transitoires en renforçant la probabilité que l'énergie réside sur la partie organique ; il s'ensuit une augmentation de la constante fractionnelle K_{eq} de la population des molécules bichromophoriques ayant une énergie d'excitation localisée sur le chromophore B par rapport au chromophore A. Cette tendance est valable pour tous les multichromophores connus montrant un transfert d'énergie réversible et donnant des systèmes luminescents performants [19-25]. K_{eq} est principalement régie par les vitesses relatives des transferts d'énergie aller (aval, k_{AB}) et retour (amont, k_{BA}), sa valeur étant équivalente au rapport de la première sur la seconde. Les vitesses relatives dépendent de l'écart énergétique ΔE entre les plus bas états excités (voir *figure 2*), ΔE pouvant être estimé par un traitement de type Arrhenius. Le résultat global de l'équilibration des états excités est illustré par la *figure 2b*, qui implique une population de cent espèces bichromophoriques $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{1}]^{2+}$. La durée de vie de luminescence de la molécule simple est de 2 700 ns (presque quatre fois plus élevée que pour le chromophore parent A). Une image de la population enregistrée 3 000 ns après excitation indique qu'une grande partie de l'énergie n'a pas été dissipée et qu'elle est répartie entre le chromophore A (rouge) et le chromophore B (bleu), ce phénomène peut être d'importance pour des utilisations potentielles en sensibilisation (*vide infra*).

Systèmes hétérogènes : photopompage d'électrons

Dans certains cas, les dispositifs de détection doivent fonctionner dans des milieux anisotropes. C'est le cas des peintures sensibles à la pression de l'air et de certains polymères où des processus de transfert d'énergie réversibles se sont avérés de bons paramètres de mesure. La dyade $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{1}]^{2+}$ nichée dans des solides nanostructurés – MCM-41 ou un analogue moins polaire

PMO (silice mésoporeuse périodique) – est le siège d'un transfert d'énergie électronique intramoléculaire réversible, sensible à de fines perturbations des états excités de l'hôte. Les différentes réponses à l'oxygène correspondent à toute une variété de diffusions du gaz dans les canaux nanométriques des matériaux (les pores mesurant entre 1 et 10 nm) [26].

À l'instar des dispositifs de conversion de l'énergie solaire, il a été montré que cette dyade ruthénium-pyrène permet, dans un système hétérogène, un transfert d'électron photoinduit vers un accepteur comme le méthylviologène pour conduire à une séparation de charge. La formation du couple redox équivalent dans une cage de solvant est représentée par les équations (2) et (3) [27] :



La séparation de charge, mise en évidence par le rendement du méthylviologène monoréduit, dépend autant de l'effet spécifique du solvant que de la nature de l'état excité du bichromophore donneur, transfert de charge métal vers ligand ou triplet aromatique (dû à un couplage spin-orbite différent dans la paire géminée).

Dans le système rudimentaire et hétérogène de séparation de charges représenté dans la *figure 3*, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{1}]^{2+}$ est absorbé sur de la zéolite Y [26]. Le pompage d'électrons photosensibilisés a été réalisé sous irradiation visible, du solide anionique vers le méthylviologène, *via* le relais d'un complexe métallique. Le processus s'est avéré être beaucoup plus efficace en présence de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{1}]^{2+}$ que de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, générant un rendement en séparation de charges trois fois plus élevé grâce à l'intervention d'un transfert d'énergie réversible. Il convient de souligner que les applications potentielles de ces processus redox couplés à un transfert d'énergie réversible (dans des dispositifs électroluminescents ainsi que des processus de séparation de charge) peuvent se limiter à des cas spécifiques, comme par exemple les processus contrôlés par la diffusion ou les multicomposants et/ou systèmes multi-électroniques. L'évaluation des retombées de ces processus couplés nécessite encore de nombreux travaux.

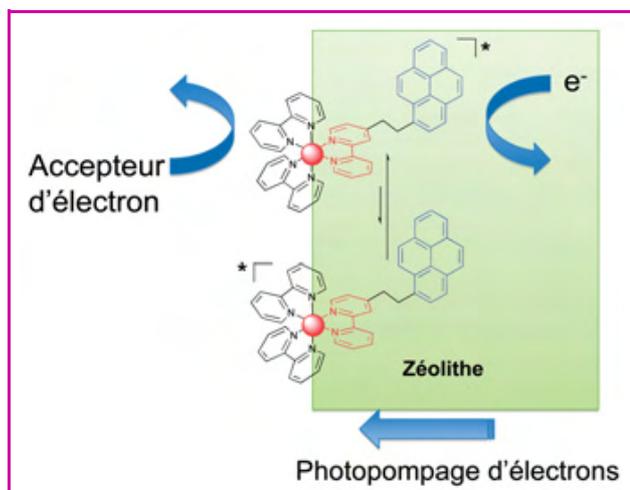


Figure 3 - Photopompage d'électrons d'un complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{1}]^{2+}$ sur zéolite vers un accepteur d'électrons encombré (méthylviologène) en solution ; la compensation de charge est assurée par un mouvement concerté d'ions sodium.

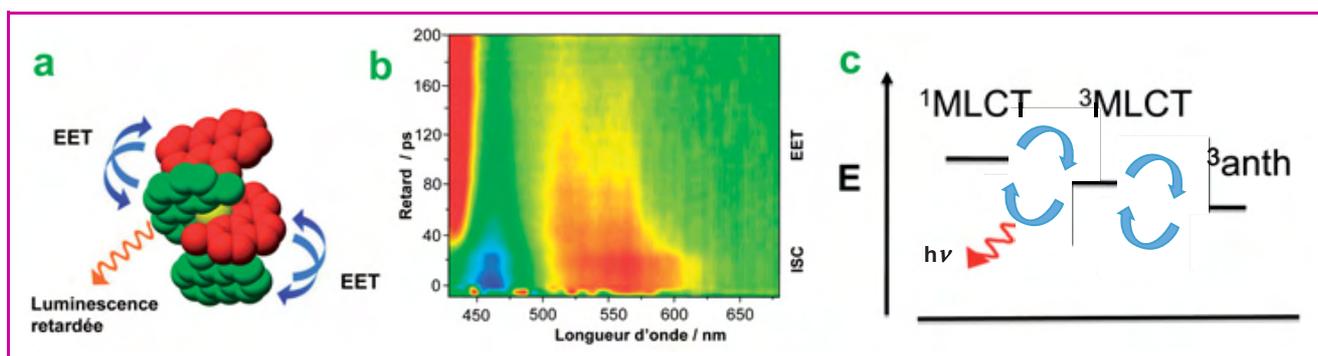


Figure 4 - a) Transfert d'énergie réversible dans une molécule bichromophorique, $[\text{Cu}(\mathbf{2})_2]^+$, comprenant des sous-unités à trois états excités énergétiquement proches. b) Évolution spectrale vers l'équilibre au sein de la molécule excitée montrant le croisement intersystème (ISC) et le transfert d'énergie (EET) dans le complexe Cu^+ /phénanthroline/anthracène, (excitation pompe-sonde, $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$). c) Diagramme Jablonski-Perrin correspondant.

Supermolécules à trois états interactifs à base de cuivre

La stratégie du transfert d'énergie réversible a été également appliquée à des complexes de cuivre(I) bis(phénanthroline), peu onéreux mais typiquement peu performants [28]. Bien que les complexes cuivre-polypyridiniques présentent certaines propriétés luminescentes similaires à leurs analogues au ruthénium(II) et aient été proposés comme candidats pour remplacer le ruthénium dans les cellules solaires de type Grätzel, les durées de vie de leurs états excités sont généralement relativement courtes, ce qui est désavantageux pour les dispositifs électroluminescents [29]. L'amélioration de certaines propriétés des complexes de métal d^{10} est donc essentielle pour envisager de futures applications, et dans ce dessein, de nombreux exemples viennent d'être décrits dans la littérature [29-30].

Pour le complexe $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ ($\text{dmp} = 2,9\text{-diméthyl-1,10-phénanthroline}$), la durée de vie de luminescence dans le dichlorométhane dégazé est voisine de 70 ns. Pour répondre aux critères énergétique et cinétique précédemment décrits, le centre émissif doit participer au transfert d'énergie réversible avec le chromophore organique approprié présentant une désactivation lente de l'état triplet ($k_p \ll k_{\text{em}}$) de même énergie. L'anthracène (dont l'énergie de l'état triplet est aux environs de 1,8 eV) satisfait à ces critères ($\tau_{\text{phos}} = 350 \mu\text{s}$), comme schématisé dans la figure 4. Dans le cas du $[\text{Cu}(\mathbf{2})_2]^+$ (où $\mathbf{2} = \text{dmp-anthracène}$), la durée de vie de luminescence est de 1,2 μs dans une solution de dichlorométhane dégazée à température ambiante, soit une multiplication par quinze de la durée de vie de luminescence par rapport au complexe $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$. Un rendement quantique de luminescence inchangé montre que les processus de transfert d'énergie sont efficaces et compatibles avec une incorporation éventuelle dans des dispositifs photo-/redox-actifs spécifiques et pour d'autres applications (en utilisant des triplets organiques et/ou centrés sur un métal grâce à un motif photosensibilisateur absorbant la lumière solaire).

Une analyse détaillée de l'approche à l'équilibre par fluorescence résolue dans le temps (ps) et photolyse éclair ultrarapide (voir figure 4b) suggère l'intervention d'un processus par étape. Un croisement intersystème (ca. 15 ps), mis en évidence par un déclin de fluorescence bref, précède en effet un transfert d'énergie électronique rapide (ca. 60 ps) visualisé par la croissance d'une bande d'absorption associée au triplet de l'anthracène ($^3\text{anth} = ^3(\pi-\pi^*)$). Dans le

cas présent, où les trois différents états excités sont en interaction ($^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$, $^3\text{anth}$), la durée de vie de luminescence peut être qualitativement et quantitativement déterminée comme étant la moyenne pondérée des voies de désactivation. La désactivation du système en équilibre est décrite par l'équation (4) où α , β et γ représentent respectivement les populations fractionnelles des états $^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$ et $^3(\pi-\pi^*)$, la somme de ces trois composantes étant égale à 1 et $\alpha, \beta \ll \gamma$. Les rapports $(1/\tau_{^1\text{MLCT}})$, $(1/\tau_{^3\text{MLCT}})$ et $(1/\tau_{^3(\pi-\pi^*)})$ correspondent aux contributions cinétiques de chaque état à la désactivation globale :

$$\frac{1}{\tau_{\text{obs}}} = \alpha \left(\frac{1}{\tau_{^1\text{MLCT}}} \right) + \beta \left(\frac{1}{\tau_{^3\text{MLCT}}} \right) + \gamma \left(\frac{1}{\tau_{^3(\pi-\pi^*)}} \right) \quad (4)$$

Conclusion

Le transfert d'énergie électronique réversible entre chromophores différents reste rare au regard en particulier d'une multitude de systèmes à transfert d'énergie unidirectionnel. Ces transferts bidirectionnels peuvent être instaurés dans des molécules synthétiques (des exemples impliquant deux et trois états excités sont connus), en ajustant la complémentarité entre les chromophores au niveau de l'énergie des états impliqués et de la cinétique de peuplement. Ces transferts ont des effets profonds sur les propriétés de luminescence et la nature de la molécule excitée, et ouvrent des perspectives intéressantes pour de futurs nanodispositifs. Le transfert d'énergie étant dépendant de l'acidité, de l'environnement, de la présence d'oxygène et de la température, il a été envisagé comme moyen pour l'imagerie et la construction de quelques sondes moléculaires prototypes. L'application de ces complexes en vue de l'élaboration de dispositifs électroluminescents ou basés sur des processus de séparation de charge mérite attention et effort, en particulier dans le domaine des nanomatériaux.

Remerciements

L'auteur remercie les étudiants et collaborateurs qui ont contribué à l'ensemble des projets mentionnés ici, ainsi que le Conseil européen de la recherche (ERC) pour son soutien financier dans le cadre du 7^e PCRD (FP7/2007-2013)/ERC (grant agreement n° 208702). L'auteur, qui a aussi bénéficié de l'aide de la région Aquitaine, du CNRS, de l'Université Bordeaux 1, du réseau Nanosciences GSO, de l'EGIDE,

et du Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, tient à leur exprimer ses plus vifs remerciements.

Références

- [1] Feynman R.P., *Plenty of room at the bottom*, Présentation à l'American Physical Society, **1959**.
- [2] Förster T., Intermolecular energy migration and fluorescence, *Ann. Phys.*, **1948**, *2*, p. 55.
- [3] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1992/marcus-lecture.pdf
- [4] Balzani V., Venturi M., Credi A., *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, **2003**.
- [5] Berná J., Leigh D.A., Lubomska M., Mendoza S.M., Pérez E.M., Rudolf P., Teobaldi G., Zerbetto F., *Nature Mater.*, **2005**, *4*, p. 704.
- [6] a) Koumura N., Zijlstra R.W.J., van Delden R.A., Harada N., Feringa B.L., *Nature*, **1999**, *401*(6749), p. 152; b) van Delden R.A., ter Wiel M.K.J., Pollard M.M., Vicario J., Koumura N., Feringa B.L., *Nature*, **2005**, *437*, p. 1337.
- [7] de Silva A.P., McClenaghan N.D., *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, p. 574.
- [8] Ley C., Lacombat F., Plaza P., Martin M.M., Leray I., Valeur B., *ChemPhysChem*, **2009**, *10*, p. 276.
- [9] Shinkai S., Nakaji T., Nishida Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, p. 5860.
- [10] Silvi S., Constable E.C., Housecroft C.E., Beves J.E., Dunphy E.L., Tomasulo M., Raymo F.M., Credi A., *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, p. 178.
- [11] ERC Ideas programme, COMMOTION-208702, FP7 2008-2013, <http://erc.europa.eu/index.cfm?fuseaction=page.display&topicID=228>
- [12] a) Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummel J.C., *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*, p. 15; b) O'Regan B., Grätzel M., *Nature*, **1991**, *353*, p. 737.
- [13] Voir par exemple : a) de Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunnlaugsson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T., Rice T.E., *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, p. 1515; b) *NATO ASI Series*, J.-P. Desvergne, A.W. Czarnik (eds), Kluwer, Londres, **1996**; c) Beer P.D., Gale P.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, p. 486; d) Gunnlaugsson T., Glynn M., Tocci G.M., Kruger P.E., Pfeffer F.M., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*(23-24), p. 3094.
- [14] MacDermott G., Prince S.M., Freer A.A., Hawthornthwaite A.M., Papiz M.Z., Cogdell R.J., Isaacs N.W., *Nature*, **1995**, *374*, p. 517.
- [15] Lavie-Cambot A., Lincheneau C., Cantuel M., Leydet Y., McClenaghan N.D., *Chem. Soc. Rev.*, DOI:10.1039/B810669J.
- [16] McClenaghan N.D., Leydet Y., Maubert B., Indelli M.T., Campagna S., *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, p. 1336.
- [17] Wang X.Y., Del Guerso A., Schmehl R.H., *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, **2004**, *5*, p. 55.
- [18] Photochemistry and photophysics of coordination compounds I & II, *Topics in Current Chemistry*, V. Balzani, S. Campagna (eds), Springer, **2007**, vol. 280-281.
- [19] Ford W.E., Rodgers M.A.J., *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, p. 2917.
- [20] Simon J.A., Curry S.L., Schmehl R.H., Schatz T.R., Piotrowiak P., Jin X., Thummel R.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 11012.
- [21] Harriman A., Hissler M., Khatyr A., Zissel R., *Chem. Commun.*, **1999**, p. 735.
- [22] Morales A.F., Accorsi G., Armaroli N., Barigelletti F., Pope S.J.A., Ward M.D., *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, p. 6711.
- [23] Voir par exemple : a) Tyson D.S., Castellano F.N., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, p. 10955; Goze C., Kozlov D.V., Tyson D.S., Zissel R., Castellano F.N., *New J. Chem.*, **2003**, p. 1679.
- [24] McClenaghan N.D., Barigelletti F., Maubert B., Campagna S., *Chem. Commun.*, **2002**, p. 602.
- [25] a) Indelli M.T., Ghirotti M., Prodi A., Chiorboli C., Scandola F., McClenaghan N.D., Puntoriero F., Campagna S., *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, p. 5489; b) Fattori V., Di Marco P., *Chem. Phys.*, **2004**, *297*, p. 39.
- [26] Leydet Y., Romero-Salguero F.J., Jiménez-Sanchidrián C., Bassani D.M., McClenaghan N.D., *Inorganica Chimica Acta*, **2007**, *360*(3), p. 987.
- [27] Wilson G.J., Launikonis A., Sasse W.H.F., Mau A.W.H., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 5150.
- [28] Leydet Y., Bassani D.M., Jonusauskas G., McClenaghan N.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, p. 8688.
- [29] a) Lavie-Cambot A., Cantuel M., Leydet Y., Jonusauskas G., Bassani D.M., McClenaghan N.D., *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, p. 2572; b) Bessho T., Constable E.C., Graetzel M., Redondo A.H., Housecroft C.E., Kylberg W., Nazeeruddin Md.K., Neuburger M., Schaffner S., *Chem. Commun.*, **2008**, p. 3717.
- [30] a) Barbieri A., Accorsi G., Armaroli N., *Chem. Commun.*, **2008**, p. 2185; b) Armaroli N., *ChemPhysChem*, **2008**, *9*, p. 371.



Nathan D. McClenaghan

est chargé de recherche à l'Institut des Sciences moléculaires, Université Bordeaux 1*. Ses travaux lui ont valu la **Médaille de bronze du CNRS en 2008**.

* Institut des Sciences moléculaires, UMR 5255, Université Bordeaux 1, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.
Courriel : n.mc-clenaghan@ism.u-bordeaux1.fr

**L'Union des professeurs de physique et de chimie
et la Société Chimique de France**
Un pont entre l'enseignement et la recherche

ADHÉREZ

**ABONNEZ-VOUS
AU BULLETIN**

**PARTICIPEZ
AU CONGRÈS**
Reims
23-26 octobre 2010

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

Siège social et courrier : 42, rue Saint-Jacques - CS 60504 - 75237 PARIS CEDEX 05
Le site de l'UdPPC (adhésion et abonnement à partir du site) :
<http://www.udppc.asso.fr/>
Secrétariat administratif (adhésion et abonnement) :
Tél. / Fax : 01 40 46 83 80

Pour connaître nos activités,
le bulletin, le forum...
<http://www.udppc.asso.fr/>
secretariat.national@udppc.asso.fr

**CONSULTEZ
BUPDOC
SUR LA TOILE**
<http://udppc.asso.fr/bupdoc/index.php>

Les composés hybrides à base d'hydroxydes lamellaires magnétiques

Une voie vers des matériaux multifonctionnels

Émilie Delahaye, Séraphin Eyele-Mezui, Mayoro Diop,
Richard Welter, Marc Drillon, Pierre Rabu et Guillaume Rogez

Résumé De nouveaux composés hybrides organiques-inorganiques ont été élaborés par insertion-greffage de différentes molécules organiques (colorants azo) et de complexes de métaux de transition (phthalocyanines ou complexes à ligands dérivés de salen) dans des hydroxydes lamellaires de métaux de transition. Lorsque la réaction d'échange anionique directe à partir d'hydroxy-acétate de cuivre ou de cobalt s'avère mal adaptée (à cause de la taille ou de l'hydrophobie de la molécule à insérer), il est montré que la pré-insertion d'un carboxylate ou d'un sulfonate à longue chaîne alkyle permet la fonctionnalisation par la molécule désirée, avec de très bonnes cristallinités. L'insertion-greffage de complexes de métaux de transition est prometteuse, les propriétés observées étant variées et *a priori* facilement modulables en fonction du cation métallique. Les matériaux hybrides décrits dans cet article illustrent la versatilité de cette approche pour l'obtention de matériaux multifonctionnels possédant des propriétés inédites liées à la présence de deux sous-réseaux distincts.

Mots-clés Hydroxydes simples lamellaires, insertion-greffage, colorants azo, phthalocyanine, base de Schiff, magnétisme.

Abstract **Layered simple hydroxides for hybrid materials: a way towards multifunctional materials**
New organic-inorganic hybrid materials have been obtained by insertion-grafting of various organic molecules (azo dyes) or transition metal complexes (phthalocyanines or complexes with salen type ligands) within layered transition metal hydroxides. When direct anionic exchange reaction is not suitable (because of the size or the hydrophobicity of the molecule to be inserted), it is shown that preinsertion of a long alkyl chain carboxylate or sulfonate allows the functionalisation by the desired molecule. Insertion-grafting of transition metal complexes is very promising since the observed properties are very rich and can be tuned *a priori* rather easily by changing the metal ion. The hybrid materials described in this article illustrate the versatility of this approach to obtain multifunctional materials possessing new properties due to the presence of two distinct subnetworks.

Keywords Layered simple hydroxides, insertion-grafting, azo dyes, phthalocyanine, Schiff base, magnetic properties.

Les composés hybrides inorganique/inorganique, organique/inorganique ou bio/inorganique représentent une nouvelle classe de matériaux susceptibles de combiner les propriétés de leurs deux sous-réseaux au sein d'un même édifice [1]. L'assemblage contrôlé de deux composants à l'échelle nanométrique est bien adapté pour créer de nouveaux systèmes multifonctionnels, au sein desquels les propriétés de chaque sous-réseau peuvent co-exister ou interagir en donnant de nouvelles propriétés physiques et par là conduire éventuellement à de nouvelles applications [2-4]. Les composés lamellaires (oxalates, phosphonates ou oxydes de métaux de transition lamellaires, composés de types MPS₃, hydroxydes doubles lamellaires (HDL)...) sont des candidats de choix pour l'obtention de tels matériaux.

Au laboratoire, nous nous intéressons plus particulièrement aux hydroxydes simples lamellaires de métaux de transition de formule générale M₂(OH)₃X (avec M(II) = Co, Cu, Ni, Mn et X⁻ = NO₃⁻, CH₃CO₂⁻, Cl⁻). Ces composés possèdent une structure de type brucite ou botallackite [5]. L'hydroxy-acétate de cobalt Co₂(OH)₃(OAc)

peut ainsi être décrit comme un système lamellaire formé d'une triple couche inorganique, comme le composé analogue Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·2 H₂O. Cette triple couche est constituée d'une couche d'hydroxyde de Co(II) en site octaédrique, avec des lacunes métalliques compensées de part et d'autre par des ions Co(II) en site tétraédrique. Les ions acétate sont monocoordinés aux ions Co(II) tétraédriques (figure 1). La structure de l'hydroxy-acétate de cuivre, résolue par Masciocchi [6], est formée d'un empilement de couches d'hydroxyde de cuivre, formant un réseau 2D triangulaire. Les ions acétate pontent trois ions Cu(II) (figure 1).

Une caractéristique remarquable de ces systèmes est que le ligand acétate peut être substitué par un grand nombre de molécules possédant une fonction « d'accrochage », sulfonate ou carboxylate par exemple, *via* une réaction d'échange anionique. L'espèce ainsi intercalée peut servir de pilier, voire de connecteur entre les couches inorganiques. Dans de tels systèmes, la covalence de la liaison entre espèce intercalée et sous-réseau inorganique favorise l'éventuelle interaction entre propriétés.

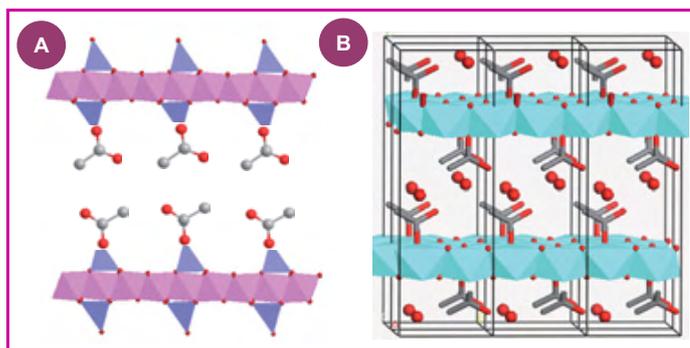


Figure 1 - Vue de la structure de A) $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})$ (les octaèdres CoO_6 apparaissent en rose et les tétraèdres CoO_4 en bleu) et B) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (les octaèdres CuO_6 apparaissent en bleu, les molécules d'eau intercalées sont représentées par leur atome d'oxygène).

Dans un premier temps, le greffage de carboxylates et sulfonates à longues chaînes alkyles a permis de montrer le rôle du couplage dipolaire sur la mise en ordre magnétique [7]. Nous sommes par exemple parvenus à synthétiser des hydroxydes lamellaires ferromagnétiques pour lesquels les couches inorganiques sont séparées de plus de 4 nm. Le greffage de chaînes alkyles insaturées et/ou conjuguées a permis également de mettre en évidence l'influence d'une polarisation le long de connecteurs inter-plans sur la mise en ordre magnétique [8].

Plus récemment, nous nous sommes intéressés au greffage de radicaux organiques [9], ou de thiophènes [10-11] et oligothiophènes [12], susceptibles d'apporter une propriété complémentaire (optique, transport électronique...). Le greffage d'oligophénylènevinylène a permis d'isoler des composés hybrides particulièrement intéressants : il s'agit d'aimants ($T_C = 11$ K) luminescents, pour lesquels a été mise en évidence une influence de la mise en ordre magnétique sur les propriétés de luminescence [13]. Une autre équipe est parvenue à greffer des diaryléthènes dans l'espace interlamellaire d'hydroxydes de cobalt, mais l'influence de la photoisomérisation sur les propriétés magnétiques reste faible [14].

Il apparaît ainsi que ces matériaux offrent des potentialités remarquables en termes de multifonctionnalité. S'il est possible *a priori* d'envisager l'insertion-greffage de nombreuses espèces moléculaires, cette réaction s'avère parfois incomplète, voire impossible. Une part importante de nos travaux récents a consisté en la compréhension et la maîtrise de la chimie d'insertion au sein de ces systèmes, y compris avec des anions complexes. Nous illustrons ici, à travers le greffage de colorants azoïques, comment nous pouvons lever certaines des difficultés rencontrées. Enfin, une approche selon nous très prometteuse pour promouvoir de nouvelles propriétés, plus facilement modulables, consiste à greffer des complexes de métaux de transition dans l'espace interlamellaire. Quelques systèmes récemment étudiés ou en cours d'étude sont décrits dans cet article.

Insertion de colorants azoïques

Nous nous sommes ainsi intéressés à l'insertion-greffage de colorants azoïques possédant une fonction carboxylate et/ou sulfonate comme groupe d'accrochage [15]. Ces molécules sont connues notamment pour leur activité potentielle en optique non linéaire (génération de seconde harmonique)

et leur photoisomérisation [16-18]. De nombreux exemples de composés lamellaires fonctionnalisés par des stilbazoliums (ou des stilbènes) sont décrits dans la littérature car ces systèmes peuvent présenter des applications photophysiques et photochimiques intéressantes (fluorescence, optique non linéaire, etc.), en présentant une organisation bidimensionnelle des chromophores dans une matrice inorganique rigide, qui permet en outre d'améliorer leur stabilité [17, 19-25]. Cependant, les chromophores azo sont généralement liés par une liaison faible (type liaison hydrogène) à une matrice inorganique lamellaire. Nous décrivons les résultats récents obtenus lorsque la matrice hôte est un hydroxyde lamellaire permettant de stabiliser des phases de formule générale $\text{M}_2(\text{OH})_{4-nx}(\text{A}^n)_x\cdot z\text{H}_2\text{O}$ où M est un ion Co(II) ou Cu(II) , et A^n est un colorant azoïque MR^- , MO^- , **OrangeIV**⁻ ou **MY10**²⁻ (figure 2). Dans ces composés, le chromophore azo est lié par une liaison forte (de type ionocovalente) à la couche inorganique.

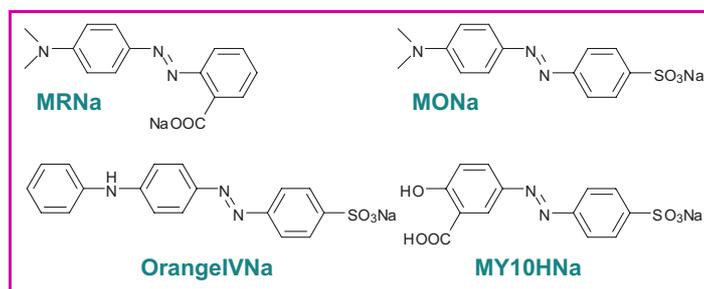


Figure 2 - Les colorants azoïques utilisés.

MRNa : sel de sodium du « rouge de méthyle » (« methyl red »), 2-[4-(diméthylamino)phénylazo]benzoate de sodium ; **MONa** : sel de sodium de l'« orange de méthyle » (« methyl orange »), 4-[4-(diméthylamino)phénylazo]benzènesulfonate de sodium ; **OrangeIVNa** : sel de sodium de l'« orangeIV », 4-[4-(anilino)phénylazo]benzènesulfonate de sodium ; **MY10Na** : sel de sodium du « mordant jaune 10 » (« mordant yellow 10 »), 3-[4-(sodium sulfonate)phénylazo]-6-hydroxybenzoate de sodium.

La méthode « classique » pour synthétiser ces composés hybrides à base d'hydroxydes lamellaires consiste à effectuer une réaction d'échange anionique. On fait réagir pendant une dizaine d'heures une suspension de la matrice inorganique $\text{M}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ ou Co) dans une solution aqueuse de colorant, à un pH autour de 8 (pour des raisons de solubilité du ligand organique, il est parfois nécessaire d'ajouter de l'éthanol) et à environ 50 °C.

Alors que l'insertion des colorants azo dans l'hydroxy-acétate de cobalt s'est déroulée sans problème majeur, il a en revanche été impossible d'insérer « directement » ces colorants dans l'hydroxy-acétate de cuivre. Cette difficulté, que ne laissait pas prévoir notre expérience passée [10-11], a pu être surmontée grâce à une réaction de « pré-insertion » (figure 3). L'utilisation d'un composé pré-intercalé $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ (où DS^- est le dodécylsulfate), présentant une distance interlamellaire beaucoup plus grande (2,67 nm contre 0,938 nm dans $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$), permet la réaction d'insertion-greffage des colorants azo de manière

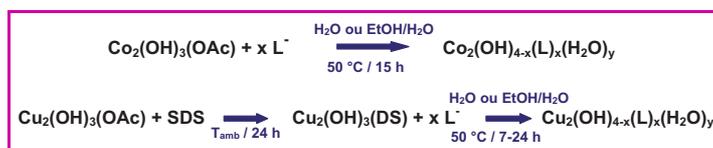


Figure 3 - Réaction d'échange par voie directe (en haut) et via une réaction de pré-intercalation intermédiaire (en bas).

classique. Ce type de réaction de pré-intercalation est très fréquemment utilisé (mais souvent sans liaison forte de la molécule pré-intercalée à la couche inorganique) pour la synthèse d'autres hybrides lamellaires (MPS₃ [26], phosphate de zirconium [27], hydroxydes doubles lamellaires [28]...). À notre connaissance, il s'agit ici de la première utilisation de cette voie de synthèse dans le cadre des hydroxydes simples lamellaires, présentant une liaison forte entre la molécule insérée et la matrice d'accueil. Ceci ouvre la voie à l'insertion de molécules encore plus encombrées, dont nous donnons quelques exemples à la fin de cet article.

Les composés obtenus, notés **A_nM** (où A est le colorant azo et M symbolise les couches d'hydroxydes de cobalt ou de cuivre), ont été caractérisés par analyse élémentaire, diffraction des rayons X sur poudre, microscopie électronique à balayage et spectroscopies UV-vis, infrarouge et Raman. Nous présentons ci-après les caractéristiques principales qui peuvent être déduites de ces études.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre permettent de confirmer le succès de la réaction d'échange effectuée, de vérifier le caractère monophasique et de préciser la structure des composés obtenus (figure 4 pour les composés à base d'hydroxyde de cobalt, ceux à base d'hydroxyde de cuivre présentent des diagrammes similaires). Aux bas angles, les diagrammes présentent des pics de diffraction intenses associés aux plans d'indices de Miller 00l : on distingue nettement le pic 001 ainsi que les harmoniques successives (au moins jusqu'à la 3^e harmonique). Ceci confirme la structure lamellaire des composés et fournit la valeur du paramètre d'empilement des feuillets inorganiques (et, connaissant l'épaisseur de la couche inorganique, une mesure de l'espace interlamellaire). La comparaison des diagrammes des composés hybrides obtenus avec ceux des composés de départ Co₂(OH)₃(OAc) ou Cu₂(OH)₃(DS) permet également de démontrer l'intercalation de la molécule, la distance interlamellaire étant considérablement modifiée par rapport à celle des composés de départ. Connaissant la taille de la molécule insérée (environ 1,4 nm pour **MR** et **MO**, 2,3 nm pour

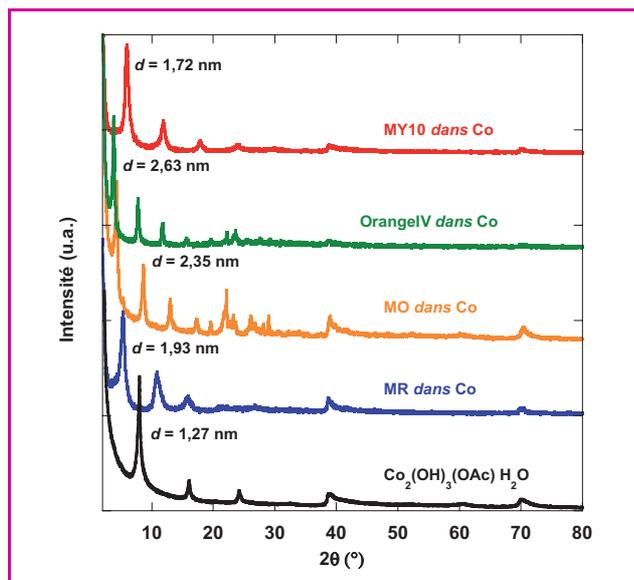


Figure 4 - Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour les composés Co₂(OH)₃(OAc)·H₂O (noir), **MR**<Co (bleu), **MO**<Co (orange), **OrangeIV**<Co (vert) et **MY10**<Co (rouge) (Co Kα₁ = 0,178897 nm).

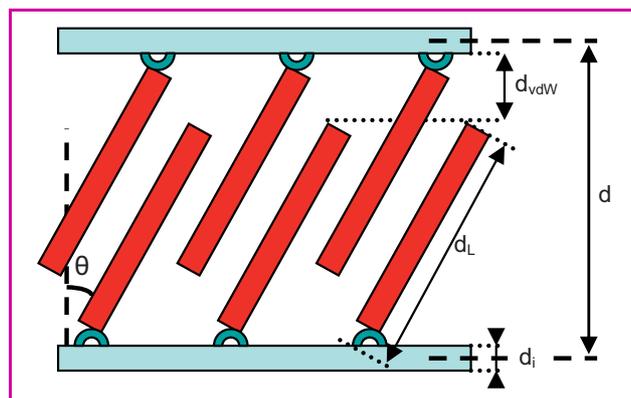


Figure 5 - Modèle structural des composés hybrides lamellaires obtenus (cas de couches interdigitées de mono-anions).

d : distance interlamellaire mesurée par diffraction des rayons X, d_{vdW} : distance de van der Waals séparant l'extrémité non liante d'une molécule organique de la couche d'hydroxyde, d_i : épaisseur de la couche inorganique, d_L : longueur de la molécule insérée, θ : angle entre la molécule inorganique et la normale aux plans.

OrangeIV et 1,7 nm pour **MY10**) et l'épaisseur de la couche inorganique (0,73 nm pour les feuillets d'hydroxydes de cobalt en triple couche et 0,16 nm pour les plans d'octaèdres de Cu(II)), la distance interlamellaire observée correspond à un empilement des molécules en deux couches plus ou moins interdigitées selon l'angle d'inclinaison par rapport aux couches inorganiques (figure 5).

Les spectroscopies IR et Raman (que nous ne détaillerons pas ici) nous permettent, par l'étude des éventuelles liaisons hydrogène et par celle des énergies des modes de vibration symétrique et asymétrique des groupements carboxylate ou sulfonate, de préciser le type de coordination de la molécule insérée à la couche inorganique. Nous avons ainsi pu montrer que dans le cas de **MR**<Co comme dans celui de **MR**<Cu, le carboxylate est coordonné de manière pseudo-bidentate (pour **MR**<Cu, l'un des oxygènes du carboxylate pontre trois ions Cu(II), tandis que l'autre est engagé dans une liaison hydrogène avec un groupement hydroxyle ; pour **MR**<Co, le carboxylate est lié de manière monodente à un Co(II) en site tétraédrique, l'autre étant engagé dans une liaison hydrogène). En revanche pour **MY10**<Co, l'étude infrarouge et Raman suggère une coordination purement monodente du carboxylate, sans liaison hydrogène.

Le même type d'analyse peut être effectué à partir des modes de vibration des fonctions sulfonates, bien que cela soit un peu plus difficile. Dans le cas des ligands **MY10** et **OrangeIV**, il ressort que les groupes sulfonate sont monocoordinés aux couches inorganiques, alors que pour **MO**, le groupe sulfonate ne semble pas directement lié mais impliqué dans une liaison H, de la même façon que dans le cas des hydroxydes doubles lamellaires.

Une caractérisation relativement simple et utile de ce type de matériaux est l'imagerie par microscopie électronique à balayage, qui montre ici des morphologies et des tailles de cristallites très similaires à celles des matériaux de départ (figure 6). Les matériaux obtenus se présentent sous forme de plaquettes de quelques micromètres, en accord avec le caractère lamellaire de leur structure cristalline.

Les composés obtenus à base d'hydroxyde de cobalt présentent des comportements magnétiques assez

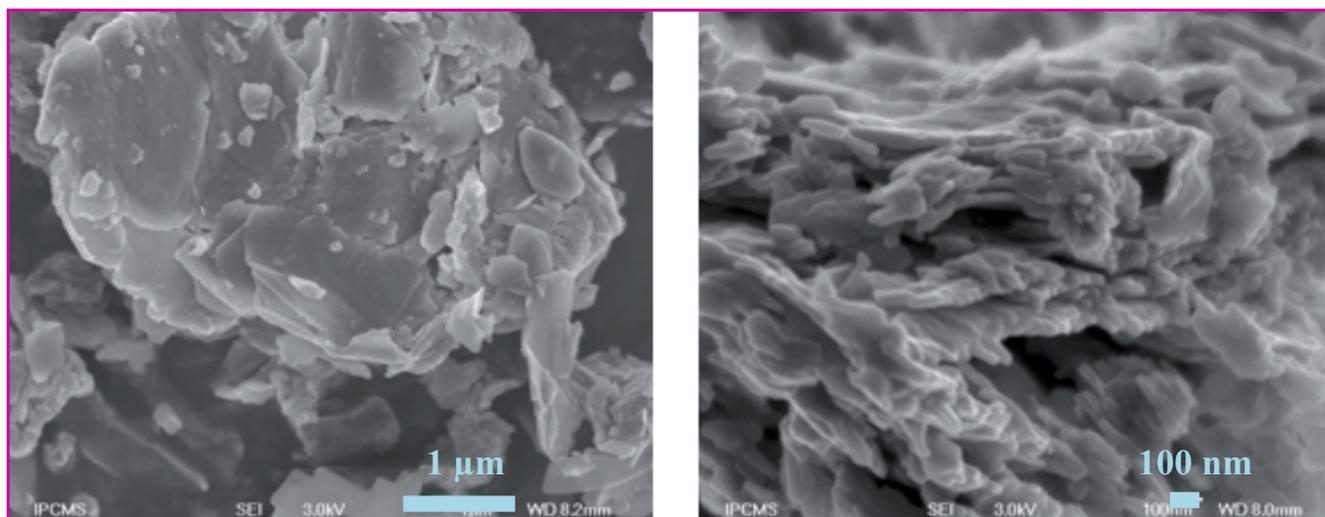


Figure 6 - Imagerie par microscopie électronique à balayage des composés **OrangeIV-Co** (à gauche) et **OrangeIV-Cu** (à droite).

similaires. Les constantes de Curie, déterminées à partir de la loi de Curie-Weiss, sont dans une fourchette 5,90-6,85 emu.K.mol⁻¹, en accord avec ce qui est attendu pour des composés présentant un mélange de cobalt(II) en site octaédrique et en site tétraédrique (cf. description de la structure). Quand la température diminue, le produit de la susceptibilité par la température (χT) diminue régulièrement jusqu'à un minimum autour de 100 K (figure 7).

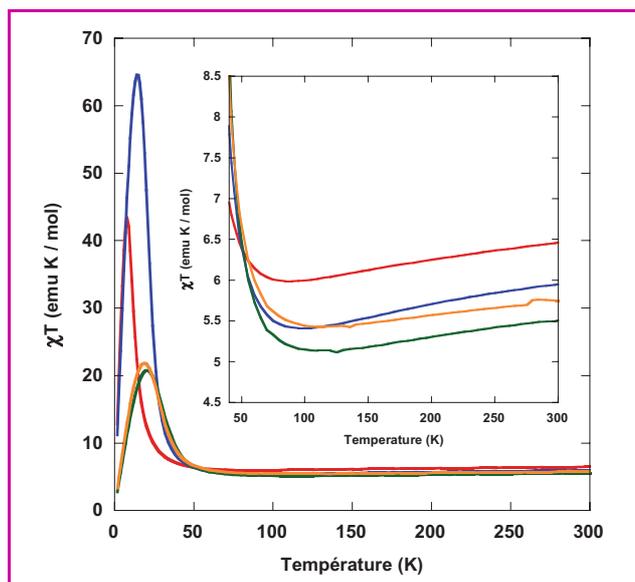


Figure 7 - Comportement magnétique en fonction de la température des composés **MR<Co** (bleu), **MO<Co** (orange), **OrangeIV<Co** (vert) et **MY10<Co** (rouge).

Ceci traduit l'action du couplage spin-orbite au premier ordre (relativement fort dans le cas d'ions Co(II) en site octaédrique) et/ou la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les moments magnétiques. En dessous de ce minimum, χT augmente rapidement, signe d'une mise en ordre magnétique, ici de type ferrimagnétique, correspondant à l'alignement antiparallèle des moments de spin des ions Co(II) en site octaédrique et ceux des ions Co(II) en site tétraédrique (les moments magnétiques portés par les ions Co(II) étant différents dans les deux types de sites, il y a un moment résiduel

résultant de ce couplage antiferromagnétique). Les températures de mise en ordre magnétique sont déterminées à partir des mesures de susceptibilité sous champ magnétique alternatif et sont comprises entre 6,8 K pour le composé intercalé par **MY10** et 16,8 K pour le composé intercalé par **MR**. Le couplage au sein des couches entre les ions magnétiques pontés par des atomes d'oxygène est dû à un mécanisme de super-échange [29], alors que le couplage entre les couches est assuré essentiellement par des interactions dipolaires [7]. Cette mise en ordre magnétique est confirmée par l'allure des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique, qui montrent une hystérèse, avec des champs coercitifs compris entre 70 et 250 mT (figure 8). La valeur de l'aimantation à haut champ confirme l'alignement antiparallèle des moments portés par les ions Co(II) en sites octaédriques et tétraédriques et permet d'estimer un ordre de grandeur du rapport Co(II) en site O_h /Co(II) en site T_d autour de 70/30, tout à fait en accord avec la structure et les formulations proposées.

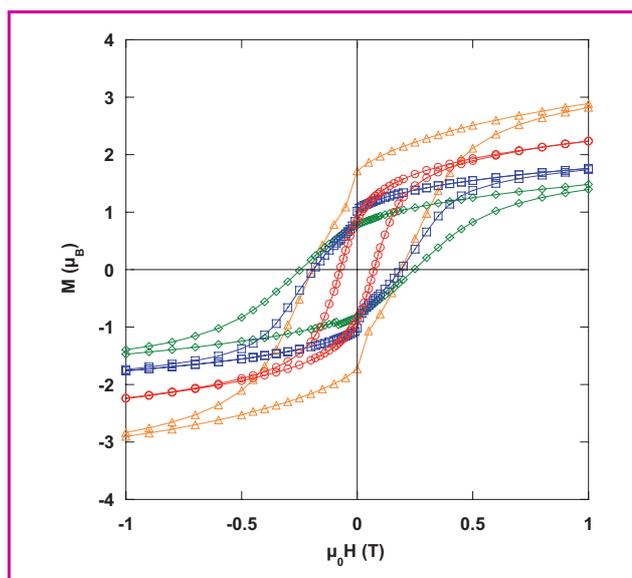


Figure 8 - Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (à 1,8 K) pour les composés **MR<Co** (□), **MO<Co** (△), **OrangeIV<Co** (◇) et **MY10<Co** (○) (les lignes sont seulement un guide de lecture).

On peut effectuer la même analyse du comportement magnétique des composés à base d'hydroxyde de cuivre, qui présentent eux aussi une mise en ordre magnétique de type ferrimagnétique, mais à très basse température : autour de 1,8 K.

Notre approche a donc permis d'obtenir des aimants à base d'hydroxydes simples lamellaires incorporant des colorants azo. Malheureusement, l'idée de départ consistant à coupler dans ces matériaux la propriété magnétique de la matrice inorganique lamellaire et les éventuelles propriétés d'optique non linéaire (ONL) du second ordre des colorants azo a échoué, car les composés hybrides obtenus n'ont montré aucune activité en génération de seconde harmonique par la méthode de Kurtz-Perry. Ceci est peut-être dû à un arrangement centro-symétrique des chromophores ou à une trop faible activité ONL de ceux-ci. Un design plus élaboré des chromophores sera nécessaire, afin d'optimiser leur activité ONL intrinsèque et leur arrangement dans l'espace interlamellaire.

Néanmoins, d'autres propriétés peuvent être explorées. C'est ainsi que nous avons montré que certains de ces composés hybrides fluoresçaient, à température ambiante comme à basse température (notamment en dessous de la température d'ordre magnétique). Ces composés constituent donc une nouvelle famille d'aimants fluorescents. Nous étudions actuellement l'évolution de cette émission de fluorescence en fonction de la température, afin de mettre en évidence une éventuelle influence de la mise en ordre magnétique sur la fluorescence (forme et intensité), comme nous avons pu l'observer sur un hydroxyde de nickel lamellaire, fonctionnalisé par des oligophénylènevinylènes [13].

Insertion de complexes de coordination

Outre le greffage de molécules fonctionnelles purement organiques, nous nous intéressons actuellement à l'insertion-greffage de complexes de métaux de transition anioniques au sein de ces matrices d'hydroxydes lamellaires. De telles espèces peuvent en effet amener une grande variété de propriétés nouvelles, *a priori* facilement modulables en changeant le métal coordonné (luminescence, catalyse, optique non linéaire, conductivité, magnétisme, etc.). Par ailleurs, le greffage de complexes de coordination soulève de nouvelles difficultés chimiques, forcément stimulantes. Les complexes vers lesquels nous nous sommes orientés dans un premier temps doivent répondre à un cahier des charges assez précis : ils doivent posséder des fonctions d'accrochage (carboxylate, sulfonate, phosphonate), être solubles dans l'eau, être stables et inertes en solution aqueuse à pH 8 et être facilement accessibles en grosses quantités (plusieurs grammes). Nous nous intéressons actuellement à l'insertion-greffage de deux types de complexes : des complexes de phthalocyanine et des complexes à ligand de type base de Schiff.

Nous sommes ainsi parvenus à insérer des phthalocyanines métallées fonctionnalisées par quatre groupements sulfonate dans les hydroxydes de cuivre et de cobalt (figure 9). L'un des aspects particulièrement intéressants de l'insertion de phthalocyanine dans les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt a consisté justement en l'établissement des conditions de réaction. Bien que les composés hybrides fonctionnalisés par des phthalocyanines métallées puissent être synthétisés par réaction d'échange anionique directement à partir des hydroxy-acétate de cobalt ou de cuivre, la cristallinité obtenue dans ce cas est en général relativement

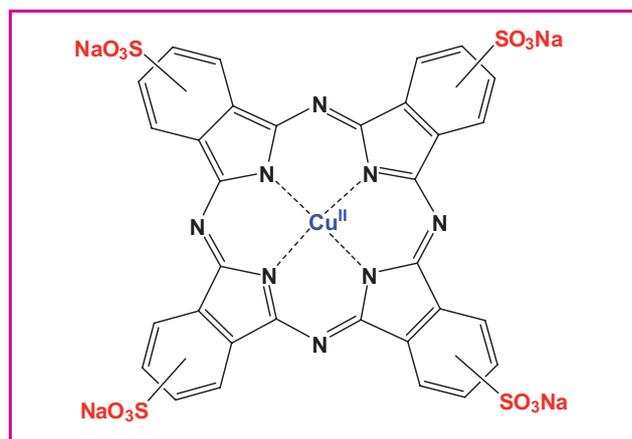


Figure 9 - Phthalocyanines tétrasulfonate utilisées (M = Co(II), Ni(II), Cu(II)).

mauvaise (figure 10, voie 1). En revanche, si on utilise comme composés de départ les hydroxydes pré-intercalés $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ et $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DSO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (DSO^- = dodécylsulfonate) et à condition de travailler à température assez élevée (100°C) (voie 2), on obtient les composés hybrides fonctionnalisés par les phthalocyanines avec une cristallinité bien meilleure et une formule brute du type $\text{M}_2(\text{OH})_{4-4x-z}(\text{M}'\text{PcTs})_x \cdot y \text{H}_2\text{O}$ (avec M = Co(II) ou Cu(II), $\text{M}'\text{PcTs}$ = phthalocyanine tétrasulfonée de Co(II), Ni(II) ou Cu(II), $0,1 < x < 0,2$ et $2 < y < 3$). Si on travaille à plus basse température (60°C) (voie 3), le ligand DS^- ou DSO^- n'est que partiellement substitué et on obtient un composé « co-intercalé » de formule générale $\text{M}_2(\text{OH})_{4-4x-z}(\text{M}'\text{PcTs})_x(\text{DS ou DSO})_z$ avec $x \approx 0,02$ et $z \approx 0,6$. Dans le cas des hydroxydes de cobalt, il est ensuite possible de « forcer » cette réaction d'échange à partir du composé co-intercalé pour obtenir le composé complètement échangé (voie 4), analogue à celui obtenu par la voie 2. Notons que pour une raison que nous ne comprenons pas encore tout à fait, cette voie 4 est inopérante dans le cas des hydroxydes de cuivre, ce qui illustre la complexité de ces réactions d'échange.

Nous avons ainsi pu insérer des phthalocyanines tétrasulfonées de Cu(II), Co(II) et Ni(II) dans les hydroxydes de cuivre et de cobalt. La figure 11 montre les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les composés à base d'hydroxyde de cobalt. Ces composés présentent

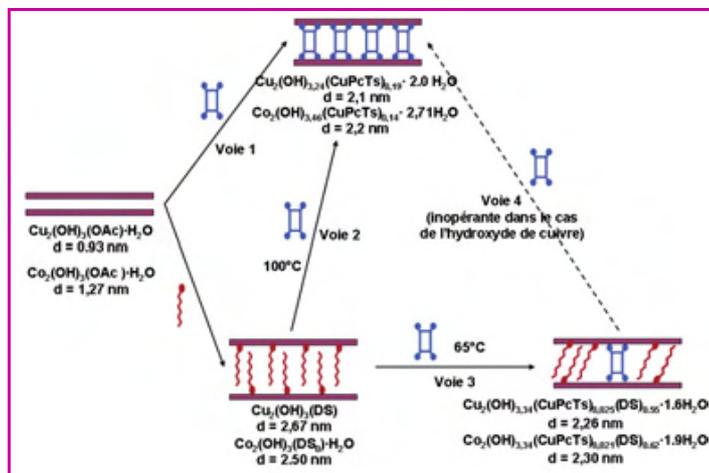


Figure 10 - Différentes voies d'insertion de phthalocyanines de cuivre tétrasulfonate dans les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt.

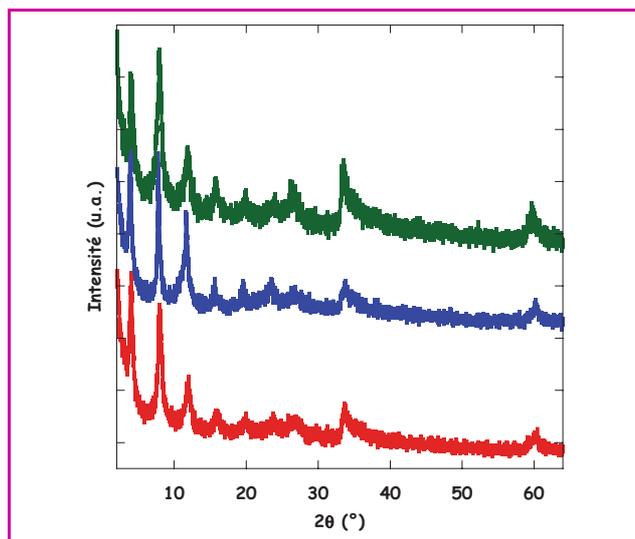


Figure 11 - Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour les composés **CuPcTs_CCo** (rouge), **CoPcTs_CCo** (bleu) et **NiPcTs_CCo** (vert) (Cu $K\alpha_1 = 0,1540598$ nm).

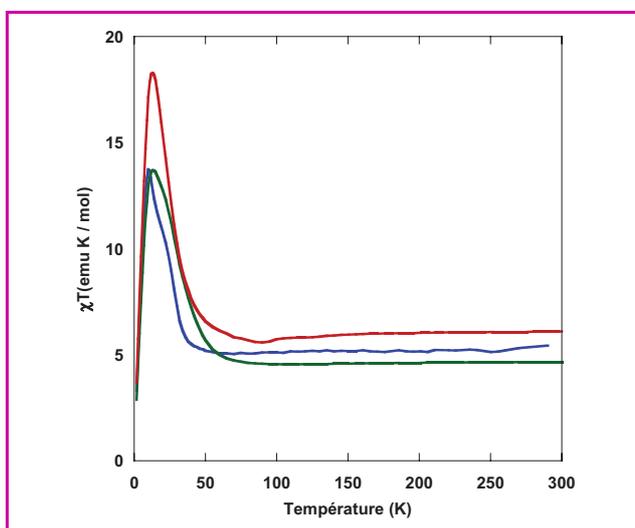


Figure 12 - Comportement magnétique en fonction de la température des composés **CuPcTs_CCo** (rouge), **CoPcTs_CCo** (bleu) et **NiPcTs_CCo** (vert).

logiquement des distances interlamellaires très proches (autour de 2,2 nm), en accord avec l'insertion d'une phthalocyanine métallée.

Les propriétés magnétiques de ces composés montrent dans le cas des hybrides de cobalt des comportements ferrimagnétiques, avec des températures d'ordre de 5,8, 6,8 et 7,8 K pour les composés fonctionnalisés par les phthalocyanines de Co, Ni et Cu respectivement (figure 12). Le mécanisme d'interaction magnétique est identique à celui décrit plus haut pour les colorants azo, avec un couplage de nature antiferromagnétique au sein des couches inorganiques entre les ions cobalt en sites tétraédriques et ceux en sites octaédriques, et un couplage ferromagnétique, de nature principalement dipolaire, entre les couches. L'insertion d'une phthalocyanine provoque une diminution de la température d'ordre par rapport au composé non substitué ($T_C = 12,6$ K pour $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$). Ceci est probablement dû à une diminution de la longueur de corrélation magnétique au sein des plans qui diverge à basse température [9]. L'influence de

la nature de l'ion métallique inséré sur la température d'ordre est en revanche plus difficile à expliquer pour le moment. Nous avons pu suivre par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) l'évolution de la position du signal de RPE de la phthalocyanine de cuivre insérée dans l'hydroxyde de cobalt (figure 13). Ce signal se décale progressivement vers les champs forts de manière concomitante avec la mise en ordre magnétique ; le champ résonant n'est plus le champ Zeeman appliqué, mais résulte également des contributions du champ dipolaire et du champ d'échange avec les couches inorganiques.

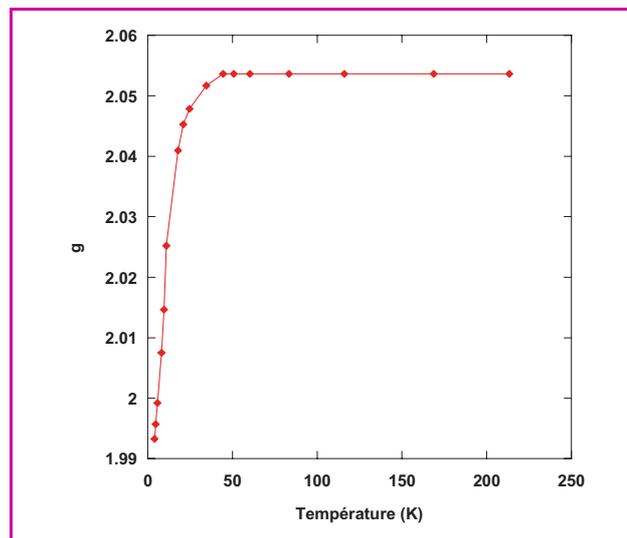


Figure 13 - Évolution en fonction de la température du facteur g associé au complexe **CuPcTs** inséré dans un hydroxyde lamellaire de cobalt.

Ces composés constituent l'un des premiers exemples de fonctionnalisation d'hydroxydes simples lamellaires par un complexe de métal de transition [30]. Nous explorons actuellement les propriétés susceptibles d'être amenées par cette fonctionnalisation, telles que la conductivité (liée à l'empilement des phthalocyanines), la luminescence, les propriétés redox et la catalyse.

Le dernier exemple que nous donnerons ici concerne le greffage de complexes non macrocycliques, à ligand de type salen (figure 14). Ces complexes sont moins stables que les complexes de phthalocyanine présentés plus haut, générant des difficultés spécifiques liées à leur hydrolyse au cours de la réaction d'échange. Cette hydrolyse est systématique si l'on part d'hydroxy-acétate lamellaires, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})$; les tentatives d'insertion des complexes de salen-sulfonate conduisent alors à l'insertion-greffage du fragment salicyaldéhyde sulfonate résultant de cette hydrolyse. Ceci a pu être surmonté en travaillant à partir de composés pré-intercalés par du dodécylsulfate ou du dodécylsulfonate dans un mélange eau-éthanol (50:50 v/v). Par ailleurs, comme souligné plus haut, la réaction d'insertion greffage procède, en partie du moins, par un mécanisme de dissolution/recristallisation. Par conséquent, selon la labilité et la stabilité relative des complexes que l'on cherche à insérer, il peut y avoir échange, au cours de la réaction de greffage, entre l'ion métallique de la couche inorganique et l'ion complexé par le ligand dérivé de salen. C'est effectivement ce que nous avons observé, essentiellement avec les complexes de Zn(II) et, dans une moindre mesure, avec les complexes de Co(II) et de Cu(II).

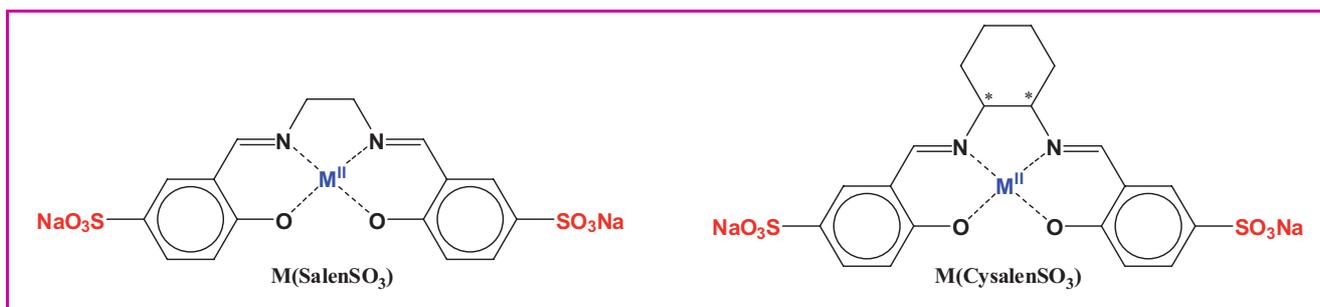
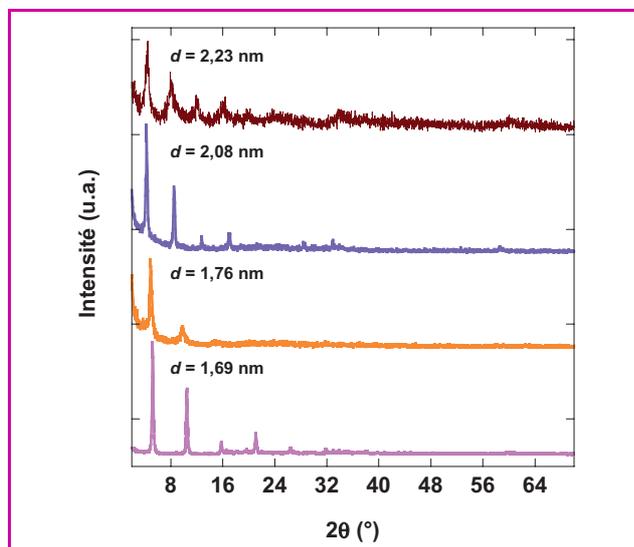
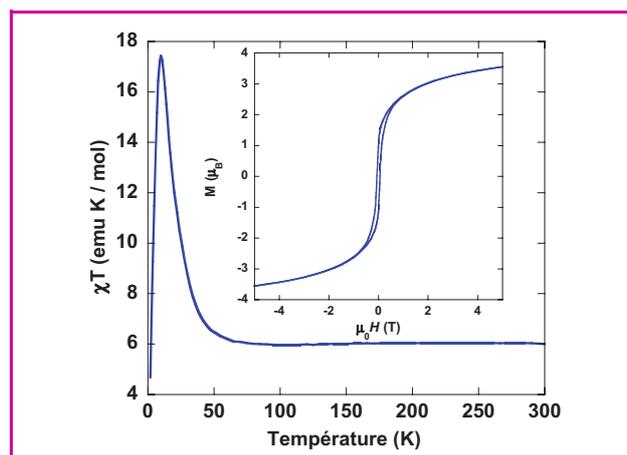


Figure 14 - Complexes dérivés de salen utilisés dans ce travail (M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)).

En revanche, les complexes de Ni(II)(salenSO₃) sont suffisamment stables et inertes pour ne pas subir cette réaction parasite de transmétallation lors de leur insertion dans les hydroxydes lamellaires. Ces observations sont en accord avec l'ordre de stabilité relative de complexes analogues (Ni > Cu > Co >> Zn) [31]. Dans le cas des hydroxydes de cuivre hybrides, nous comprenons cette réaction de transmétallation par la formation de lacunes octaédriques dans les feuillet inorganiques, l'ion Cu(II) du feuillet inorganique venant remplacer l'ion Zn(II) ou Co(II) dans la cavité salen. Ces ions Zn(II) ou Co(II) viennent alors compenser les lacunes de cuivre créées dans la couche inorganique, en adoptant un environnement tétraédrique de part et d'autre de la couche. Il se forme ainsi une triple couche inorganique, de structure générale analogue à celle de l'hydroxy-acétate de cobalt présentée plus haut. La formation de cette triple couche dans le cas de l'insertion de salen de Zn(II) ou de Co(II) dans l'hydroxy-acétate de cuivre se traduit notamment par une augmentation très sensible de la distance interlamellaire (paramètre *d*), par comparaison avec le cas de l'insertion de salen de Cu(II) ou de Ni(II) pour lequel il n'y a pas de réaction de transmétallation (figure 15).

Figure 15 - Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour les composés Cu(SalenSO₃)₂Cu (rose), Ni(SalenSO₃)₂Cu (orange), Zn(SalenSO₃)₂Cu (violet) et Co(SalenSO₃)₂Cu (marron) (Cu Kα₁ = 0,1540598 nm).

Nous ne détaillerons pas ici les propriétés de tous les composés obtenus ; à titre d'exemple, la figure 16 montre les propriétés magnétiques du composé Ni(SalenSO₃)₂Co, de formule Co₂(OH)_{3,32}(Ni(SalenSO₃))_{0,34}·4,4 H₂O avec une distance interlamellaire de 2,22 nm. Dans ce cas, le

Figure 16 - Comportement magnétique en fonction de la température du composé Ni(SalenSO₃)₂Co. En insert : aimantation en fonction du champ à 1,8 K.

composé de Ni(II) inséré est diamagnétique (le Ni(II) est en géométrie plan-carré) et le composé présente un ordre ferrimagnétique, avec une température de mise en ordre de 6,1 K et un champ coercitif à 1,8 K de 65 mT.

La possibilité de faire varier relativement facilement la nature du métal du complexe que l'on insère ouvre des perspectives très intéressantes dans la modulation des propriétés, tant magnétiques qu'optiques (luminescence, chiralité ou optique non linéaire) des composés hybrides formés. À titre d'exemple, l'insertion de complexes chiraux aboutit à des aimants chiraux, présentant du dichroïsme optique (figure 17).

Conclusion et perspectives

Nous espérons avoir montré dans cet article l'extrême versatilité et la richesse de ces systèmes hydroxydes lamellaires simples. Les méthodes illustrées ici permettent d'envisager l'insertion, et le greffage, de molécules fonctionnelles variées. Bien sûr, de très nombreuses études restent à mener pour pouvoir concevoir à façon des matériaux lamellaires multifonctionnels et mettre en évidence les éventuelles synergies entre les propriétés magnétiques du réseau inorganique et la propriété apportée par la molécule insérée. En ce sens, l'insertion-greffage de complexes de métaux de transition est prometteuse, car les propriétés apportées peuvent être multiples (conductivité, luminescence, chiralité, magnétisme, électroactivité, etc.) et modulables par le changement d'ion métallique.

Enfin, l'un des prolongements importants de ces études consiste en la mise en forme de ces matériaux : le contrôle

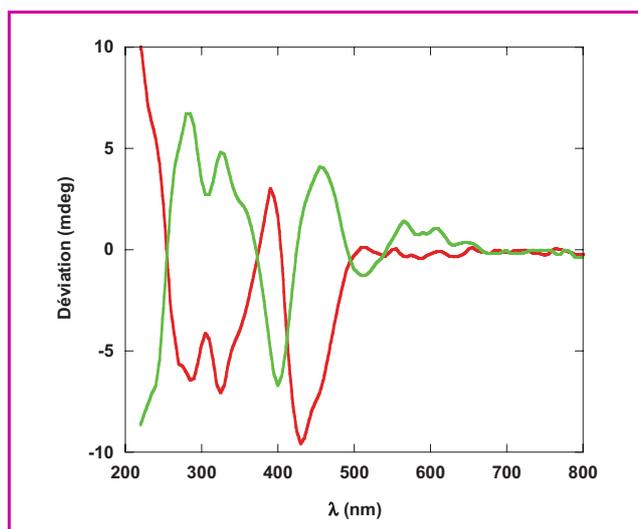


Figure 17 - Spectres de dichroïsme circulaire (phase solide, matrice de KBr) pour les composés $\text{Ni}(\text{CysalenSO}_3(\text{RR}))\text{Cu}$ (vert) et $\text{Ni}(\text{CysalenSO}_3(\text{SS}))\text{Cu}$ (rouge).

de la dispersité en taille de cristallites et la formation de films minces constituent actuellement l'un de nos axes de travail, qui devrait permettre notamment de faciliter la mise au point de dispositifs optiques.

Remerciements

Les auteurs remercient le CNRS, l'Université de Strasbourg, le Ministère de l'Éducation nationale et de la Recherche (thèse de Séraphin Eyele-Mezui), l'Agence Nationale de la Recherche (contrat ANR-06-JCJC-0008) et l'Agence Universitaire de la Francophonie du Sénégal (bourse d'étude de Mayoro Diop) pour le financement de ces recherches. Ils remercient également les nombreuses personnes qui participent à ces travaux : Cédric Leuvre (MEB), Didier Burger (ATG-ATD) et Alain Deroy (mesures squid) (IPCMS-DCMI, Strasbourg), Hicham Ahrach et Loïc Mager (ONL), Jean-Pierre Vola, Olivier Crégut (électronique et montages optiques), Matthieu Gallart et Pierre Gilliot (photoluminescence) (IPCMS-DON, Strasbourg), Philippe Turek, Sylvie Choua et Maxime Bernard (RPE) (Institut de chimie, Strasbourg), Régis Guillot (DRX monocristaux) et Éric Rivière (photomagnétisme) (ICMMO, Orsay), Jean-François Bardeau (résonance Raman) et Jean-Marc Grenèche (Mössbauer) (LPEC, Le Mans), Adel Mesbah et Michel François (résolution structurale) (Institut Jean Lamour, Nancy).

Références

- [1] *Functional Hybrid Materials*, P. Gómez-Romero, C. Sanchez (eds), Wiley-VCH, 2004.
- [2] Li M., Mann S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47(49), p. 9476.
- [3] Tokura Y., *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 1998, 3, p. 175.
- [4] Rabu P., Drillon M., *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, Vol 1, H.S. Nalwa (ed), American Scientific Publishers, Los Angeles, 2003, p. 297.
- [5] Rabu P., Drillon M., Awaga K., Fujita W., Sekine T., *Magnetism: Molecules to Materials II. Molecules-Based Materials*, J.S. Miller, M. Drillon (eds), Wiley-VCH, 2001, p. 357.
- [6] Masciocchi N., Corradi E., Sironi A., Moretti G., Minelli G., Porta P., *J. Sol. St. Chem.*, 1997, 131(2), p. 252.
- [7] Drillon M., Panissod P., *J. Magn. Magn. Mat.*, 1998, 188, p. 93.

- [8] Rabu P., Rueff J.-M., Huang Z.L., Angelov S., Souletie J., Drillon M., *Polyhedron*, 2001, 20(11-14), p. 1677.
- [9] Laget V., Hornick C., Rabu P., Drillon M., Turek P., Ziesel R., *Adv. Mater.*, 1998, 10(13), p. 1024.
- [10] Demessence A., Rogez G., Rabu P., *Chem. Mater.*, 2006, 18(13), p. 3005.
- [11] Demessence A., Rogez G., Rabu P., *L'Act. Chim.*, 2006, 293, p. 17.
- [12] Demessence A., Yassar A., De Brion S., Rogez G., Rabu P., manuscrit en préparation.
- [13] Rueff J.-M., Nierengarten J.-F., Gilliot P., Demessence A., Crégut O., Drillon M., Rabu P., *Chem. Mater.*, 2004, 16(15), p. 2933.
- [14] Shimizu H., Okubo M., Nakamoto A., Enomoto M., Kojima N., *Inorg. Chem.*, 2006, 45(25), p. 10240.
- [15] Delahaye E., Eyele-Mezui S., Bardeau J.-F., Leuvre C., Mager L., Rabu P., Rogez G., *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(34), p. 6106.
- [16] Griffiths J., *Chem. Soc. Rev.*, 1972, 1, p. 481.
- [17] Delaire J.A., Nakatani K., *Chem. Rev.*, 2000, 100(5), p. 1817.
- [18] Delorme N., Bardeau J.-F., Bulou A., Poncin-Epaillard F., *Langmuir*, 2005, 21(26), p. 12278.
- [19] Rivolo P., Pirasteh P., Chaillou A., Joubert P., Kloul M., Bardeau J.-F., Geobaldo F., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, 100(1-2), p. 99.
- [20] Guendouz M., Pedrono N., Etesse R., Joubert P., Bardeau J.-F., Bulou A., Kloul M., *Phys. Stat. Sol. A*, 2003, 197(2), p. 414.
- [21] Latterini L., Nocchetti M., Aloisi G.G., Costantino U., Elisei F., *Inorg. Chim. Acta*, 2007, 360(3), p. 728.
- [22] Benard S., Yu P., Audiere J.P., Riviere E., Clement R., Guilhem J., Tchertanov L., Nakatani K., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(39), p. 9444.
- [23] Lacroix P.G., Clément R., Nakatani K., Zyss J., Ledoux I., *Science*, 1994, 263, p. 658.
- [24] Gentili P.L., Costantino U., Vivani R., Latterini L., Nocchetti M., Aloisi G.G., *J. Mater. Chem.*, 2004, 14(10), p. 1656.
- [25] Fujita W., Awaga K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(19), p. 4563.
- [26] Coradin T., Clément R., Lacroix P.G., Nakatani K., *Chem. Mater.*, 1996, 8(8), p. 2153.
- [27] Colón J.L., Yang C.-Y., Clearfield A., Martin C.R., *J. Phys. Chem.*, 1988, 92(20), p. 5777.
- [28] Huang G., Ma S., Zhao X., Yang X., Ooi K., *Chem. Commun.*, 2009, 3, p. 331.
- [29] Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, 1993.
- [30] Hayashi H., Hudson M.J., *J. Mater. Chem.*, 1995, 5(5), p. 781.
- [31] Calvin M., Melchior N.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70(10), p. 3270.



E. Delahaye



S. Eyele-Mezui



M. Drillon



P. Rabu



G. Rogez



M. Diop



R. Welter

Émilie Delahaye est post-doctorante, Séraphin Eyele-Mezui est doctorant, Marc Drillon et Pierre Rabu sont directeurs de recherche, Guillaume Rogez (auteur correspondant) est chargé de recherche au Département de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS-DCMI)*. En 2008, le travail de Guillaume Rogez a été récompensé par la Médaille de bronze du CNRS.

Mayoro Diop est doctorant à l'Université Cheik Anta Diop de Dakar (Sénégal).

Richard Welter est professeur à l'Université de Strasbourg (Institut de Chimie)**.

* IPCMS-DCMI (UMR CNRS-UdS 7504), 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2.
Courriel : rogez@ipcms.u-strasbg.fr

** Laboratoire Decomet, Institut de Chimie de Strasbourg (UMR CNRS-UdS 7177), 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg.

Capter le CO₂

Pourquoi ? Comment ? Avec quelles contraintes ?

Hélène Lepaumier, Dominique Picq et Pierre-Louis Carrette

Résumé

Au cours du siècle dernier, le développement rapide de l'économie a contribué à l'accélération des rejets de CO₂ dans l'atmosphère, susceptible d'entraîner une augmentation non contrôlée de la température. Malgré l'éventail des mesures alternatives proposées pour lutter contre l'effet de serre (économies d'énergies, transports propres, énergies renouvelables), le recours au captage et stockage du CO₂ semble être une voie intéressante, voire inévitable. Ce procédé consiste à capter le CO₂ des fumées industrielles, à le transporter par bateaux ou gazoducs et finalement à le stocker dans des réservoirs géologiques. Les industries et centrales électriques sont les principales sources d'émissions de CO₂ d'origine humaine (environ 60 %). Parmi les différentes technologies qui existent, le captage en post-combustion est à l'heure actuelle la plus avancée car elle peut s'appliquer à des unités déjà existantes. Le CO₂ est absorbé sélectivement par des amines selon une réaction chimique réversible. Cette technique présente un réel potentiel mais est limitée par la dégradation de ces amines. Les composés ainsi générés entraînent des conséquences fâcheuses pour le procédé, telles la corrosion, des pertes de solvants, l'encrassement des équipements, ce qui représente donc un coût supplémentaire non négligeable. De nombreux travaux sont en cours afin d'améliorer ce concept très innovant.

Mots-clés

Captage du CO₂, post-combustion, amines, dégradation.

Abstract

CO₂ capture: why, how, with what constraints?

Since 1900's, the fast-expanding industrialization has led to significant increase of CO₂ emissions into atmosphere, which has contributed to global warming. In spite of alternative options development to reduce greenhouse effect (energy savings, green transport, and renewable energies), CO₂ capture and storage is an interesting, perhaps inevitable climate change mitigation measure. In fact, one of the most significant sources of CO₂ emissions worldwide is industrial fumes (flue gas stream, coal-fired power plants, refineries, cement, manufacturing plants). The process consists in recovering CO₂ from flue gas streams, carrying by ships or pipelines and finally storing in depleted gas or oil fields or in deep saltwater aquifers. Among different considered solutions, post-combustion capture is now the most advanced technology because it can be applied to retrofit plants. Current applications are based on a reversible chemical reaction between CO₂ and aqueous amine solution, which permits selective absorption. One of the main limits for this process is amine degradation, which leads to many by-products. These compounds generate many problems such as corrosion, fouling, solvent losses. As a consequence, the efficiency of capture units decreases and additional operating cost is a drawback. Thus, many investigations are still in course to improve this very promising concept.

Keywords

CO₂ capture, post-combustion, amines, dégradation.

L'effet de serre : ses causes et le rôle du CO₂

La Terre est soumise chaque jour à des rayons solaires : une partie est absorbée par l'atmosphère et l'autre par la Terre qui les transforme en chaleur et les renvoie dans l'atmosphère sous forme d'un rayonnement infrarouge. Les gaz à effet de serre – principalement vapeur d'eau, ozone, dioxyde de carbone et méthane – bloquent ces rayons et les renvoient vers le sol. La *figure 1* résume le bilan radiatif de la Terre.

Ce phénomène se renforce depuis des années car la quantité de gaz à effet de serre augmente (23 milliards de tonnes de CO₂ en 2004 et selon l'Agence internationale de l'énergie (AIE), 37 milliards de tonnes de CO₂ en 2030). Les émissions anthropiques ont différentes origines : - l'utilisation massive de combustibles fossiles (charbon, produits pétroliers, gaz naturel) et la déforestation, qui entraînent une augmentation accrue des émissions de CO₂ ;

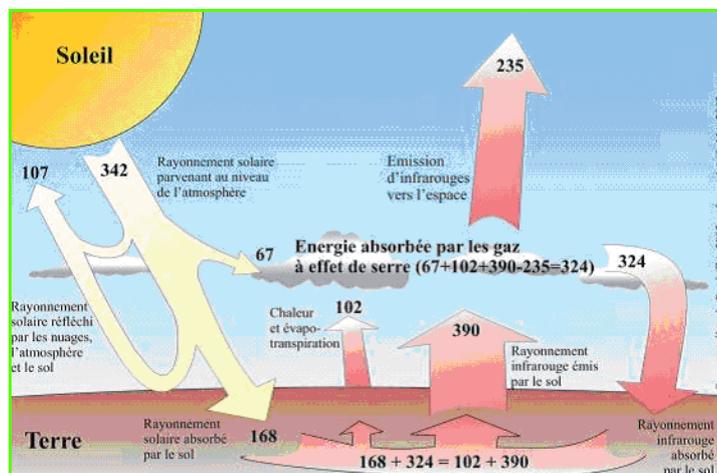


Figure 1 - Bilan radiatif de la Terre (en watts/m²).

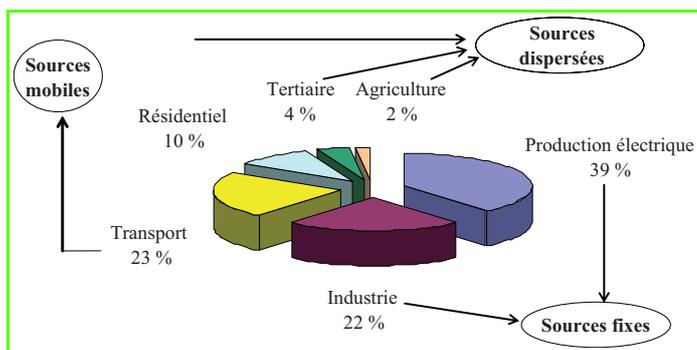


Figure 2 - Répartition par secteur des émissions de CO₂ dans le monde (AIE, 2005).

- l'hémioxyde d'azote et le méthane issus de l'augmentation du nombre de bovins et des décharges ;
- l'utilisation des CFC (gaz fluorés) dans les systèmes de réfrigération, conduisant à des rejets préoccupants en raison de leur longue durée de vie dans l'atmosphère. Ces émissions sont cependant de plus en plus faibles car la réglementation mondiale est très stricte en ce qui concerne ces gaz.

Selon un rapport du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) en février 2007, le gaz carbonique additionnel d'origine humaine serait responsable de 55 % de l'accroissement de l'effet de serre. La figure 2 montre la répartition des principales sources d'émission de CO₂ par secteur : 60 % des émissions sont dues aux activités de production électrique et à l'industrie. Dans la mesure où il s'agit de sources fixes, elles sont plus aisées à capter que les émissions liées au transport.

La figure 3 indique la répartition des sources fixes d'émissions de CO₂. On constate que les industries les plus émettrices sont les centrales électriques (plus de 70 %), les aciéries, les cimenteries, les raffineries et la pétrochimie, cette dernière représentant moins de 30 %.

L'accroissement des émissions correspond au développement accru de grands pays comme la Chine et l'Inde. Cette demande énergétique croissante a entraîné une réelle prise de conscience collective de ce problème. En 1997, les pays participant à la convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques (CCNUCC) ont ainsi adopté le Protocole de Kyoto. Cet accord vise une réduction de 5,2 % de la totalité des émissions de gaz à effet de serre sur la période 2008-2012 par rapport à leur niveau de 1990 (d'après un rapport de l'AIE en 2005 [1], les émissions mondiales de CO₂ liées à la consommation d'énergie ont augmenté de 20,5 % entre 1990 et 2003). La nouveauté de ce traité a été d'établir des engagements de réduction contraignants pour les pays dits développés (l'Union européenne s'est engagée

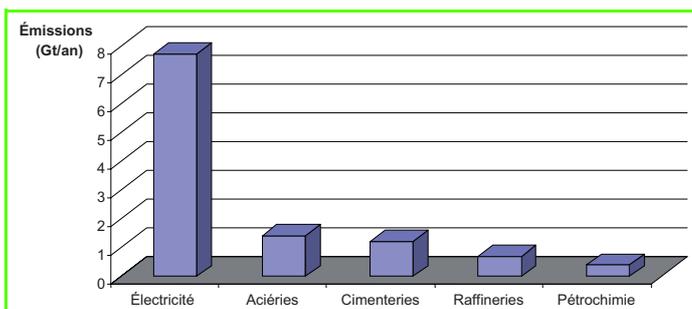


Figure 3 - Répartition des émissions de CO₂ dans le secteur industriel (AIE, 1994).

sur une réduction globale de 8 %) et de mettre en place des mécanismes de « flexibilité » pour les pays en voie de développement. Ce protocole a d'ores et déjà été ratifié par 156 pays malgré l'absence des États-Unis.

Aussi, parmi l'éventail des mesures qu'il est nécessaire de mettre en œuvre pour lutter efficacement contre l'effet de serre (économies d'énergie, transports alternatifs, énergies renouvelables...), le recours au captage et au stockage géologique du dioxyde de carbone s'avère aujourd'hui prometteur et complémentaire de toutes les mesures visant à diminuer sa production.

Principe du captage et du stockage du CO₂

Ce procédé consiste à capter le CO₂ au niveau des installations industrielles (centrales thermiques, cimenteries, raffineries, usines sidérurgiques...) et à le stocker dans des réservoirs géologiques (anciens gisements d'hydrocarbures, aquifères salins, veines de charbon), comme schématisé sur la figure 4 [2]. Ces émissions représentant près des deux tiers des émissions globales, le captage du CO₂ est donc une solution de transition permettant des réductions massives et immédiates des rejets de CO₂ en association à l'utilisation d'énergies fossiles.

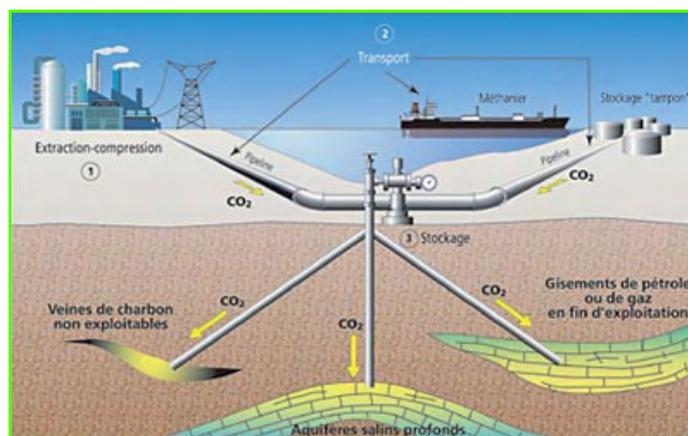


Figure 4 - Schéma du principe de captage et stockage du CO₂ (CCS - ADEME/BRGM/IFP).

Les trois principales sources industrielles émettrices de CO₂ ont pour origine les générateurs d'électricité et de chaleur, les hauts fourneaux et les fours des cimenteries. L'une des difficultés majeures du traitement des rejets industriels est la diversité des émissions selon le type d'activité. Le tableau 1 résume les principales caractéristiques des fumées à traiter [3].

Procédés pour isoler et capter le CO₂ dans les installations industrielles

À l'heure actuelle, trois technologies sont expérimentées en vue de capter le CO₂ à l'échelle industrielle : la post-combustion, la pré-combustion et l'oxy-combustion (figure 5). Ces procédés sont complémentaires car leur domaine d'application est différent selon le type d'industrie émettrice, la composition des fumées à traiter ou la nature des infrastructures existantes.

Le traitement en post-combustion (figure 5a) consiste à capter le CO₂ des fumées industrielles issues de la

Tableau I - Principales caractéristiques des rejets industriels [3].

	Générateur thermique		Hauts fourneaux	Fours des cimenteries	
	Gaz	Charbon			
Production	Puissance électrique 600 MW		4 10 ⁶ t d'acier/an	850 000 t de ciment/an	
Débits (Nm ³ .h ⁻¹)	3 10 ⁶	1,7 10 ⁶	5 10 ⁵	2,5 10 ⁵	
Pression	1 bar		3 bars	faible (< 1 bar)	
Composition des fumées	CO ₂ (%)	3	14	19 à 30	
	O ₂ (%)	14	4 à 8	/	
	Autres	N ₂ (75 %) H ₂ O (7 %)	N ₂ (71-75 %) H ₂ O (7 %)	CO (20 à 40 %), N ₂ +Ar (9 à 40 %) H ₂ (4 à 7 %) H ₂ O (15 %)	CO (0,1 %) N ₂ +Ar (65 %) H ₂ O (5 à 11 %)
	Impuretés (ppm)	/	SOx, NOx	NO, H ₂ S, COS, HCN, poussières	SOx, NOx, poussières

combustion de charbon ou de gaz principalement. Cette technique permet de traiter de larges volumes de fumées à faible teneur en CO₂ et à faible pression. L'avantage principal est la possibilité de l'appliquer sur des infrastructures existantes. Des pilotes sont actuellement en fonctionnement à Sleipner en Norvège et à Esbjerg au Danemark.

Le traitement en pré-combustion consiste à convertir initialement les combustibles fossiles en dioxyde de carbone et hydrogène (*figure 5b*). Ce procédé présente un double avantage puisqu'il permet, en plus du captage de CO₂, de produire de l'hydrogène, gaz qui peut être utilisé par les centrales électriques ou comme comburant pour les véhicules. Néanmoins, cette technique est plus chère que celle du captage en post-combustion et n'est applicable que pour les nouvelles installations.

Le traitement en oxy-combustion consiste à effectuer la combustion des matières premières avec de l'oxygène pur. Les fumées rejetées ne sont donc plus composées que de vapeur d'eau et de CO₂, composants facilement séparables par refroidissement (*figure 5c*). Cette technologie permet le traitement de volumes de gaz plus faibles et plus concentrés en CO₂. Elle permet également de revamper les chaudières

existantes, mais le coût élevé reste une limite pour une application à grande échelle.

Méthodes de captage du CO₂ en post-combustion

Plusieurs techniques sont envisagées pour séparer le CO₂ des fumées industrielles :

- L'*absorption* réactive par des solvants chimiques (amines, carbonates) est le procédé le plus utilisé à l'heure actuelle. Le coût énergétique de la régénération du solvant reste cependant l'un des principaux inconvénients.
- L'*adsorption* sur des solides (amines imprégnées, carbonatation, dolomite, zirconates, MOF) reste coûteuse en investissement et convient surtout au traitement de gaz à faible concentration en acide. Il faut néanmoins faire attention à la stabilité de ces solides au contact des impuretés contenues dans les fumées.
- L'utilisation de *membranes* de séparation ou d'adsorption (polymères, céramiques) est peu appropriée dans le cas des fumées à faible teneur en CO₂, mais son association avec un solvant (contact membranaire) est une option qui pourrait s'avérer très intéressante. De même, la bonne tenue des membranes en présence de gaz et d'amines est un point à considérer.
- La *cryogénie* est une technologie particulièrement répandue dans le cas des fumées très concentrées en CO₂.

Captage du CO₂ par « lavage » avec des amines

Principe du procédé

Dans le cas du captage en post-combustion, les fumées contiennent généralement 73 % de N₂, 15 % de CO₂, 5 % d'O₂ et 7 % d'H₂O en volume. Le CO₂ est absorbé sélectivement dans une solution aqueuse d'amine (appelée couramment solvant) via une réaction chimique réversible (carbamation et/ou carbonatation). La régénération est effectuée en augmentant la température, ce qui permet de déplacer l'équilibre de la réaction. Le procédé typique du captage de CO₂ par l'amine de référence (éthanolamine : MEA) est décrit sur la *figure 6* [4].

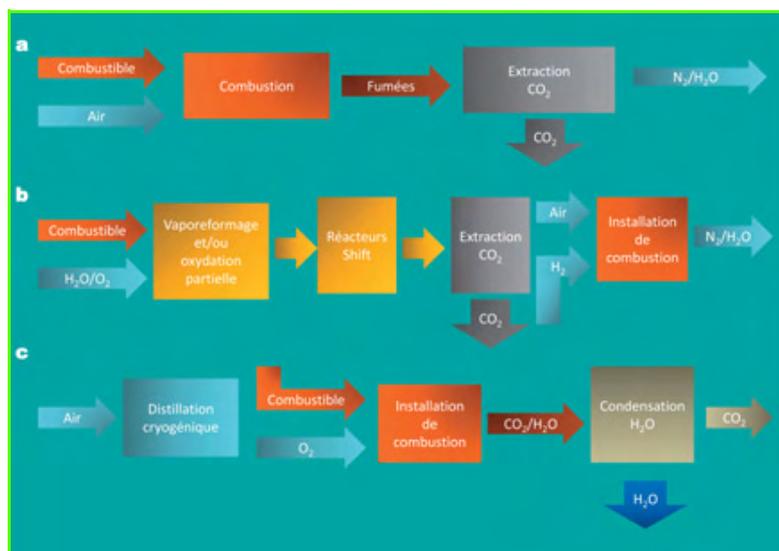


Figure 5 - Principe du captage du CO₂ en a) post-combustion, b) pré-combustion et c) oxy-combustion.

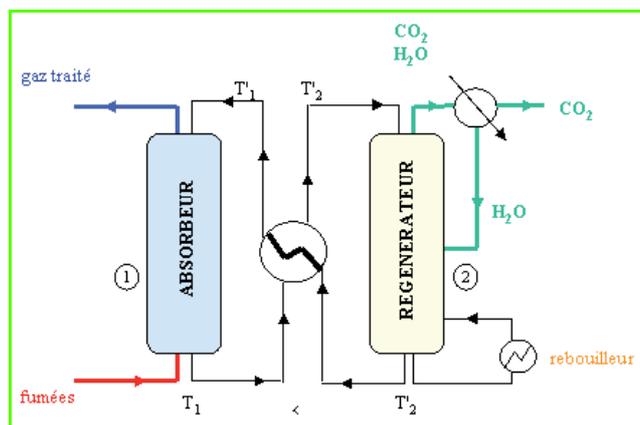


Figure 6 - Principe du procédé de captage du CO₂ par un solvant.

Dans le procédé de captage du CO₂, la température est comprise entre 40 °C (température d'entrée des fumées dans l'absorbeur) et 120 °C (température au fond du régénérateur), et la pression est proche de la pression atmosphérique. Dans l'absorbeur, le CO₂ réagit de façon réversible avec la MEA et donne principalement un carbamate d'ammonium dont une partie peut être hydrolysée en carbonate (étape 1, *figure 7a*).

La fumée appauvrie en CO₂ est alors rejetée dans l'atmosphère ; l'objectif est de capter 90 % du CO₂. La solution d'amine chargée en CO₂ ($\alpha = 0,4-0,5$ mol CO₂/mol MEA) est, quant à elle, préchauffée dans un échangeur charge-effluent, lieu de transfert de chaleur entre la solution enrichie en CO₂ à T₁ et la solution appauvrie à T₂.

Au niveau du régénérateur, il faut fournir de l'énergie pour augmenter la température : celle-ci est fournie par le rebouilleur. Trois phénomènes énergétiques se superposent alors :

- chaleur de réaction afin de déplacer l'équilibre thermodynamique ;
- énergie de stripping : vaporisation d'eau pour entraîner le CO₂ par abaissement de sa pression partielle ;
- chaleur sensible : énergie afin de chauffer la solution d'amine chargée en CO₂ à la température T₂.

Dans ces conditions, il y a déplacement de l'équilibre et on assiste à la régénération de l'alcanolamine et à la libération du CO₂ (étape 2, *figure 7b*). Le mélange CO₂/H₂O est alors refroidi de manière à condenser l'eau et à la réinjecter dans le régénérateur. Le CO₂ est comprimé pour être transporté puis stocké. La pureté du CO₂ doit être supérieure à 95 % pour qu'il puisse être comprimé, mais en général, une pureté supérieure à 99 % est atteinte avec ce procédé.

Le solvant appauvri en CO₂ (dans le cas de la MEA, $\alpha = 0,21$) traverse de nouveau l'échangeur charge-effluent

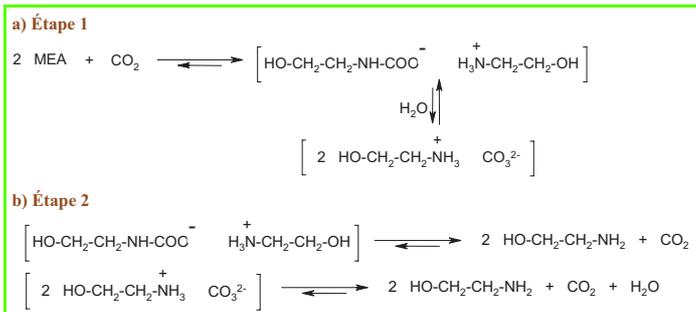


Figure 7 - Les deux étapes du procédé de captage du CO₂ en post-combustion.

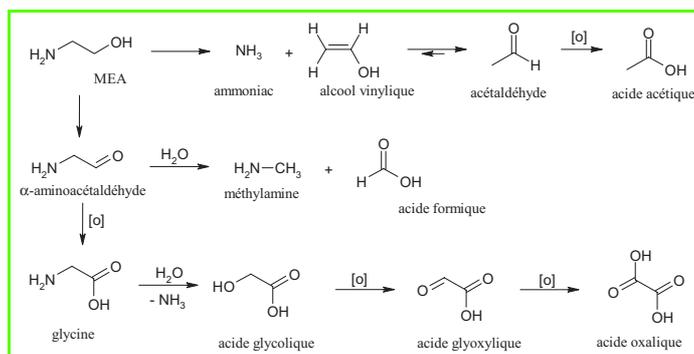


Figure 8 - Dégradation oxydative de la MEA (d'après [8]).

et, une fois refroidi à la température T₁, il est réintroduit en tête d'absorbeur afin de capter de nouveau le CO₂.

Limitations dues aux amines

Plusieurs critères entrent en compte dans le choix de l'amine : viscosité, capacité et cinétique d'absorption, solubilité dans l'eau, tension de vapeur, énergie de régénération, prix, toxicité et stabilité chimique. Jusqu'à présent, la MEA est l'amine qui répond le mieux à ces différents paramètres, surtout des points de vue cinétique et thermodynamique [5]. Néanmoins, quelques compagnies proposent de nouvelles amines, de structure confidentielle, permettant également le captage du CO₂ (Cansolv [6], Mitsubishi [7]).

L'un des inconvénients majeurs de la MEA est sa dégradation dans les conditions de mise en œuvre : les gaz acides contenus dans les fumées (CO₂, H₂S, COS, SO_x et NO_x) provoquent une détérioration prématurée de l'alcanolamine. Les produits de dégradation formés peuvent être ainsi à l'origine de phénomènes de corrosion, de moussage et de perte de capacité d'absorption et d'encrassement des unités. Cette dégradation entraîne donc une baisse d'efficacité du procédé ainsi que des problèmes opératoires, donc des coûts opérationnels supplémentaires car il est nécessaire de traiter la solution dégradée.

• Formation de sels stables thermiquement

De nombreux rapports industriels font état de la présence d'acides carboxyliques dans les solvants d'unités de traitement de gaz aux amines. Les principaux acides identifiés sont les acides formique, acétique et oxalique.

Rooney *et coll.* [8] ont essayé d'expliquer la formation de ces acides carboxyliques, par exemple à partir de la monoéthanolamine, comme indiqué sur la *figure 8*. Les acides vont réagir avec les amines pour former des sels appelés « heat stable amine salts » (HSAS). Ces acides ayant une acidité plus forte que celle de l'acide carbonique (*tableau II*), leurs sels sont plus stables et il est plus difficile de régénérer l'amine dans la colonne de stripping (d'où le nom de sels stables thermiquement). De plus, ces sels sont aussi à l'origine des phénomènes d'encrassement observés sur les installations industrielles.

Tableau II - pKa des différents acides.

Acide	Équilibre acide-base	pKa
Oxalique	HOOC-COOH ↔ HOOC-COO ⁻ + H ⁺	1,2
	HOOC-COO ⁻ ↔ ⁻ OOC-COO ⁻ + H ⁺	4,2
Formique	HCOOH ↔ HCOO ⁻ + H ⁺	3,7
Acétique	CH ₃ COOH ↔ CH ₃ COO ⁻ + H ⁺	4,7
Carbonique	HOC(O)OH ↔ HOC(O)O ⁻ + H ⁺	6,4

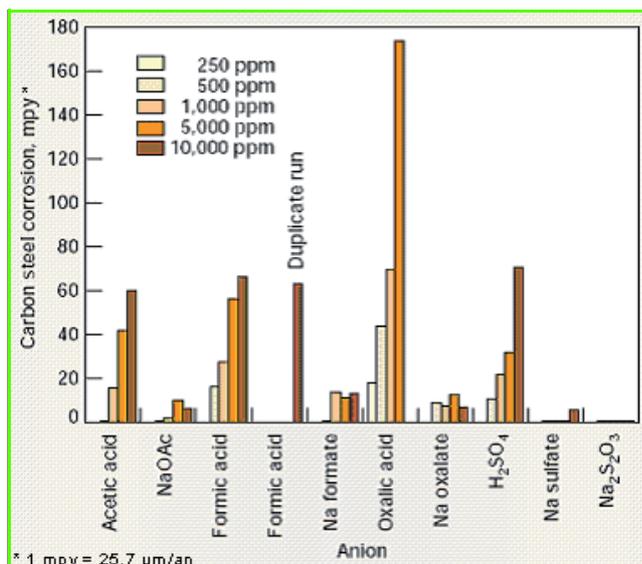


Figure 9 - Influence de différents acides et sels d'acides sur la corrosion de l'acier carbone.

• Corrosion

Les acides et sels d'acides ont également été identifiés comme étant responsables de la corrosion prématurée des unités. La figure 9 [9-10] montre l'influence des différents acides sur la corrosion de l'acier carbone à 121 °C. L'acide oxalique est particulièrement néfaste pour les installations car il a la propriété de chélater les métaux de transition comme le fer. D'autres composés tels que la *N*-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine (HEEDA) et la bicine possèdent ces mêmes propriétés d'après Clark *et coll.* [11] (figure 10). Ces produits chélatent le métal oxydé et exposent ainsi le « nouveau » métal à une suroxydation : une augmentation importante de la corrosion est alors observée.

Les études de corrosion effectuées par Rooney et Daniels [12] ont permis de faire des recommandations sur la concentration maximale en acide acceptable pour une installation en acier carbone : [Oxalate] = 250 ppm ; [Formate] = 500 ppm ; [Acétate] = 1 000 ppm.

Conclusion

Le captage du CO₂ en post-combustion présente l'avantage d'être aujourd'hui le procédé le plus avancé car il en est déjà au stade de la commercialisation et peut, en outre, s'adapter en aval des installations existantes. La disponibilité des solvants à base d'amine pour une application à l'échelle industrielle fait partie des atouts majeurs pour le développement de cette technologie comme sa flexibilité dans la mesure où elle peut s'adapter facilement sur la majorité des centrales au charbon déjà existantes. Le principal inconvénient est son coût élevé, lié à l'utilisation d'une partie de la vapeur de la centrale et de l'électricité produite conduisant à une perte de onze points de rendement sur la centrale, soit environ un quart. Par ailleurs, l'investissement est important, de l'ordre de 40 % par rapport à celui de la centrale. Les procédés basés sur la transformation du combustible permettant l'extraction du CO₂ avant la combustion (schémas en pré-combustion) ou sur l'utilisation de l'oxygène comme comburant (schémas

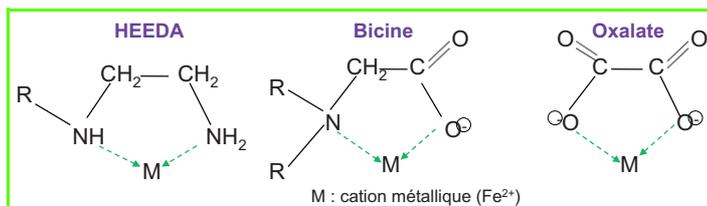


Figure 10 - Chélation des métaux (d'après [11]).

en oxy-combustion) imposent une conception nouvelle de l'unité mais offrent l'avantage de fournir un effluent plus riche en CO₂ facilitant le captage.

En parallèle du stockage du CO₂, il est intéressant d'envisager sa valorisation qui s'inscrirait dans une démarche de développement durable de transformation d'un déchet en une matière première.

Références

- [1] Agence internationale de l'énergie, COP 11, Montréal (Canada), 11th Session of the conference of the parties to the United Nations Framework Convention on climate change, 28 nov.-9 déc. 2005.
- [2] *Capter et stocker le CO₂ dans le sous-sol*, co-édité par IFP, ADEME et BRGM, 2007.
- [3] Gimenez M., Walenta G., Borlee J., Camy-Portenabe J., Saysset S., Broutin P., Séminaire ANR, Pau, 12-13 déc. 2007.
- [4] Goff G.S., Rochelle G.T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, p. 6400.
- [5] Aboudheir A., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., Idem R., *Chem. Eng. Sci.*, 2003, 58, p. 5195.
- [6] Hakka L.E., Ouimet M.A., Cansolv Technologies Inc., EP 1806171A1, 2007.
- [7] a) Mimura T. *et al.*, Mitsubishi Heavy Industries Ltd, US Patent 2008078292, avril 2008 ; b) Yasuyuki Y. *et al.*, 7th International conference on greenhouse gas control technologies, Vancouver, 2004.
- [8] Rooney P.C., Dupart M.S., Bacon T.R., *Hydrocarbon Process. Int. Ed.*, 1998, 77, p. 109.
- [9] Rooney P.C., Bacon T.R., Dupart M.S., *Hydrocarbon Process. Int. Ed.*, 1996, 75, p. 95.
- [10] Rooney P.C., Dupart M.S., Bacon T.R., *Hydrocarbon Process. Int. Ed.*, 1997, 76, p. 65.
- [11] Clark P.D., Dowling N.I., Davis P.M., Introduction to sulphur chemistry and sulphur handling, Sulphur 2004 Conference, Barcelone (Espagne), 24 oct. 2004.
- [12] Rooney P.C., Daniels D.D., *Petroleum Technol. Quarterly*, 1998, p. 97.



H. Lepaumier



D. Picq



P.-L. Carrette

Hélène Lepaumier est docteur en chimie et **Dominique Picq** (*auteur correspondant*) est chargé de recherche CNRS au Laboratoire « Matériaux organiques à propriétés spécifiques » (LMOPS), CNRS/Université de Savoie*.

Pierre-Louis Carrette

est ingénieur de recherche à l'Institut Français du Pétrole (IFP)**.

* LMOPS, UMR 5041 CNRS/Université de Savoie, Chemin du Canal, 69360 Solaise.

Courriels : helene.lepaumier@laposte.net, picq@lmops.cnrs.fr

** IFP, Chemin du Canal, BP 3, 69360 Solaise.

Courriel : p-louis.carrette@ifp.fr

Les unités de base et les étalons

Un regard nouveau

Yves Jeannin

Résumé	Par convention internationale, il existe actuellement sept unités de base : le mètre, la seconde, le kilogramme, l'ampère, le kelvin, la mole et la candela. Chacune d'entre elles est définie et reliée à un étalon plus ou moins accessible. Les progrès considérables de la physique donnent l'idée de se référer à des constantes universelles majeures, comme la vitesse de la lumière, dont on fixe exactement la valeur sans unité. Dès lors, un nouveau système pourrait être mis sur pied : seule la seconde garderait le statut d'unité de base alors que le mètre, le kilogramme, le volt et le kelvin prendraient le statut d'unités dérivées et n'auraient donc plus besoin d'étalons. La mole pose cependant un problème particulier.
Mots-clés	Unités, étalons, nouvelles définitions, nouvelles unités de base.
Abstract	Base units and standards: a new approach By international agreement, there presently are seven base units: meter, second, kilogram, ampere, kelvin, mole, and candela. Each of them is uniquely defined and given a standard more or less easy to handle. Considerable progresses of modern physics suggest to use major universal constants as fixed exactly without unit, for example the speed of light. Consequently, a new system might be set up: only the second would keep its statute of base unit while the meter, the kilogram, the volt and the kelvin would become derived units and would not need to be referred any longer to a standard. Nevertheless the mole raises a particular problem.
Keywords	Units, standards, new definitions, new base units.

Toute démarche scientifique ou technique passe par une mesure, les chercheurs et les ingénieurs le savent et le pratiquent. C'est tout aussi vrai dans la vie courante, même si c'est devenu tellement habituel que l'on ne s'en aperçoit même plus : tout achat de fruits et légumes au marché passe par une mesure de poids, toute personne qui se déplace porte attention à la vitesse de son véhicule, à la distance à parcourir et au temps qu'elle va mettre. Que ce soit la couturière qui taille un vêtement, l'électricien qui passe des fils dans une maison neuve, ou le camionneur qui charge son véhicule, tout le monde a besoin de pouvoir mettre une unité derrière la valeur numérique de sa mesure.

Ce n'est pas tout : il faut que l'unité ait la même signification pour tout le monde. Le gallon anglais ne correspond pas au même volume que le gallon américain (4,54 litres contre 3,78) : si un aviateur anglais demande aux États-Unis le plein d'essence en gallons pour rentrer en Angleterre sans prendre garde à cette différence, son avion s'arrêtera au milieu de l'Atlantique ! Il est absolument indispensable de se mettre d'accord sur les unités et leur signification ; cela fait l'objet d'accords internationaux. Les unités sont très nombreuses et certaines d'entre elles en impliquent d'autres. L'unité de vitesse, le kilomètre à l'heure par exemple, demande que l'on précise au préalable le kilomètre et l'heure. Ces deux unités se présentent comme étant des unités primaires indépendantes et l'unité de vitesse est une unité dérivée. L'énergie cinétique correspond au déplacement d'une masse : la masse se présente comme une autre unité indépendante ; par contre, l'unité d'énergie est une unité dérivée. La puissance est une énergie rapportée à l'unité de temps ; c'est une autre unité dérivée. La puissance électrique est le produit de la différence de potentiel V par l'intensité I ; elle peut se comparer à la

puissance mécanique, l'unité est la même. Dès lors, il faut définir soit le volt pour avoir l'ampère, soit l'ampère pour avoir le volt. D'où une autre unité indépendante, etc.

Une seule unité de base : la seconde ?

Cette introduction révèle la nécessité de trouver les unités indépendantes auxquelles on se référera, de les définir et de se donner un étalon pour chacune d'elles. Les unités indépendantes que l'on appelle unités de base retenues actuellement par la Conférence générale des poids et mesures (CGPM) sont le mètre, la seconde, le kilogramme, l'ampère, la mole, le kelvin et la candela. La définition la plus célèbre d'une unité et le choix correspondant de son étalon sont ceux du mètre : il fut d'abord décrit comme étant la dix millionième partie du quart de la longueur du méridien terrestre. Cette définition relie le mètre à une distance à laquelle tout le monde a accès et qui se présente comme étant invariable dans le temps ; ce sont de gros avantages. Il n'en reste pas moins vrai que ce n'est pas particulièrement commode de s'y référer dans la pratique. C'est pourquoi on en est rapidement arrivé à fabriquer un mètre étalon, objet déposé au Pavillon de Breteuil. Cependant, comment fait celui qui est à Vladivostok pour comparer son mètre à l'étalon du Pavillon de Breteuil ? D'autant plus qu'il est dans un véritable coffre-fort, en atmosphère rigoureusement contrôlée, et que le simple fait de le manipuler risque de l'altérer ! On a donc fabriqué des étalons secondaires, mais sont-ils vraiment identiques entre eux et identiques à l'étalon primaire ? Restent-ils immuables dans le temps ? Pas si sûr, c'est pourquoi on a cherché mieux.

Un phénomène physique peut être reproduit par toute personne dans son laboratoire à n'importe quel moment, à

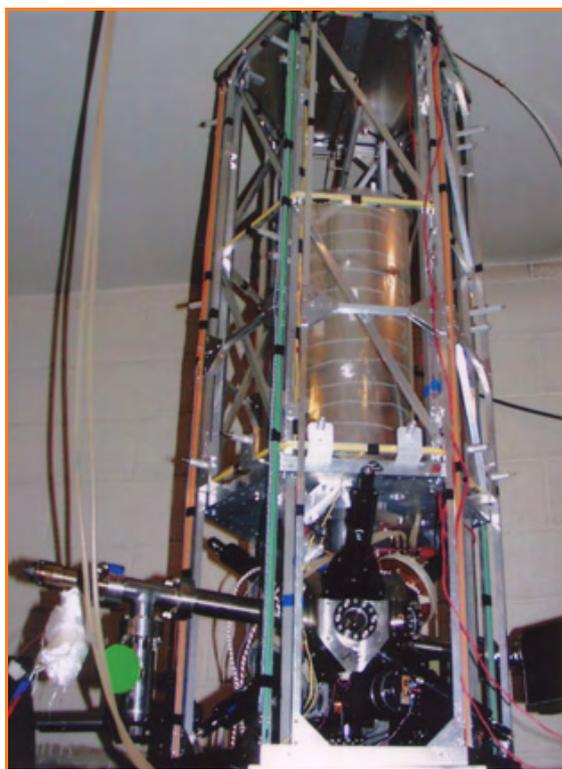


Figure 1 - Fontaine atomique installée au SYRTE-LNE qui sert à la définition de la seconde.

Photo aimablement communiquée par Christophe Salomon du Laboratoire Kastler-Brossel de l'École Normale Supérieure.

n'importe quel endroit. Les transitions optiques entre deux niveaux d'énergie au sein d'un atome en sont l'exemple parfait. On peut définir la seconde sur cette base : c'est la durée de 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental du césium-133. Cette définition, qui date de 1967, s'avère excellente car la mesure d'une fréquence est extrêmement précise (figure 1). À partir de là, on définit le mètre comme étant la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le vide pendant un intervalle de temps de $1/299\,792\,458$ seconde. Cette définition, datée de 1983, repose cependant sur la mesure de la vitesse de la lumière à laquelle on donne finalement une valeur fixe.

Prenons les choses dans l'autre sens. La réflexion est fondée sur le fait qu'il existe des grandeurs physiques universelles que l'on sait mesurer avec une très grande précision. Cependant, elles sont si universelles qu'il vient à l'idée de les considérer comme de véritables constantes dont la propriété de base est d'être invariables (voir encadré 1).

Encadré 1

Quelques valeurs recommandées par CODATA 2002

Constante de Planck	$h = 6,6260693(11) \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Charge de l'électron	$e = 1,60217653(14) \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Boltzmann	$k = 1,3806505(24) \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,0221415(10) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
La vitesse de la lumière est déjà considérée comme une constante universelle dont la valeur est fixée exactement :	
$c = 299\,792\,458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	

Considérons le cas de la vitesse de la lumière. L'invariance de Lorentz en théorie de la relativité nous apprend que cette vitesse est indépendante du référentiel galiléen dans lequel elle est mesurée. Toutes les tentatives faites jusqu'à ce jour pour démontrer le contraire ont échoué. Dès lors, acceptons le statut de constante universelle comme une vérité première et donnons à la vitesse de la lumière une valeur fixe :

$$c = 299\,792\,458 \text{ exactement}$$

La seconde remarque de fond est qu'une constante n'a pas d'unité. On pourrait aller plus loin et se dire que puisque c'est une constante universelle, on peut donner à c la valeur 1. Ce serait pousser le bouchon un peu loin car toutes les grandeurs avec lesquelles nous sommes familiarisés en seraient changées et nous perdriions tous nos repères. Le passage du franc à l'euro nous a montré combien c'est compliqué.

Passons, sur cette base, à l'étape suivante, en utilisant la fameuse formule qui lie longueur d'onde λ et fréquence ν :

$$\lambda = 299\,792\,458/\nu \quad (1)$$

Il est aisé de voir que la fréquence étant mesurée en seconde⁻¹, la longueur d'onde a pour unité la seconde. C'est inattendu. On s'aperçoit qu'il n'est plus nécessaire de définir l'unité de longueur et donc de choisir un étalon de longueur.

Avec cette nouvelle façon de voir, la vitesse n'a plus d'unité, ce qui est évidemment homogène avec une vitesse de la lumière sans unité. Il faut cependant souligner que ce qui vient d'être dit concerne la métrologie. Dans la vie courante, on continuera bien évidemment d'utiliser le mètre et les unités dérivées usuelles ; on continuera de parler de la vitesse de sa voiture en kilomètre à l'heure.

Abordons l'étape suivante. En mécanique newtonienne, l'énergie cinétique est liée au déplacement d'une masse. Actuellement, la masse se définit par le prototype international appelé kilogramme étalon déposé au Pavillon de Breteuil à Sèvres ; 40 étalons secondaires ont été élaborés en même temps. On n'a pas trouvé mieux depuis 1901. Le problème est que les méthodes de mesure les plus modernes montrent que la masse de ces kilogrammes étalons fluctuent dans le temps et pas tous de la même façon, en moyenne de 80 μg par siècle, sans que l'on sache vraiment pourquoi. Cela devient très gênant pour un étalon auquel on est censé se rapporter. Certes, cette fluctuation ne troublera ni le vendeur ni l'acheteur d'un kilo de carottes. Néanmoins, si l'on fait de la métrologie, on va jusqu'au bout. Il faut donc trouver autre chose que le kilogramme étalon, un objet en platine iridié (figure 2).

Les avancées les plus modernes de la physique vont nous donner une approche intéressante. Einstein nous a appris que la masse est équivalente à l'énergie E par l'intermédiaire de la fameuse relation :

$$E = mc^2 \quad (2)$$

Par ailleurs, en physique quantique, la relation de Planck correspond à une autre façon de regarder l'énergie :

$$E = h\nu \quad (3)$$

N'oublions pas que nous regardons la vitesse de la lumière c comme une constante universelle sans unité dont la valeur a été fixée. La constante de Planck h joue un rôle central et capital en physique quantique. De la même façon, nous allons la regarder comme une constante universelle, dont la valeur peut de ce fait être fixée exactement et qui n'a



Figure 2 - Le kilogramme étalon en platine iridié déposé au Pavillon de Breteuil qui sert d'étalon depuis 1904.

Photographie reproduite avec l'accord du Bureau international des poids et mesures (BIPM) qui conserve l'intégralité des droits d'auteur, protégés internationalement, sur la forme et le contenu de ce document.

plus besoin d'unité. Dans ces conditions, l'identification des dimensions des relations (2) et (3) :

$$\begin{aligned} \dim[h\nu] &= \dim[mc^2] & (4) \\ \dim[6,6260693 \cdot 10^{-34} \cdot \nu] &= \dim[m(299\,792\,458)^2] \end{aligned}$$

montre que la masse a la même unité que la fréquence, soit la seconde⁻¹. Il n'est plus nécessaire de maintenir un étalon de masse.

Portons maintenant notre attention sur les unités électriques. Aujourd'hui, l'ampère est défini d'une façon sans doute compliquée mais sans ambiguïté, le volt étant une unité dérivée : l'ampère est l'intensité d'un courant qui, en circulant dans deux fils conducteurs parallèles, de longueur infinie et de section négligeable, placés à un mètre l'un de l'autre dans le vide, crée entre ces deux fils une force de $2 \cdot 10^{-7}$ newton par mètre. C'est la définition de 1948. Depuis, la physique quantique a progressé à pas de géant. Josephson a découvert un effet très particulier qui porte son nom et qui lui a valu le prix Nobel en 1973. Deux électrodes métalliques dans l'état supraconducteur sont séparées par une très mince couche d'isolant. Une tension continue V est appliquée entre ces deux électrodes ; il apparaît un courant, celui des paires de Cooper, qui oscille à la fréquence ν et qui se décrit par la relation :

$$V = (h/2e)\nu \quad (5)$$

h/e étant le rapport de la constante de Planck à la charge de l'électron. L'effet Josephson offre une méthode extrêmement précise de mesure de la différence de potentiel. Poursuivant le même type de raisonnement que précédemment, il saute aux yeux que la différence de

potentiel se mesure avec la même unité que la fréquence, soit en seconde⁻¹, à condition de considérer la charge de l'électron comme une constante universelle. Pourquoi pas ? L'électron n'est-il pas une particule que l'on trouve dans tous les atomes ? Il n'y a plus de nécessité de définir un étalon particulier pour le volt. À l'heure actuelle, il reste cependant un problème pour sauter le pas : la constante $h/2e$ ne repose pas sur un calcul théorique. Cependant, la reproductibilité de sa valeur, observée en variant la nature chimique des électrodes et la température, atteint 10^{-16} , ce qui est bien plus précis que l'incertitude du rapport h/e liée aux incertitudes sur e et sur h . C'est très encourageant. Considérant que la formule (5) est exacte, la conclusion de ce paragraphe est que le volt peut s'exprimer en seconde⁻¹ (voir encadré 2).

Ce résultat permet de revenir sur le kilogramme. En effet, la discussion faite plus haut peut paraître ésotérique. Une autre façon de le définir est de passer par une machine dont plusieurs exemplaires ont été construits dans les principaux laboratoires de métrologie du monde : la balance du watt. Son principe est d'opposer une puissance mécanique à une puissance électrique. Une bobine liée à une masse m se déplace à la vitesse v sous l'effet de la pesanteur dans un champ magnétique, ce qui induit une tension V qui est appliquée aux bornes d'une résistance R . La relation correspondant au fonctionnement de la machine s'exprime par :

$$mgv = V^2/R \quad (6)$$

La tension V et la résistance R se mesurent par des effets quantiques, l'effet Josephson et l'effet Hall quantique ; dans les deux cas, ceci se ramène à une mesure de fréquence. L'accélération de la pesanteur g est mesurée par interférométrie atomique et la vitesse v par interférométrie optique. Il en résulte que la masse s'exprime en seconde⁻¹, à la condition de considérer la constante de Planck comme une constante universelle. Elle intervient en effet dans les expressions décrivant l'effet Josephson et dans l'effet Hall quantique. On retrouve le résultat précédent.

Terminons par la température. Actuellement pour la définir, on utilise le point triple de l'eau : le kelvin est l'unité de température thermodynamique qui est $1/273,16$ de la température thermodynamique du point triple de l'eau ; cette définition date de 1971. Il est également possible de se passer de cette définition en se fondant sur la relation de Boltzmann qui lie l'énergie et la température : $E = kT$.

Encadré 2

Les unités électriques

La puissance est par définition une énergie rapportée à l'unité de temps. Les relations $E = mc^2$ ou encore $E = h\nu$ montrent que l'énergie s'exprime en s^{-1} , donc la puissance s'exprime en s^{-2} . La puissance électrique P est le produit VI de la différence de potentiel V et de l'intensité I . P est en s^{-2} , V est en s^{-1} , donc I est en s^{-1} . On s'aperçoit de ce fait que la résistance $R = V/I$ devient un nombre sans unité.

La quantité d'électricité correspond à la relation $Q = It$. L'unité que nous connaissons est le coulomb. Puisque l'intensité I est en s^{-1} et le temps t est en s , la quantité d'électricité est sans unité. Ceci est en harmonie avec l'idée avancée que l'électron, particule universelle, a une charge qui est une constante universelle dont on pourrait fixer la valeur et qui n'aurait plus besoin d'unité.

Si, une nouvelle fois, on choisit de donner une valeur fixe, sans unité, à la constante de Boltzmann, la température s'exprime elle aussi en seconde⁻¹ puisque l'on peut identifier les dimensions :

$$\begin{aligned} \dim[h\nu] &= \dim[kT] & (7) \\ \dim[6,6260693 \cdot 10^{-34} \cdot \nu] &= \dim[1,3806505 \cdot 10^{-23} \cdot T] \end{aligned}$$

Avec cette façon de voir, nous ramènerions donc les cinq unités de base actuelles – seconde, mètre, masse, ampère, kelvin – à une seule unité de base : la seconde. Le mètre, le kilogramme, le volt, donc l'ampère, et le kelvin perdraient leur statut d'unité de base.

La mole, un cas à part

La mole est une unité qui concerne les chimistes au premier chef. Elle pose un problème complètement différent. En 1971, on l'a définie comme la quantité de matière d'un système qui contient autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kg de carbone-12. On remarque que cette définition repose sur la fixation de la masse molaire de l'isotope 12 du carbone à 12 exactement ; par ailleurs, elle implique que le kilogramme ait été préalablement défini. Ce choix, qui date de 1961, entraîne la mesure du nombre d'Avogadro N_A .

À partir de la relation :

$$h = \alpha^2 c m_e / 2R_\infty$$

dans laquelle h est la constante de Planck, α la constante de structure fine, c la vitesse de la lumière, m_e la masse absolue de l'électron, R_∞ la constante de Rydberg, on peut aisément déduire :

$$hN_A = [\alpha^2 c m_e / 2R_\infty m(^{12}\text{C})] \cdot M(^{12}\text{C})$$

où $m(^{12}\text{C})$ est la masse absolue d'un atome de carbone-12 et $M(^{12}\text{C})$ la masse molaire du carbone-12, soit :

$$hN_A = K \cdot M(^{12}\text{C}) \quad (8)$$

Le carbone-12 est choisi parce qu'il sert actuellement de point de départ pour la table des masses atomiques. On pourrait utiliser n'importe quel autre isotope.

Fixer h et $M(^{12}\text{C})$ conduit donc à une première valeur calculée pour le nombre d'Avogadro. Une seconde valeur mesurée peut être obtenue directement en comparant le volume macroscopique v d'une sphère de silicium de masse m au volume microscopique de la maille cristallographique cubique d'arête a du silicium de masse molaire $M(\text{Si})$ qui contient huit atomes :

$$v \cdot M(\text{Si}) / m = (a^3/8)N_A \quad (9)$$

La concordance entre ces deux méthodes n'est pas parfaite, sans que l'on sache pourquoi. Des efforts considérables sont faits pour résoudre ce problème. Le silicium naturel est constitué de trois isotopes, et donc la composition isotopique intervient dans la valeur de $M(\text{Si})$: on essaie actuellement de fabriquer une sphère de silicium enrichie à 99,999 % en isotope 28, car la mesure des abondances isotopiques est un maillon faible de cette chaîne de mesures.

Il y a cependant d'autres choix. Dans la relation (8), il y a trois possibilités de fixer deux constantes sans unité et d'en déduire la troisième à partir de K connu par ailleurs : h et N_A donnant $M(^{12}\text{C})$, h et $M(^{12}\text{C})$ donnant N_A , N_A et $M(^{12}\text{C})$ donnant h . Il est clair que fixer la constante de Planck est un choix qui s'impose du fait de son rôle majeur en physique

quantique. Reste à se décider entre fixer la valeur du nombre d'Avogadro ou fixer la masse molaire du carbone-12. Il existe une tendance en faveur de N_A fixé car ce choix permet de définir la mole sans faire appel au kilogramme : la mole est la quantité de matière qui correspond à un nombre d'entités égal à N_A . Cependant, on peut faire remarquer que N_A n'est pas une constante universelle au même titre que la vitesse de la lumière ou la constante de Planck. La constante d'Avogadro est en réalité une constante de proportionnalité dont la valeur repose historiquement sur le choix de 1 pour le « poids atomique » de l'hydrogène par Dalton et donc 16 pour le « poids atomique » de l'oxygène ; si l'on avait pris 100 comme Berzelius l'avait proposé en son temps, la valeur de N_A aurait été différente. Par ailleurs, fixer le nombre d'Avogadro entraîne que l'amélioration des mesures rend fluctuante toute l'échelle des masses atomiques relatives des isotopes, et donc des masses molaires des éléments. Évidemment, les fluctuations resteront très faibles, de l'ordre de 10^{-7} , et elles ne toucheront pas le chimiste qui doit peser sur sa balance une certaine quantité de produit chimique dans le but de réaliser la synthèse qui l'intéresse. Disons que c'est un inconfort intellectuel et un changement des habitudes. Inversement, choisir une valeur 12 fixe pour l'isotope carbone-12 rend le nombre d'Avogadro fluctuant avec l'amélioration des mesures, en touchant le sixième chiffre après la virgule et au-delà. Dans ce cas, la mole reste liée au kilogramme ; si donc ce dernier perdait son statut d'unité de base, la mole perdrait également son statut d'unité de base. Le système s'en trouverait simplifié.

Perspectives

L'idée de fixer exactement la vitesse de la lumière pour définir le mètre est déjà entrée en application. Cette méthode pourrait être étendue à d'autres grandes constantes de la physique pour éviter de maintenir autant d'unités de base et donc autant d'étalons correspondants qu'il en existe actuellement. La présentation ci-dessus montre que seule la définition de l'unité seconde s'avère nécessaire ; le mètre, le kilogramme, le volt et le kelvin se présentent comme des unités secondaires à la condition de donner des valeurs fixes à quelques constantes fondamentales. Répétons encore une fois que ceci concerne la métrologie et qu'il n'est pas question de faire disparaître les unités dont on se sert tous les jours. Les réflexions sur cette nouvelle façon de voir vont bon train, le choix des constantes dont on fixera la valeur entraîne de vives discussions car il existe d'autres possibilités que celle décrite ci-dessus. L'avenir dira si cela se traduira par une décision qui ne pourra se prendre qu'au niveau international.

L'Académie des sciences a mis en place un comité qui réfléchit actuellement sur cette nouvelle définition des unités. Il est co-présidé par Jean Kovalevsky et Christian Bordé qui a publié plusieurs mises au point sur le sujet.



Yves Jeannin*

est professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie.

* 22 rue Henri Heine, 75016 Paris.
Courriel : syjeannin@wanadoo.fr

Investigation et analyse chimique

Un TP-défi d'analyse qualitative et quantitative... sans aucune solution préparée !

Xavier Bataille, Erwan Beauvineau, Nicolas Cheymol, Vincent Mas et Michel Vigneron

Résumé

Il est fréquent qu'en chimie des solutions, lors d'activités expérimentales, les étudiants suivent un protocole déjà établi afin de déterminer les concentrations de solutions par différentes méthodes. Ils connaissent la nature des espèces composant ces solutions, leur concentration approximative, ainsi que la méthode à suivre pour les titrer. Ils ne se posent donc pas, et c'est légitime, la question du choix des réactifs titrants, de leur nature, de leur concentration, de la manière dont on réalise ces solutions... L'évaluation repose alors sur la maîtrise des équations chimiques et mathématiques permettant de déterminer les concentrations des solutions inconnues ainsi que sur la validation des savoir-faire expérimentaux relatifs aux techniques de titrage mises en jeu. Le TP proposé ici constitue une séance qui mêle à la fois l'analyse qualitative, la détermination d'un ordre de grandeur d'une concentration, la préparation de solutions (titrées et titrantes), la mise en place de protocoles, la validation des résultats par recoupement entre les différentes méthodes et enfin la critique des résultats obtenus. Le mode d'évaluation sera alors totalement différent.

Mots-clés

Démarche d'investigation, mise au point d'un protocole, titrage de solutions inconnues, analyse qualitative.

Pourquoi ce TP ?

Cet article fait suite aux deux articles déjà parus sur la mise en place de la démarche d'investigation ou la résolution de problèmes ouverts lors d'activités expérimentales [1-2]. Nous ne reviendrons pas sur l'intérêt de cette démarche, déjà très largement exposé dans les articles précédents.

Les séances d'activités expérimentales en chimie générale (ou minérale) se déroulent bien souvent de la manière suivante : après un éventuel rappel de cours sur les notions utiles à la mise en œuvre de la séance, les étudiants doivent suivre un protocole déjà établi afin de déterminer les concentrations des espèces contenues dans une solution par différentes méthodes. Ils connaissent les espèces qui composent cette solution, leur concentration approximative, ainsi que la ou les méthodes à suivre pour les doser (puisque les modes opératoires complets sont fournis).

De plus, toutes les solutions titrantes, les indicateurs colorés éventuels et les appareils de mesure sont en général fournis. Les étudiants se posent rarement la question du choix des réactifs titrants, de leur concentration, de la manière dont on réalise ces solutions et de la précision concernant leur concentration (celle-ci dépendant notamment du produit commercial utilisé). Enfin, excepté certains TP de révisions ou d'annales d'examens, les séances d'activités expérimentales sont souvent centrées sur un domaine (oxydoréduction, pH-métrie, complexométrie, etc.), ce qui contribue à faire perdurer le cloisonnement que voient les étudiants entre les différents chapitres ou les différentes techniques de dosage en chimie analytique.

Le TP proposé ici constitue une séance qui mêle à la fois l'analyse qualitative, la détermination approximative des concentrations, la préparation de solutions (titrées et titrantes), la mise en place de protocoles, la validation des résultats par recoupement entre les différentes méthodes, et enfin une critique des résultats obtenus. Il s'inscrit

parfaitement dans le cadre d'une manipulation de fin d'année (aussi bien de première que de seconde année post-bac, le choix dans les techniques utilisables étant alors plus grand).

Description de la séance

Cette séance de 4 heures a été mise en place avec quinze élèves de BTS chimiste 1^{ère} année, en fin d'année.

Deux groupes préparent chacun une solution par dissolution de deux solides ioniques. Pour chacun des groupes, le but est de déterminer la composition de la solution préparée par l'autre groupe (nature des espèces présentes et concentrations) en utilisant toutes les méthodes de dosages possibles. Seuls des produits commerciaux sont mis à disposition des étudiants.

Objectifs et compétences mises en jeu

L'objectif de la séance est de mobiliser les connaissances acquises tout au long de l'année afin de déterminer la composition d'une solution inconnue : nature des espèces composant cette solution (ici des ions) et concentrations exactes.

L'évaluation de ce type de séance est centrée autour de cinq compétences (voir A à E ci-dessous) et subdivisée en dix-neuf points [3]. La grille d'évaluation regroupant l'ensemble des compétences que l'on peut évaluer lors d'activités expérimentales (voir *tableau 1*) n'est pas utilisée de façon exhaustive à chaque séance. Seuls quelques items choisis judicieusement par le professeur – éventuellement en accord avec les étudiants – seront évalués par séance.

• **A. Comprendre** : l'étudiant doit s'approprier la problématique du travail à effectuer l'environnement matériel (à l'aide de la documentation appropriée) afin de mettre en œuvre un protocole expérimental en respectant les règles de sécurité.

Tableau I - Exemple de grille d'évaluation (d'après [3]).

A : acquis ; ECA : en cours d'acquisition ; NA : non acquis.

		A	ECA	NA
A. Comprendre				
1	Être capable de comprendre les objectifs fixés Savoir adapter ses connaissances à la situation			
2	Savoir extraire des informations d'un texte			
3	Proposer et/ou justifier un protocole, identifier les paramètres pertinents			
B. Réaliser				
4	Réaliser ou compléter un schéma permettant de mettre en œuvre le protocole expérimental Placer sur un schéma les instruments et appareils nécessaires aux mesures demandées dans le protocole, en utilisant les normes de représentation en vigueur Identifier les grandeurs physiques à mesurer			
5	Réaliser le montage ou le dispositif correspondant au protocole Connaître et respecter les règles de sécurité Organiser le poste de travail Réaliser les montages usuels			
6	Mettre en œuvre le dispositif expérimental conformément au protocole Mettre en œuvre un dispositif déjà prêt à fonctionner Mettre en œuvre, avec l'aide d'instructions adaptées, des appareils de mesure Élaborer un protocole d'étalonnage des instruments			
7	Développer des habiletés manuelles, être familiarisé avec certains gestes techniques			
8	Observer et décrire les phénomènes Observer les phénomènes expérimentaux Décrire les phénomènes observés avec le vocabulaire approprié			
C. Analyser				
9	Savoir formuler une hypothèse et savoir comment la valider Comprendre le lien entre les phénomènes observés, les concepts utilisés et le langage mathématique qui peut les décrire			
10	Proposer ou justifier un protocole, identifier les paramètres pertinents			
11	Élaborer, choisir et utiliser un modèle adapté			
12	Définir les conditions d'utilisation des instruments de mesure, réaliser et régler les dispositifs expérimentaux dans les conditions de précision correspondant au protocole Prendre en compte l'étendue du ou des phénomènes (domaine de modélisation possible, domaine de linéarité le plus souvent) Avoir une idée des ordres de grandeur Choisir le nombre de points de mesure et choisir leur répartition Effectuer le paramétrage de la chaîne de mesure et d'acquisition pour obtenir un enregistrement conforme au protocole Élaborer un protocole de réglage du système et des instruments pour l'amener à un fonctionnement optimal et l'appliquer Procéder à l'acquisition et à l'archivage de la ou des grandeurs physiques mesurées			
D. Valider				
13	Extraire des informations des données expérimentales et les exploiter Valeur maximale ou minimale, amplitude, période, décalage temporel entre deux signaux, point d'équivalence, rendement, etc. Pour un nuage de points répartis autour d'une droite moyenne, modéliser par une régression linéaire la droite moyenne et son équation Transposer l'équation obtenue aux grandeurs effectives Préciser toutes les unités ainsi que les interprétations physiques du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine Créer et représenter de nouvelles variables à partir des mesures effectuées			
14	Estimer l'incertitude d'une mesure ou d'une série de mesures Dans le cas d'une mesure unique, évaluer un ordre de grandeur de l'incertitude de la mesure Dans le cas d'une série de mesures, procéder à un traitement statistique Exprimer le résultat sous la forme $y = \langle y \rangle \pm \Delta y$ en précisant les unités			
15	Confronter un modèle à des résultats expérimentaux : vérifier la cohérence des résultats obtenus avec ceux attendus en théorie			
16	Analyser l'ensemble des résultats de façon critique et faire des propositions pour améliorer la démarche ou le modèle			
E. Communiquer				
17	Écouter, assimiler : comprendre les consignes données en début de séance			
18	Rendre compte de façon écrite Transmettre de l'information de manière synthétique et structurée Documenter les courbes et les tracés Présenter les résultats numériques sous une forme adaptée Décrire les protocoles non fournis par l'énoncé			
19	Rendre compte de façon orale Transmettre de l'information de manière synthétique Résumer sa démarche			

- **B. Réaliser** : l'étudiant doit réaliser un protocole et acquérir des savoir-faire expérimentaux.
- **C. Analyser** : l'étudiant doit être capable de justifier ou de proposer un protocole, de justifier ou de proposer un modèle, de choisir et justifier les modalités d'acquisition et de traitement des mesures.
- **D. Valider** : l'étudiant doit être capable d'identifier les sources d'erreurs, d'estimer l'incertitude sur une mesure unique ou sur une série de mesures, de présenter les résultats finaux sous une forme cohérente avec le niveau de précision.
- **E. Communiquer** : l'étudiant doit être capable d'expliquer, de représenter, de commenter sous forme écrite et/ou orale, de formuler des conclusions. Il doit faire preuve d'écoute.

L'évaluation de ce type d'activité peut se faire en partie pendant la séance elle-même et sur le compte rendu que doivent fournir les étudiants. Pendant la séance, il est possible d'évaluer leur implication, leur aptitude à proposer des idées et à les vérifier. De manière plus pragmatique, il est aussi possible d'évaluer leur choix des produits utilisés, la verrerie, des quantités de solutions préparées, etc.

Le travail rendu par écrit sert aussi de support à une évaluation d'autres compétences : qualité de rédaction, clarté dans l'explication et la justification de la démarche réalisée, justesse des calculs et pertinence dans l'analyse des résultats. Il est très important que les élèves puissent évaluer la qualité de leurs résultats, en utilisant des calculs d'incertitudes et en cherchant à expliquer d'où peuvent provenir les erreurs constatées.

Cet exemple de grille peut servir de base d'évaluation ; elle doit être fournie aux étudiants en début de séance.

Déroulement de la séance

L'énoncé du TP (voir encadré p. 48) est distribué quelques jours avant la séance, de manière à laisser le temps aux étudiants de préparer leur démarche et de réviser les méthodes d'analyses rencontrées en cours d'année. Le jour de la séance, les étudiants ont accès aux catalogues de produits et aux banques de données (« Handbooks »).

Une fois les solutions préparées et échangées, les deux groupes commencent les tests qualitatifs (les solutions pour les tests sont fournies dans des flacons compte-gouttes). La détermination des mélanges faite, chaque groupe s'organise en équipes chargées de tâches bien définies : fabrication de solutions titrantes, étalonnage de ces solutions, mise en place des méthodes de dosages.

Lorsque les dosages sont terminés, les résultats sont proposés et validés environ un quart d'heure avant la fin de la séance.

Bilan

La difficulté de ce TP réside dans le fait que les étudiants ne sont guidés à aucun moment : choix des réactifs titrants, concentrations de ces réactifs (ce qui pose un véritable problème), quantité de solution à prélever pour faire les tests, les essais, les dosages, choix de la méthode de dosage.

La séance s'est globalement très bien déroulée. Le début (préparation des solutions et analyse qualitative) n'a pas posé de véritable problème. Les organigrammes d'analyse qualitative qu'avaient préparés les étudiants ont été efficaces. Les solutions préparées étaient les mélanges 11 et 12 (NaCl/NaBr et NiSO₄/NiCl₂).

En revanche, dès que les étudiants ont eu à déterminer une concentration approximative des ions, donc à préparer

des solutions de concentrations approximatives mais sans concentration imposée par un professeur, les problèmes et les doutes sont apparus. La situation s'est aggravée lorsqu'il a fallu passer à l'aspect quantitatif. Habituellement tout est connu : les volumes à prélever (prise d'essai appelée traditionnellement E), les fioles utilisées (capacité appelée traditionnellement U), les volumes à l'équivalence approximatifs, etc. Une liberté totale dans le choix du matériel a déstabilisé beaucoup d'étudiants. Ici, il fallait choisir, d'où un doute permanent (ai-je fait le bon choix ?). La question qui revenait régulièrement était « Dans la formule, je mets quoi pour U ? Pour E ? Pour V ? Pour m ? »

Autre source de problème : les volumes de solutions à préparer. Les réactifs titrants étaient à préparer à partir de solutions commerciales (pour les acides et bases, ce sont les solutions concentrées) et de solides (par exemple pour l'EDTA disodique). La préparation de solutions devait donc être précédée de calculs (concentration de ces solutions commerciales, facteur de dilution à imposer...), mais tout cela avec un certain bon sens : est-ce nécessaire de préparer 1 litre de solution si seulement 100 mL suffisent ? Il fallait cependant prévoir assez de solution pour les tests, les dosages et les étalonnages de ces solutions.

C'est une fois confrontés à ces exercices très concrets que les étudiants s'aperçoivent que de simples calculs de dilution ne sont pas forcément assimilés. De plus, l'accent doit être mis sur la sécurité ; en effet, manipuler des solutions à 0,1 mol.L⁻¹ ne nécessite pas les mêmes conditions de sécurité que manipuler les solutions concentrées (entre 10 et 15 mol.L⁻¹) : le port des gants devient obligatoire, les dilutions sont plus exothermiques...

Pour les deux groupes, l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions s'est révélée nécessaire : il a donc fallu préparer la résine (prélèvement des « billes », mise en colonne, choix approximatif des quantités). Cette partie pourrait être complétée par des calculs (nombre d'ions échangeables par unité de masse de résine, calcul de la masse minimale à utiliser par exemple).

Enfin, l'organisation et le travail en équipe prennent une dimension importante dans cette séance de TP. C'est une véritable compétence qui est ici développée (capacité à travailler en équipe, à organiser la répartition des tâches, à communiquer au sein d'un groupe). Chaque groupe est « encadré » par un responsable qui doit répartir les tâches (titrages, étalonnages) et valider les choix de son équipe : techniques de dosages (volumétrie, instrumentale ou non), concentrations des solutions, validation des calculs, etc. Cela nécessite de connaître, ou d'avoir en tête, toutes les techniques vues en cours d'année et, le cas échéant (cas de deux titrages donnant des résultats très différents), de choisir quelle méthode (ou quel(le) opérateur(trice)) est plus précis(e) qu'un(e) autre (ce qui peut porter à discussion, l'essentiel étant d'y réfléchir...).

Avant de donner les résultats obtenus, notons que les concentrations des ions devaient être comprises entre 5×10^{-3} et 5×10^{-2} mol.L⁻¹, ceci pour gagner du temps (la séance ne dure que 4 heures). Mais un facteur 10 entre les concentrations les plus faibles et les plus élevées ne rend pas pour autant le TP plus facile...

Résultats

Pour le premier groupe

Le mélange à analyser était incolore, ce qui élimine un certain nombre de mélanges possibles (une difficulté

Énoncé du TP

Analyse qualitative et quantitative d'un mélange inconnu

Avant la séance

- Partager l'ensemble des étudiants en deux groupes. Chaque groupe désigne un responsable qui devra collecter les résultats, éventuellement répartir les tâches.
- Choisir parmi les différents mélanges proposés, un mélange et un ordre de grandeur des masses à peser pour préparer 500 mL d'une solution (les concentrations molaires de chacun des deux produits choisis devront être comprises entre 5×10^{-3} et $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).
- Préparer une série de tests qualitatifs permettant d'identifier le plus rapidement possible les différents ions afin de trouver le mélange préparé par l'autre groupe.
- Préparer pour chaque ion les différentes méthodes de dosages vues en cours d'année (nécessité de réviser).

Pendant la séance

- Préparer 500 mL de solution (demander les produits, peser et compléter la fiole fournie).

☞ La préparation devra se faire en 20 minutes maximum.

Tests qualitatifs

- Déterminer les ions présents (en tube à essais, avec quelques gouttes de mélange).
- Proposer à l'autre groupe une hypothèse sur la composition du mélange préparé.
- Si l'hypothèse est correcte, déterminer un ordre de grandeur de la concentration en chacun des ions en pratiquant un essai à la goutte (10 gouttes de solution + 1 goutte d'indicateur : doser goutte à goutte avec le réactif).

Titrages

- Préparer les solutions titrantes à partir des solutions commerciales en tenant compte des risques et des consignes de sécurité. Étiqueter les flacons en mentionnant les pictogrammes ⁽¹⁻²⁾ et phrases R&S (ou H&P)⁽³⁾.
- Étalonner ces solutions.
- Doser la solution (si possible, plusieurs méthodes par ion).
- Calculer les concentrations exactes.
- Proposer à l'autre groupe une masse pour chacun des solides pesés.

☞ Ne pas attendre d'avoir étalonné une solution pour l'utiliser pour un dosage.

☞ Préparer des quantités suffisantes de solution titrantes.

☞ Ne pas négliger les méthodes spectroscopiques ni l'utilisation des résines échangeuses d'ions !

☞ Chaque étudiant doit toujours être occupé.

☞ Lors des préparations des mélanges, l'utilisation d'un acide sera nécessaire dans de nombreux cas pour la dissolution. Attention au choix entre l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique selon la nature des autres ions présents dans le mélange.

- (1) À propos de l'étiquetage des flacons, voir la nouvelle norme, le « système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques » sur [www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/F27E9E9FFA-917E36CC12575E50036589A/\\$FILE/tc125.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/F27E9E9FFA-917E36CC12575E50036589A/$FILE/tc125.pdf)
- (2) Ne pas oublier que la nature du pictogramme dépend de la concentration.
- (3) Les phrases R&S sont les phrases de risque et de sécurité que l'on trouve sur les étiquetages (et dans les catalogues) de produits chimiques. Ils sont en phase de remplacement par les phrases H&P (Hazard and Prudence) depuis environ un an.

Tests qualitatifs

Ions	Test caractéristique
Cations métalliques	
Ag ⁺	- Ajout de Cl ⁻ : précipité blanc qui noircit à la lumière - Ajout de Br ⁻ : précipité jaune pâle - Ajout de I ⁻ : précipité jaune - Ajout de CrO ₄ ²⁻ : précipité rouge - Ajout de soude : précipité brun
Al ³⁺	- Précipité blanc de Al(OH) ₃ avec ajout de soude ; ce précipité se dissout en Al(OH) ₄ ⁻ avec un excès de soude
Ca ²⁺	- Précipité blanc avec oxalate d'ammonium : CaC ₂ O ₄ et avec la soude
Cr ³⁺	- Couleur verte de la solution - Ajout de soude : précipité vert de Cr(OH) ₃ - Excès de soude : solution verte de Cr(OH) ₄ ⁻ - Ajout d'eau oxygénée : solution jaune (CrO ₄ ²⁻) ou orange (Cr ₂ O ₇ ²⁻) selon le pH et la dilution
Cu ²⁺	- Solution bleue - Ajout de NH ₃ : complexe bleu intense - Ajout de HO ⁻ : précipité bleu
Fe ²⁺	- Ajout de soude : précipité vert - Ajout de K ₃ (Fe(CN) ₆) : précipité bleu de Fe ₃ (Fe(CN) ₆) ₂ - Ajout d'orthophénanthroline : le milieu devient rouge
Fe ³⁺	- Solution jaune pâle ou orange selon le pH - Ajout de soude : précipité rouille - Ajout de SCN ⁻ : complexe rouge sang
Mg ²⁺	- Précipité blanc de Mg(OH) ₂ en milieu très basique
Mn ²⁺	- Ajout d'ions periodate : milieu devient violet (MnO ₄ ⁻) (solution acide) - Ajout de soude : formation d'un précipité blanc brunissant à l'air
Ni ²⁺	- Complexe bleu en présence d'ammoniac - Précipité vert pâle en présence de soude
Zn ²⁺	- Ajout de soude : précipité blanc de Zn(OH) ₂ - Excès de soude : dissolution en Zn(OH) ₄ ²⁻
Anions	
Br ⁻	- Précipité jaune pâle avec Ag ⁺
Cl ⁻	- Précipité blanc avec Ag ⁺ (noircit à la lumière)
I ⁻	- Ajout d'Ag ⁺ : précipité jaune
Cr ₂ O ₇ ²⁻	- Solution orange
SO ₄ ²⁻	- Ajout d'ions Ba ²⁺ : précipité blanc de BaSO ₄

Mélanges proposés

Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4	Mélange 5
Sel de Mohr FeCl ₃	FeCl ₂ FeCl ₃	FeCl ₃ ZnCl ₂	FeCl ₂ ZnCl ₂	Sel de Mohr ZnCl ₂
Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8	Mélange 9	Mélange 10
HCl FeCl ₂	HCl FeCl ₃	MnCl ₂ MnSO ₄	FeCl ₃ CaCl ₂	CuSO ₄ ZnSO ₄
Mélange 11	Mélange 12	Mélange 13	Mélange 14	Mélange 15
NaCl NaBr	NiSO ₄ NiCl ₂	MgSO ₄ MnSO ₄	FeCl ₃ MnCl ₂	CuCl ₂ ZnCl ₂

supplémentaire consisterait à autoriser l'ajout d'un indicateur coloré). L'ajout de soude ne donne aucun précipité, ce qui laisse le choix entre les mélanges 8 et 11. L'ajout d'ions Ba^{2+} ne provoque aucune réaction : le mélange obtenu est donc le 11 (NaCl/NaBr).

Remarque concernant le raisonnement des élèves : L'ajout de soude leur permet de déduire que les seuls mélanges possibles sont le 8 et le 11. En réalité, ce ne peut pas être le mélange 8, car alors $\text{Mn}(\text{OH})_2$ précipiterait.

Le dosage des ions halogénure s'est fait à l'aide d'une solution de nitrate d'argent (préparée et étalonnée par pesée de chlorure de sodium). Les méthodes de dosages utilisées ont été la méthode de Mohr, la méthode de Charpentier-Volhard (solution de thiocyanate de potassium préparée par pesée) et un dosage par le nitrate d'argent suivi par potentiométrie. Les méthodes donnent respectivement comme résultats : $C_{\text{tot}} = 0,0303 \pm 0,0005 \text{ mol.L}^{-1}$; $C_{\text{tot}} = 0,0295 \pm 0,0004 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_{\text{tot}} = 0,0299 \pm 0,0005 \text{ mol.L}^{-1}$.

Seule la potentiométrie permet de différencier les deux halogènes : $C_{\text{Br}^-} = 0,00562 \pm 0,00009 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_{\text{Cl}^-} = 0,0243 \pm 0,0004 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour corroborer ces résultats (concentration en ions sodium, soit la concentration totale en ions halogénures), une résine échangeuse de cations a été utilisée. Malheureusement, les résultats obtenus n'avaient aucun sens (la manipulation étant longue, il n'a pas été possible d'en réaliser une seconde).

Les masses proposées par ce groupe sont donc : $m_{\text{NaBr}} = 0,2891 \text{ g}$ et $m_{\text{NaCl}} = 0,7100 \text{ g}$. Les masses réellement pesées étaient : $m_{\text{NaBr}} = 0,3447 \text{ g}$ et $m_{\text{NaCl}} = 0,6867 \text{ g}$, soit un écart relatif de 15 % pour NaBr et de 5 % pour NaCl. Les résultats sont tout à fait acceptables dans la mesure où une seule méthode de dosage a permis de calculer la masse de NaBr.

Pour le second groupe

Après différents tests (soude, ammoniac, nitrate d'argent, nitrate de baryum), le groupe a conclu que le mélange à analyser était le 12 ($\text{NiSO}_4/\text{NiCl}_2$).

Le dosage des ions nickel(II) s'est fait par une solution d'EDTA (préparée par pesée – l'étalonnage n'est donc pas nécessaire mais il a tout de même été fait) et le suivi a été réalisé par détection de l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré. Ces ions ont aussi été dosés à l'aide d'une résine échangeuse d'ions (dosage acido-basique des ions H^+ par suivi pH-métrique). Le dosage des ions sulfate a nécessité l'emploi d'une solution de nitrate de baryum (préparée par pesée, non étalonnée). Le titrage a donc été un titrage par précipitation, suivi par conductimétrie. Enfin, le dosage des ions chlorure a été réalisé par une solution de nitrate d'argent (préparée et étalonnée) et a été suivi par potentiométrie.

Les résultats obtenus pour ce groupe sont un peu plus éloignés : les écarts relatifs pour les trois ions sont compris entre 10 et 20 %. En effet, la potentiométrie donne un résultat assez éloigné, vraisemblablement à cause d'une erreur de manipulation, et aucun autre dosage n'a été mis en œuvre pour corroborer celui-ci. Un dosage colorimétrique (Mohr et/ou Charpentier-Volhard) aurait été appréciable : on voit ici l'importance d'un superviseur pour vérifier que toutes les possibilités ont bien été exploitées.

Conclusion, améliorations...

Le bilan de cette séance, testée pour la première fois, est donc positif et encourageant. Plusieurs pistes peuvent être

maintenant développées pour la rendre plus complète : par exemple le nombre de mélanges et le nombre d'ions différents par mélange ; les principales difficultés étant que les mélanges doivent être stables (pas de précipitation, pas de complexation entre les ions présents) et surtout qu'il doit être possible de les différencier par des tests simples.

La difficulté peut être accrue en ajoutant un indicateur coloré à la solution, en proposant des mélanges dont les espèces réagissent entre elles (si possible de manière quantitative : on doit aussi pouvoir remonter aux espèces initiales, peut-être par les contre-ions...), en élargissant la gamme de concentrations, etc. Enfin, d'autres techniques de dosage utilisées peuvent elles aussi compléter la séance : pourquoi ne pas ajouter des techniques comme la chromatographie ionique, des techniques électrochimiques telles la potentiométrie à courant imposé, l'ampérométrie à ΔE imposée, ou encore la gravimétrie et l'électrogravimétrie ?

Enfin, concernant l'aspect qualitatif des tests d'identification d'espèces chimiques, cette étude disparaît peu à peu des savoir-faire expérimentaux. Il est vrai que les techniques contemporaines sont très importantes et que les étudiants doivent les connaître, mais les tests simples de reconnaissance, par exemple, des ions usuels ne doivent pas être oubliés. D'une part, ils font partie intégrante de la culture que doit posséder un chimiste [4] et d'autre part, la réalisation de ces tests développe des compétences en matière d'observation.

Pour terminer, remarquons que la partie qualitative abordée ici n'est pas de la « vraie » chimie qualitative : les précipités n'ont pas été isolés par décantation ou centrifugation, ils n'ont pas été lavés plusieurs fois... le but était juste de rappeler que cette chimie existe toujours.

Il est aussi envisageable d'ouvrir ces « défis » en interclasse. Mettre en compétition une classe de BTS et une classe de CPGE pourrait s'avérer fort instructif, autant pour les étudiants des deux sections que pour les enseignants.

Adapter ce TP au lycée, est-ce possible ?

Ce type de séance expérimentale peut être intéressant à développer au lycée pour sensibiliser les élèves à la démarche analytique. Il faut alors adapter le protocole en fonction des ions connus par les élèves et des techniques de dosage maîtrisées. Rien n'empêche également de fournir des données supplémentaires simples à assimiler par les élèves (par exemple donner l'équation de réaction entre les ions sulfate et les ions baryum) pour leur fournir des possibilités supplémentaires.

En fonction du temps disponible, il est aussi possible de leur fournir un certain nombre de solutions déjà préparées (par exemple à 1 mol.L^{-1} , donc quelques dilutions seront à effectuer, ou à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui ne nécessitera pas nécessairement de dilution). Il est aussi possible de prendre la solution préparée par le professeur et l'ensemble des élèves participera à son dosage.

Ce TP peut aussi se dérouler en deux séances, la première consistant à faire élaborer aux élèves la stratégie à adopter pour trouver les ions présents, les méthodes de dosage à mettre en œuvre selon les cas, etc. Lors de la seconde séance, il ne restera que la partie expérimentale à effectuer, avec un rôle prédéfini pour chacun. La difficulté réside ici dans le choix des mélanges analysables par les élèves. En effet, les méthodes connues sont les dosages acido-basiques et les dosages redox avec comme suivi : colorimétrie, pH-métrie

et/ou conductimétrie. En ce qui concerne les dosages complexométriques, rien n'empêche là encore de donner l'équation de réaction entre l'EDTA et un métal (la stœchiométrie étant 1:1, il y a peu de difficultés de calculs et les suivis peuvent être colorimétriques).

Remerciements

Les auteurs remercient les étudiants de BTS chimiste qui ont participé à ces séances avec enthousiasme, rigueur et dynamisme, ainsi que Van Tong Chung et Yann Legros pour leur aide dans la réalisation de ce TP.

Notes et références

- [1] Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation, *L'Act. Chim.*, **2009**, 333, p. 42 et *Le Bup*, **2009**, 918, p. 973.
- [2] Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., La démarche d'investigation pour motiver les étudiants : exemple d'un TP sur la spectroscopie infrarouge, *L'Act. Chim.*, **2009**, 334, p. 41.
- [3] Ces compétences sont proposées par le concours Centrale-Supélec dans l'évaluation des activités expérimentales dès le concours 2010. Source : <http://centrale-supelec.scei-concours.org/CentraleSupelec/MultiY/TPphysChim>
- [4] Dans de nombreux secteurs, les techniques d'analyse qualitative se pratiquent encore. Citons notamment les tests de pollution d'une eau (tests portables utilisés sur le terrain), l'analyse dans un contexte archéologique, historique et de restauration, etc.

Pour en savoir plus

• Sur la démarche d'investigation

Lechtanski V.L., *Inquiry-Based Experiments in Chemistry*, ACS Publication, **2000**.

Gallagher-Bolos J.A., Smithenry D.W., *Teaching Inquiry-Based Chemistry: Creating Student-Led Scientific Communities*, Heinemann, **2004**.

Ruffenach M., Courtillot D., *Enseigner les sciences physiques*, Tomes 1 et 2, Bordas, **2004** et **2006**.

Numéro spécial « Démarche d'investigation au collège », *Le Bup*, **2006**, 886.

Faire des sciences physiques et chimiques, *Les cahiers pédagogiques*, E. Chevigny (coord.), **2009**, 469.

Un renouveau de l'enseignement des sciences, *Revue internationale de l'éducation*, Sèvre, F. Robine (coord.), CIEP, **2009**, 51 (www.ciep.fr).

• Sur l'évaluation par compétence

Ruffenach M., Courtillot D., *Enseigner les sciences physiques, l'enseignement par compétences*, Bordas, **2009**.

Les livrets de compétences : nouveaux outils pour l'évaluation des acquis, *Rapport de l'IGEN*, juin **2007**, n° 2007-048, disponible sur le site du Ministère de l'Éducation nationale.

Travailler par compétences, *Les cahiers pédagogiques*, A. Hiribarren, V. Guédé (coord.), **2009**, 476.

• Site de « Ressources nationales de chimie » :

www.educnet.gouv.fr/rnchimie

Depuis mars 2009, ce site hébergé sur Educnet propose une rubrique « Démarche investigation » dans laquelle vous pouvez proposer vos contributions.



X. Bataille



E. Beauvineau



N. Cheymol



V. Mas

Xavier Bataille et Erwan Beauvineau (auteur correspondant) sont professeurs agrégés en BTS chimiste, et Nicolas Cheymol est professeur de chaire supérieure en classes préparatoires aux grandes écoles, option PC, à l'École Nationale de Chimie, Physique et Biologie (ENCPB, Paris)*.

Vincent Mas est professeur au lycée Arago à Perpignan.

Michel Vigneron est inspecteur d'académie-inspecteur régional (IA-IPR) dans l'Académie de Versailles.



M. Vigneron

* ENCPB, 11 rue Pirandello, 75013 Paris.
Courriel : ebeauvineau@yahoo.fr

Ressources nationales de chimie

www.educnet.education.fr/rnchimie



RNChimie (Ressources nationales de chimie) est un site destiné aux enseignants des lycées généraux et technologiques, des BTS et des CPGE. Vous y trouverez plus de 600 protocoles de travaux pratiques, des recommandations pédagogiques, des cours, des exercices, des présentations sous forme de diaporamas téléchargeables, des fiches techniques de TP, des informations relatives à la sécurité mais aussi de l'histoire des sciences, des informations et des données sur les techniques spectroscopiques et chromatographiques dont des données expérimentales directement utilisables. Vous y trouverez également des cours, TD et applications sur les plans d'expérience (mathématiques), des cours et exercices de génie chimique, des exemples de TP basés sur la démarche d'investigation.

**RNChimie, c'est 600 pages web,
700 fichiers doc/zip, 930 documents pdf
et des dizaines de diaporamas à votre disposition !**

© Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Direction de la technologie - SDTICE

Évaluer les risques d'explosion des substances chimiques

Des approches expérimentales classiques à la prédiction par la chimie quantique et les méthodes statistiques QSPR

Patricia Rotureau, Guillaume Fayet, Guy Marlair, Christian Michot, Laurent Joubert et Carlo Adamo

Dans le numéro de novembre, nous vous avons proposé un article sur les outils de modélisation et d'étude des relations quantitatives entre la structure d'une molécule et son activité toxique ou écotoxique*. De grands espoirs sont fondés sur ces outils alternatifs dans le cadre du règlement REACH. De manière complémentaire, des travaux sont conduits pour prédire « in silico » les propriétés explosives et inflammables des substances mises sur le marché. Ainsi, après avoir rappelé les critères traditionnels d'évaluation des dangers d'explosion des substances et les méthodes d'évaluation associées, cet article présente des travaux d'évaluation prédictive des propriétés explosives de substances chimiques et plus particulièrement les composés nitroaromatiques, par ailleurs bien connus pour leur aptitude à détoner.

* Mombelli E., Ringeissen S., The computational prediction of toxicological effects in regulatory contexts: current use and future potential of (Q)SAR tools, *L'Act. Chim.*, 2009, 335, p. 52.

Résumé

L'évaluation de l'explosibilité des substances chimiques condensées (risque d'explosion) lors de diverses opérations, comme la fabrication, le stockage, le transport ou la mise en œuvre d'un tel produit, repose essentiellement sur la conduite d'essais réalisés selon des référentiels réglementaires internationaux. L'évolution récente de la réglementation européenne en matière de contrôle des produits chimiques (règlements REACH et CLP) induit un volume de travaux incompatible avec une détermination expérimentale systématique de leurs propriétés dangereuses (faisabilité matérielle, coût financier et délais raisonnables) puisque plus de 100 000 substances chimiques sont concernées par REACH. Aussi, le recours à des méthodes prédictives (alternatives ou complémentaires à l'expérimentation) comme les approches QSPR (relations quantitatives structures-propriétés) sont largement encouragées par REACH. Cet article présente les méthodes expérimentales qui permettent jusqu'à présent d'évaluer les propriétés d'explosibilité des produits chimiques selon les référentiels réglementaires bien définis et le développement de méthodes prédictives des propriétés d'explosibilité des substances à l'aide d'une approche originale associant la méthodologie QSPR aux outils de chimie quantique.

Mots-clés

Explosibilité, QSPR, modélisation moléculaire, chimie quantique, DFT, propriétés physico-chimiques.

Abstract

Evaluation of chemicals explosive properties: from classical experimental methods to predictive methods combining statistical QSPR methodology and quantum chemistry

The evaluation of condensed chemicals explosive properties at various operations, such as manufacturing, storage, transport or use, is based on experimental trials according to international regulatory frameworks. The recent evolution of European regulations on control of chemicals (REACH and CLP regulations) leads to a volume of work inconsistent with a systematic experimental determination of their dangerous properties (feasibility, cost and reasonable times) because more than 100,000 chemicals are covered by REACH. So, the use of predictive methods (alternative or complementary to experiments) like QSPR approaches (quantitative structure/property relationships) is widely promoted by REACH. This article presents the experimental methods used up to now to assess explosive properties of chemicals according to well-defined regulatory frameworks and the development of predictive methods for explosive properties of substances with an original approach combining QSPR methodology and quantum chemistry tools.

Keywords

Explosive properties, QSPR, molecular modeling, quantum chemistry, DFT, physicochemical properties.

L'identification des propriétés physico-chimiques des produits, et en particulier des risques associés à l'explosibilité lors du stockage ou du transport par exemple, est essentielle pour la prévention des accidents ou incidents. Elle repose actuellement sur le retour d'expérience et sur une caractérisation expérimentale (notamment dans le cas de

nouvelles substances ou de mélanges). L'évaluation des dangers découlant des propriétés physico-chimiques a pour objet de déterminer la classification, l'emballage et l'étiquetage d'une substance conformément au règlement CLP* [1] et de déterminer un classement qui convient pour le transport selon les recommandations de l'ONU relatives au

transport des marchandises dangereuses [2]. Après avoir rappelé les principales méthodes d'évaluation des dangers d'explosion (ou propriétés d'explosibilité) listées dans ces deux réglementations, les outils prédictifs disponibles ou en cours de développement (notamment à l'INERIS) sont présentés⁽¹⁾.

De l'approche expérimentale classique de l'explosibilité des substances chimiques...

Évaluation expérimentale des dangers d'explosion [3]

L'explosion chimique d'une matière solide ou liquide peut être une détonation*, une déflagration* ou une explosion thermique qui se produit, à la suite d'un apport d'énergie lors de chocs, de frottements, d'un contact avec une flamme, d'une décharge électrique ou plus généralement en présence d'une source d'inflammation.

Les méthodes de caractérisation du danger d'explosion dans les deux réglementations susmentionnées (CLP et ONU) sont nombreuses pour bien appréhender les divers aspects du risque d'explosion des substances chimiques. Elles sont explicitées dans le règlement rassemblant les méthodes d'essais européennes de REACH* [4] (ancienne annexe V de la directive 67/548/CEE [5]) et dans le *Manuel d'épreuves et de critères des Recommandations ONU* [6]. Elles s'attachent à évaluer l'aptitude à la détonation et à la déflagration, le comportement dans un chauffage sous confinement, ainsi que les niveaux de sensibilité à diverses sollicitations mécaniques ou thermiques. Quelques exemples d'appareillages sont montrés à la *figure 1*. Ces méthodes sont applicables aux solides et liquides mais également aux pâtes, gels, suspensions et dispersions (celles concernant les gaz et les vapeurs ne sont pas considérées ici).

• **L'aptitude à la détonation** d'une matière solide ou liquide est évaluée dans des essais qui consistent à placer la

Glossaire

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

Déflagration : décomposition subsonique de la matière avec ou sans participation de l'oxygène de l'air avec une vitesse de quelques mm/s à quelques centaines de m/s.

Détonation : décomposition supersonique de la matière avec une vitesse généralement supérieure à 1 km/s.

DFT : *Density Functional Theory*. La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche théorique basée sur des concepts de mécanique quantique (comme la densité électronique) qui est utilisée en chimie (et physique) pour accéder à des propriétés physico-chimiques à l'échelle moléculaire.

GHS : *Globally Harmonized System for classification and labelling of chemical products*. Le système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH en français), formellement adopté par les Nations Unies en juillet 2003, vise à harmoniser les critères de classification sur le plan international et à communiquer les dangers liés aux produits chimiques au moyen de l'étiquetage. L'objectif est de faciliter les échanges internationaux de substances chimiques et, en même temps, d'améliorer la protection des personnes et de l'environnement au niveau international. Le 16 décembre 2008, le SGH a été adopté par l'Union européenne via le règlement CE n° 1272/2008 appelé « **règlement CLP** » (*Classification, Labelling and Packaging of chemical substances and mixtures*).

QSAR (ou **QSPR**) : *Quantitative Structure-Activity (Property) Relationship*. Cette méthodologie consiste à mettre en évidence une relation quantitative entre une grandeur macroscopique (activité biologique, propriété physico-chimique) et la structure moléculaire des composés étudiés.

REACH : *Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals*. Ce règlement européen, entré en vigueur le 1^{er} juin 2007, vise à prévenir les risques sanitaires et environnementaux par une meilleure connaissance des propriétés des substances chimiques préalablement à leur mise sur le marché.

matière le plus souvent dans un tube d'acier pour simuler l'effet de masse et à le soumettre à une onde de choc intense provenant d'un détonateur ou relais d'explosif puissant.

• **L'aptitude à la déflagration** représente les possibilités d'amorçage d'une déflagration et de propagation de celle-ci. Des méthodes spécifiques permettent de juger de la possibilité de passer du régime déflagrant au régime détonant.

• **Les méthodes de chauffage sous confinement** ont pour objectif de définir la possibilité d'explosion thermique d'une petite masse de matière (quelques dizaines de grammes), c'est-à-dire de juger si sa décomposition peut prendre une allure plus ou moins violente sous l'effet d'un confinement représenté par exemple par un emballage résistant à la pression, les parois d'un réacteur... L'épreuve de Koenen (cf. *figure 1a*) représente une de ces méthodes et consiste à chauffer la substance dans un tube d'acier fermé par des plaques à orifice dont le trou peut avoir différents diamètres, pour déterminer si la substance est susceptible d'exploser dans des conditions de température très élevée et de confinement défini.

• **La sensibilité** d'une matière peut prendre des formes variées. L'amorçage d'une réaction provient toujours d'un apport énergétique, localisé (déflagration et détonation) ou concernant toute la masse (explosion thermique). Cet apport est fourni par une onde de choc, un choc mécanique, un frottement, une flamme, une étincelle électrique... Les épreuves de sensibilité à l'impact, c) de sensibilité au frottement sont représentées sur la *figure 1b* et *1c*. La première consiste à soumettre la substance au choc d'une masse spécifiée

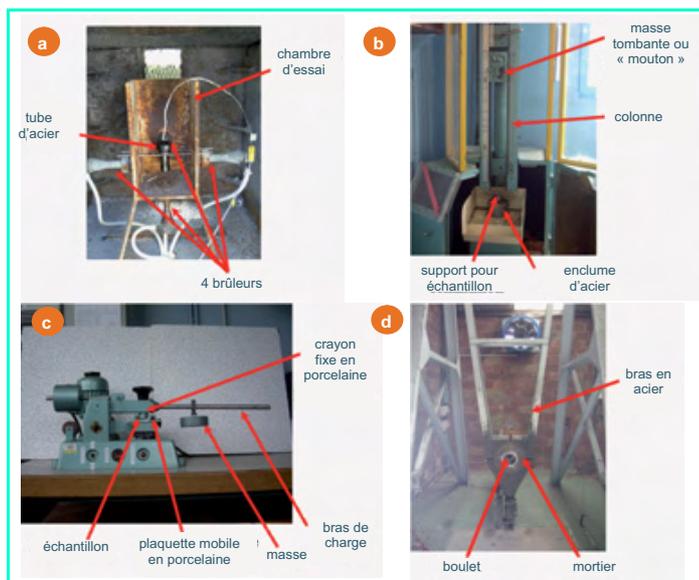


Figure 1 - Exemples d'appareillages permettant l'évaluation des substances explosibles selon le *Manuel d'épreuves et de critères* [6] et le règlement des méthodes d'essai européen [4] : épreuve a) de Koenen, b) de sensibilité à l'impact, c) de sensibilité au frottement, d) du mortier balistique.

tombant d'une hauteur définie sur une enclume en acier. Dans la seconde, la substance est soumise à une friction entre des surfaces standard (de porcelaine) dans des conditions spécifiées de charge et de mouvement relatif. Dans les deux cas, il s'agit d'observer la réaction (explosion, bruit, odeur, fumée) au cours de plusieurs essais.

- L'explosibilité de certaines matières est parfois si complexe à appréhender que le recours à un essai de référence spécialement développé pour une sous-famille de matériaux énergétiques particuliers a été nécessaire. Il en est ainsi des engrais à base de nitrate d'ammonium, pour lesquels le règlement de mise sur le marché européen (2003/2003/CE) prévoit pour certaines qualités de produits, la réalisation d'un essai de non-détonabilité spécifique [7] pour évaluer la sécurité des produits.

- Enfin, l'ensemble de ces méthodes est à compléter par les épreuves qui donnent une idée du **potentiel en cas d'explosion**. De telles épreuves conduisent le plus souvent à comparer la puissance de la matière explosible considérée à celle d'un explosif de référence qui est souvent (mais pas toujours) le TNT, en raison de l'application du modèle de l'équivalent TNT dans les réglementations pyrotechniques. Il peut s'agir de l'épreuve du mortier balistique par exemple (cf. *figure 1d*) qui vise à mesurer la puissance explosive d'une matière. Celle-ci, confinée dans l'âme d'un mortier par un boulet en acier, est soumise à l'action d'un détonateur. Le recul du mortier est mesuré et la puissance explosive est calculée en pourcentage de l'équivalent d'énergie en acide picrique, utilisé comme étalon de puissance explosive.

Ces méthodes d'évaluation expérimentales de l'explosibilité des substances peuvent parfois paraître empiriques mais ont une reconnaissance internationale (confortée par l'expérience). Elles nécessitent cependant une quantité de matière à tester significative (de quelques dizaines de grammes à plusieurs kilogrammes, selon les épreuves) et un nombre conséquent de tests à réaliser. Aussi, des procédures de présélection existent dans la réglementation, permettant de montrer que la substance n'est, en aucune façon, susceptible de se décomposer rapidement en libérant des gaz ou de la chaleur (à savoir, que la substance ne présente aucun risque d'explosion).

Procédures de présélection pour le classement des matières susceptibles d'avoir des propriétés explosives

Les procédures de présélection consistent en une combinaison d'évaluations théoriques (d'ordre thermodynamique ou structural) et d'épreuves à petite échelle. Celle concernant l'étude des propriétés explosives figure dans le *Manuel d'épreuves et de critères des Recommandations ONU* pour le transport des marchandises dangereuses [6] et le règlement REACH la reprend en annexe VII (voir *encadré 1*).

Dans le cas de substances pures, les propriétés explosives sont liées à la présence dans une molécule de certains groupes chimiques (dérivés nitrés, peroxydes, etc.) capables de réagir pour produire des augmentations de température ou de pression très rapides. La procédure de présélection consiste à détecter la présence de ces groupes réactifs (*tableau I*) et leur capacité à libérer rapidement de l'énergie.

Le bilan en oxygène (ou balance en oxygène, BO) [8] d'une molécule $C_xH_yO_z$, représentatif de l'instabilité explosive potentielle d'une substance, est donné par :

$$BO = \frac{[-1600(2X + Y/2 - Z)]}{M_w}$$

Encadré 1

Procédure de présélection des matières susceptibles d'avoir des propriétés explosives

Extrait du règlement REACH, annexe VII.

L'étude ne doit pas être réalisée :

- s'il n'y a aucun groupe chimique associé à des propriétés explosives présentées par la molécule ;
- si la substance contient des groupes chimiques associés à des propriétés explosives qui comprennent l'oxygène et si le bilan d'oxygène calculé est inférieur à - 200 ;
- si la substance organique ou un mélange homogène de substances organiques contient des groupes chimiques associés à des propriétés explosives, mais que l'énergie de décomposition exothermique est inférieure à 500 J/g, et si le début de la décomposition exothermique se situe en deçà de 500 °C.

Note : aucun essai de propagation de la détonation ni de sensibilité à un « choc » détonant n'est requis si l'énergie de décomposition exothermique des matières organiques est inférieure à 800 J/g.

Tableau I - Exemples de groupes chimiques dont la présence indique des propriétés explosives dans les matières organiques [6].

Structure	Exemples
C-C insaturés	Acétylènes, acétylides, diènes-1,2
C-métal, N-métal	Réactifs de Grignard et composés organiques du lithium
Atomes d'azote contigus	Azides, composés azo-aliphatiques, sels de diazonium, hydrazines et sulfonylhydrazides
Atomes d'oxygène contigus	Peroxydes et ozonides
N-O	Hydroxylamines, nitrates, composés nitrés, composés nitreux, N-oxydes et oxazoles-1,2
N-halogène	Chloramines et fluoramines
O-halogène	Chlorates, perchlorates et composés iodylés

X, Y et Z étant respectivement le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans la molécule et M_w sa masse moléculaire.

Dans le cas où la procédure de présélection indique que la substance est potentiellement explosive, une recherche plus approfondie sur les propriétés explosibles est nécessaire telle que décrite précédemment.

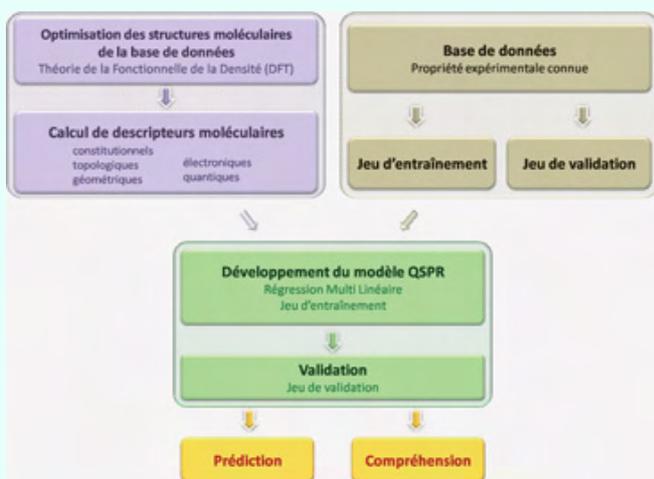
...à la prédiction par la chimie quantique et les méthodes statistiques QSPR

Développement d'outils prédictifs à l'INERIS

Depuis de nombreuses années, l'INERIS apporte son expertise en tant que laboratoire officiel français dans le domaine de l'évaluation de l'explosibilité des substances chimiques dont l'expertise repose essentiellement sur la conduite d'essais. Il participe également à l'élaboration des règles internationales (méthodes d'évaluation, procédures de classement...) [3]. Étant donné que ces textes réglementaires sont en pleine mutation, un programme de recherche a été lancé à l'INERIS en 2007 en collaboration avec l'ENSCP dont l'objectif est de développer des modèles de prédiction théorique des propriétés macroscopiques d'explosibilité des substances chimiques dangereuses (risques d'explosion) par le biais de la chimie quantique et de méthodes de type QSPR* (voir *encadré 2*). Plus précisément, l'effort est centré sur le développement et l'évaluation de

Encadré 2

Relations quantitatives structure-propriété (QSPR)



Mise en place et utilisation d'un modèle QSPR.

La méthodologie QSPR consiste en la construction d'un modèle quantitatif reliant une propriété expérimentale à la structure moléculaire des composés étudiés. La forme générale de tels modèles est la suivante :

$$\text{Propriété} = f(\text{Descripteurs})$$

Une base de données expérimentales donne accès aux valeurs de la propriété. Différents descripteurs sont employés pour

méthodes alternatives à l'expérimentation capables de prédire cette propriété dangereuse reconnue comme complexe, de manière suffisamment efficace en vue d'une approche de type screening dans le cadre de REACH.

L'évaluation des propriétés macroscopiques à partir de l'évaluation de propriétés établies à l'échelle microscopique (associées aux structures moléculaires) est rendue possible par calcul à l'aide des moyens informatiques modernes. Sachant que l'explosibilité d'une substance peut être notamment caractérisée, en termes de propriétés macroscopiques, par ses performances énergétiques (aptitude à la détonation), par son potentiel énergétique dans la réaction de décomposition et par sa sensibilité à divers stimuli thermiques/mécaniques, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à mettre en évidence des corrélations entre des données expérimentales décrivant le caractère explosif (énergie de décomposition, sensibilité à la décharge électrique...) de composés explosifs tels que les composés nitroaromatiques avec des descripteurs moléculaires de ces composés. Les propriétés en détonique ne sont pas abordées.

Cet article présente les résultats obtenus concernant la prédiction de la stabilité thermique (et plus particulièrement la prédiction de l'énergie de décomposition) ainsi que la prédiction de la sensibilité à la décharge électrique. La valeur de la première est tout particulièrement intéressante puisqu'elle constitue un critère de présélection (voir encadré 1) dans la procédure de présélection des matières susceptibles d'avoir des propriétés explosives (il n'est pas nécessaire de réaliser des tests si l'énergie de décomposition exothermique est inférieure à 500 J/g).

Apport de la modélisation moléculaire, approche de chimie quantique

Différentes approches sont envisageables dans le cadre des outils de modélisation moléculaire. Si celles des champs

caractériser la structure moléculaire des composés de cette base de données. Ils sont de type :

- *constitutionnels* : composition élémentaire, nombre de groupements fonctionnels ;
- *géométriques* : distances, angles, angles dièdres ;
- *topologiques* : indices topologiques ;
- *quantiques* : charges atomiques, dureté moléculaire, indice d'électrophilicité.

L'obtention du modèle peut se faire à l'aide de différents outils : réseaux de neurones, algorithmes génétiques ou plus couramment à l'aide d'analyses statistiques (régressions linéaires, non linéaires, multilinéaires). Dans ce dernier cas, le modèle prend la forme d'une équation linéaire du type :

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + \dots + A_nX_n$$

où Y est la propriété à prédire, X_i sont les descripteurs moléculaires et A_i les constantes de corrélation correspondantes.

La fiabilité du modèle obtenu peut être estimée à l'aide des coefficients R^2 , pour caractériser la corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales. La validation interne du modèle peut être réalisée à l'aide d'une méthode de validation croisée (« cross-validation method ») qui permet d'évaluer la robustesse de ce dernier. Enfin, la caractérisation de son pouvoir prédictif est réalisée sur un jeu de données externes (jeu de validation), non employés pour le développement du modèle.

Une fois un modèle robuste obtenu, il peut alors être utilisé pour prédire la propriété de composés pour lesquels la propriété n'est pas connue, voire pour des molécules encore non synthétisées. Dans certains cas, le modèle peut également permettre de comprendre des mécanismes mis en jeu dans la propriété étudiée.

de force sont économes en temps de calcul, les méthodes quantiques (*ab initio*, semi-empiriques ou la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT*) sont plus à même de calculer les propriétés électroniques des systèmes. Pour nos recherches, nous utilisons la DFT qui présente aujourd'hui de nombreuses applications dans des domaines variés depuis la chimie (étude de mécanismes réactionnels, thermochimie, propriétés électroniques et spectroscopiques) jusqu'à la mécanique (module d'Young, température de transition vitreuse), en passant par l'électronique, la pharmacologie ou encore la biologie. Elle permet l'étude des propriétés moléculaires pour des systèmes moléculaires comme pour les solides ou les liquides.

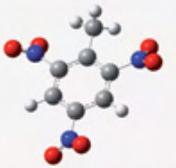
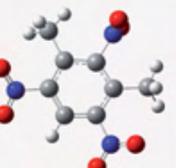
Approches de type QSPR [9]

Les méthodes visant à relier de manière quantitative la structure moléculaire et l'activité d'une substance (QSAR*) sont très développées et très utilisées dans la recherche pharmaceutique pour prédire les paramètres structuraux responsables de l'activité de médicaments potentiels (toxicité...) [10] et ainsi diminuer les coûts dans la conception de nouvelles molécules. Elles sont également utilisées afin d'évaluer les risques pour l'environnement (écotoxicité...) [11]. Elles le sont moins pour la prédiction de propriétés physico-chimiques dangereuses (QSPR) comme l'explosibilité ou l'inflammabilité des substances, même si la présence de liaisons ou de groupements spécifiques constitue une indication de ces propriétés.

Les composés nitroaromatiques

Les premiers travaux portent sur le développement de modèles QSPR pour la prédiction des propriétés explosibles d'une famille de substances bien connues pour leurs propriétés explosives : les composés nitroaromatiques [12]

Tableau II - Exemples de molécules nitroaromatiques explosives.

 2,4,6-trinitrotoluène TNT C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	 2,4,6-trinitroanisole TNA C ₇ H ₅ N ₃ O ₇	 1,3,5-trinitrobenzène TNB C ₆ H ₃ N ₃ O ₆
 2,4,6-trinitrophenol ou acide picrique PA C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	 1,3,5-triamino-2,4,6- trinitrobenzène TATB C ₆ H ₃ N ₆ O ₆	 1,3-diamino-2,4,6- trinitrobenzène DATB C ₆ H ₃ N ₅ O ₆
 2,4,6-trinitrorésorcinol TNR C ₆ H ₃ N ₃ O ₆	 2,4,6-trinitro-m-crésol TNCr C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	 2,4,6-trinitro-m-xylène TNX C ₈ H ₇ N ₃ O ₆

dont font partie le TNT (trinitrotoluène) et l'acide picrique (trinitrophenol) (tableau II).

Ces composés sont considérés avec une attention particulière parmi les substances explosives en raison de leur processus de décomposition complexe, présentant différents chemins réactionnels de décomposition [13-14].

Prédiction de la stabilité thermique de composés nitroaromatiques

Modèles existants

La stabilité thermique est une propriété importante des substances explosibles, puisque les grandeurs qui la qualifient renseignent sur la quantité d'énergie dissipée durant le processus de décomposition et interviennent dans la démarche de classement de ces substances. Si sa caractérisation expérimentale (température et chaleur de décomposition) est bien définie, notamment par calorimétrie [15], seuls quelques modèles prédictifs ont été jusque là développés pour ces propriétés.

Concernant la stabilité thermique des composés potentiellement explosifs, Grever [16] a pu démontrer l'influence de la présence de certains groupes fonctionnels sur la température de décomposition (T_{onset}). Plus récemment, des corrélations ont été mises en évidence entre cette même propriété et les énergies des plus faibles liaisons dans les composés nitrés [17]. À notre connaissance, le premier modèle de type QSPR a été proposé par Saraf *et coll.* pour la température de décomposition d'une série de composés nitroaromatiques [18]. Au cours de cette étude, la chaleur de décomposition ($-\Delta H$) a été reliée linéairement au nombre de groupements nitro dans la

molécule (n_{NO_2}) avec une déviation moyenne de 6 % par rapport à l'expérience.

$$-\Delta H \text{ (kcal/mol)} = 75 \times n_{\text{NO}_2} \quad (\text{EQ1})$$

Développement du modèle QSPR

Dans le cadre de nos travaux [19], un modèle QSPR a été mis en place à partir d'une base de données de 22 composés nitroaromatiques pour lesquels les chaleurs de décomposition sont extraites d'une unique référence [20] afin de s'assurer qu'elles ont été obtenues selon un protocole expérimental identique.

Une grande variété de descripteurs (plus de 300 au total) à la fois constitutionnels, topologiques, géométriques et quantiques, ont été obtenus avec le logiciel CodessaPro [21] à partir de structures moléculaires calculées à l'aide de la DFT au niveau PBE0/6-31+G(d,p) implémenté dans le logiciel Gaussian03 [22].

Ces descripteurs ont alors été intégrés dans une analyse statistique menant au développement d'un modèle multilinéaire le plus corrélé possible avec l'expérience mais avec un nombre de descripteurs suffisamment réduit pour éviter toute sur-paramétrisation du modèle qui dégraderait son pouvoir prédictif. Nous avons procédé de manière graphique en recherchant un point critique dans l'accroissement de corrélation vis-à-vis du nombre de descripteurs, comme représenté en figure 2.

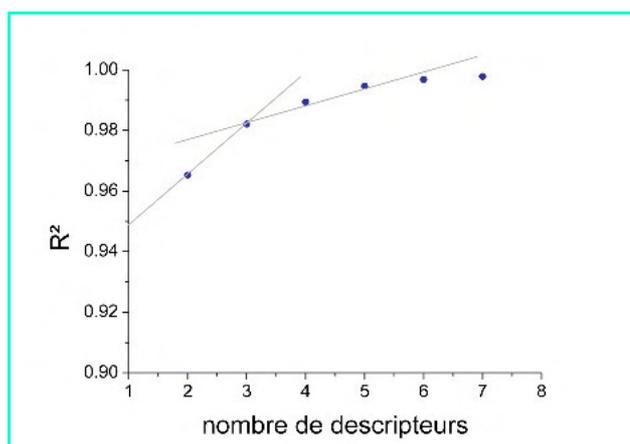


Figure 2 - Définition du nombre optimal de descripteurs dans le modèle.

Un modèle à trois paramètres très corrélé avec les chaleurs de décomposition expérimentales ($R^2 = 0,98$) est obtenu, comme montré en figure 3. Par ailleurs, le modèle prédit correctement la chaleur de décomposition d'une molécule externe au set d'entraînement, à savoir le TNT. Pour évaluer la prédictivité du modèle, un jeu de données externes est nécessaire (cf. encadré 2). Compte tenu de la petite taille de la base de données (22 molécules), sa subdivision en un jeu d'entraînement et de validation n'est pas possible. Cependant, la validation croisée démontre la robustesse du modèle ($R^2_{\text{cv}} = 0,97$).

$$-\Delta H \text{ (kJ/mol)} = 401,6 n_{\text{N}} + 2092,2 \text{BO}_{\text{N,avg}} + 13287 \text{E}_{\text{O,max}} - 3148,5 \quad (\text{EQ2})$$

où n_{N} est le nombre d'atomes d'azote, $\text{BO}_{\text{N,avg}}$ l'ordre de liaison moyen pour un atome d'azote et $\text{E}_{\text{O,max}}$ l'indice de réactivité électrophile maximal pour un atome d'oxygène. Ces derniers descripteurs sont des indices locaux de réactivité, appelés indices de Fukui, qui caractérisent la

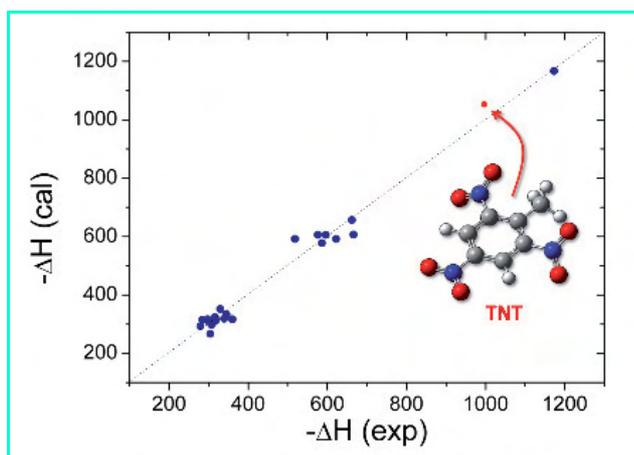


Figure 3 - Chaleurs de décomposition calculées à partir du modèle (EQ2) en fonction des valeurs expérimentales.

réactivité relative des atomes dans la molécule. Les trois descripteurs sélectionnés dans le modèle caractérisent le nombre de groupements nitro et leur capacité à se dissocier du reste de la molécule. Or, la chaleur de décomposition dépend bien de l'énergie libérée par la perte des groupements nitro et de leur nombre. Donc le modèle développé présente non seulement une bonne corrélation avec l'expérience, mais il a également un sens chimique lié au phénomène de stabilité thermique.

Si l'utilisation d'une base de données plus importante serait souhaitable afin de mettre en place une validation rigoureuse du modèle à l'aide d'un jeu de données externes, ce premier modèle QSPR, à la fois corrélé et signifiant chimiquement, démontre la pertinence de notre approche.

Prédiction de la sensibilité électrique de composés nitroaromatiques

Modèles existants

Nous nous sommes également intéressés à une autre propriété des composés énergétiques : la sensibilité électrique. Parmi les différents modes d'initiation entraînant l'explosion (chaleur, impact, friction...), la sensibilité à la décharge électrique (E_{ES}) n'est pas, jusqu'à présent, la plus étudiée par approche prédictive. Cela peut s'expliquer par la complexité de l'évaluation expérimentale pouvant être menée par différents protocoles. En fait, il s'agit de définir le degré de sensibilité du composé sous l'effet d'une décharge électrique. Ainsi, différents protocoles existent selon les caractéristiques physiques de l'échantillon ou le mode d'application de la décharge (électrode). De plus, les mécanismes microscopiques mis en jeu durant l'amorçage ne sont pas encore complètement élucidés, même si des relations avec la structure moléculaire, la réactivité thermique, la sensibilité à une sollicitation mécanique ou encore les propriétés de détonation ont pu être mises en évidence [23-24].

Quelques analyses prédictives ont déjà été menées dans le passé pour cette propriété. Néanmoins, la seule approche de type QSPR la concernant a été proposée par Keshavarz pour une série de composés nitroaromatiques à l'aide de descripteurs exclusivement constitutionnels ($R^2 = 0,77$) [25].

$$E_{ES}(J) = 4,60 - 0,733 n_C + 0,724 n_O + 9,16 R_{nH/nO} - 5,14 C_{R,OR} \quad (EQ3)$$

où n_C et n_O sont respectivement les nombres d'atomes de carbone et d'oxygène, $R_{nH/nO}$ le rapport des atomes d'hydrogène par rapport à ceux de carbone, et $C_{R,OR}$ caractérise la présence de groupements alkyle (-R) ou alkoxy (-OR).

Développement du modèle QSPR

Dans le cadre de nos travaux, une approche reposant sur une plus grande variété de descripteurs, obtenus à partir des structures de 26 composés nitroaromatiques calculées par DFT, au niveau PBE0/6-31+G(d,p) est utilisée. Le modèle suivant à quatre paramètres a été développé [26] avec un coefficient de corrélation de 0,90 :

$$E_{ES}(J) = 29,6 n_{single} + 63,3 N_{C,max} + 168,4 Q_{C,min} - 27,8 V_{C,min} + 99,4 \quad (EQ4)$$

où n_{single} est le nombre relatif de simples liaisons et $N_{C,max}$, $Q_{C,min}$ et $V_{C,min}$ sont respectivement l'indice maximale de réactivité nucléophile, la charge minimale et la valence minimale pour un atome de carbone. Ces trois derniers descripteurs peuvent être reliés au carbone de la liaison C-NO₂. Or, la perte de ce groupement nitro est communément reconnue comme l'étape limitante de la décomposition des composés nitrés. Ces descripteurs semblent donc tout indiqués pour la prédiction de ce mode d'amorçage de la décomposition explosive. Cette première étude sera approfondie dans le futur en augmentant la base de données pour permettre la prise en compte d'un processus de validation, mais elle démontre d'ores et déjà l'applicabilité de la démarche employée avec une performance du modèle supérieure ($R^2 = 0,90$ contre 0,77) au modèle de Keshavarz (EQ3), développé pour la même famille de molécules, comme montré en figure 4.

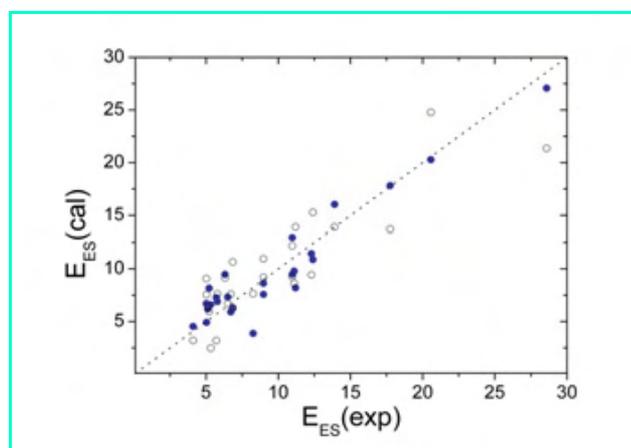


Figure 4 - Sensibilités électriques (en J) calculées selon l'équation (EQ4) (●) et selon le modèle de Keshavarz [25] (○) en fonction des valeurs expérimentales.

Mécanismes de décomposition

Même si des modèles QSPR avec de forts pouvoirs prédictifs sont accessibles, ils ne nous donnent pas forcément accès aux détails des mécanismes réactionnels sous-jacents. Cette connaissance est fondamentale, non seulement pour l'identification de tous les processus microscopiques, mais aussi comme aide à la sélection efficace des descripteurs les plus adaptés et des molécules dans les bases de données utilisées.

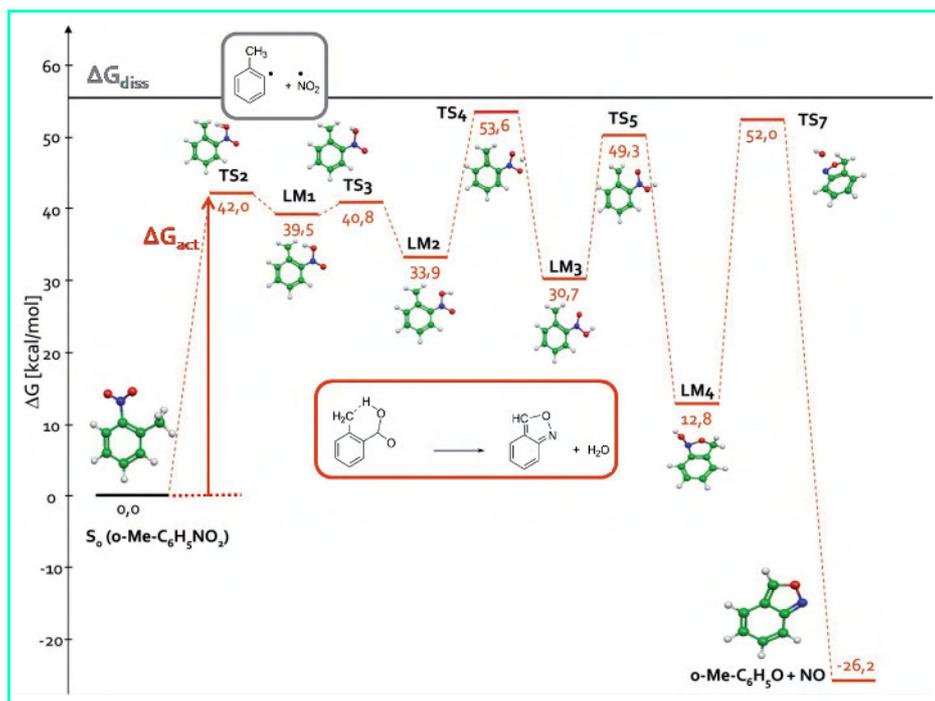


Figure 5 - Mécanismes de décomposition de l'ortho-nitrotoluène calculés à l'aide de la DFT [27].

Une fois validés et associés à d'autres modèles permettant de prédire la sensibilité à l'impact, par exemple, les modèles développés seront intégrés dans un outil global informatisé permettant d'identifier correctement les dangers d'explosion des produits chimiques. Le développement de ces outils prédictifs QSPR, encouragés par REACH, viendra accélérer la caractérisation du danger d'explosion des substances chimiques enregistrées en fournissant une première évaluation des dangers considérés et en élaborant une stratégie de tests expérimentaux d'explosibilité optimisée si nécessaire. Ce travail démontre plus globalement que les outils de modélisation moléculaire ne sont pas réservés à la seule analyse des risques toxiques présentés par les produits chimiques : leur potentiel vis-à-vis de la prédiction des risques physico-chimiques est bien réel, quoique encore sous-employé de nos jours.

En particulier, au sein des composés nitroaromatiques, les molécules substituées en position ortho avec le groupe nitro présentent des chemins de décomposition originaux pouvant mettre en jeu des interactions directes entre le groupement nitro et les substituants situés en ortho [27]. En effet, en l'absence de substituant en position ortho, la décomposition est initiée par la rupture directe de la liaison C-NO₂ [13]. La présence d'un groupement méthyle en ortho favorise une interaction directe entre les groupements méthyle et nitro, du fait d'une énergie d'activation (ΔG_{act}) plus faible que celle de la dissociation directe (ΔG_{diss}) comme le montre la figure 5.

L'utilisation de descripteurs de réactivité, accessibles grâce aux calculs DFT, apparaît alors tout indiquée dans le développement de modèles QSPR pertinents pour cette étude, afin de rendre compte de la complexité de ce processus de décomposition.

Conclusion

Deux modèles prédictifs des propriétés liées à l'explosibilité (l'enthalpie de décomposition et la sensibilité à la décharge électrique) des composés nitroaromatiques ont été développés à partir de calculs de chimie quantique permettant de décrire les structures moléculaires de ces composés en utilisant des descripteurs classiques (de type constitutionnels) mais aussi énergétiques et quantiques. Ces premiers résultats, d'une recherche tout à fait nouvelle à l'INERIS, montrent que les outils de chimie quantique associés aux méthodes QSPR sont des outils performants pour prédire les propriétés d'explosibilité des substances puisque la performance des modèles est supérieure à celle des modèles existants dans la littérature. Ces modèles intègrent, de plus, des descripteurs associés à la liaison C-NO₂ et donc qui représentent le processus de décomposition des composés nitroaromatiques. L'augmentation des bases de données permettra une validation rigoureuse des modèles.

Note et références

- [1] Ces travaux sont menés dans le cadre de la thèse de Guillaume Fayet.
- [2] Règlement CE n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement CE n° 1907/2006.
- [3] *Recommandations ONU relatives au Transport des Marchandises Dangereuses, Règlement type*, 15^e édition révisée (ST/SG/AC.10/1/Rev.15), 2007, ONU.
- [4] Michot C., L'évaluation des propriétés des produits, pièce maîtresse en vue de l'identification correcte des dangers, *Revue générale de sécurité*, 1992, 113, p. 41.
- [5] Règlement CE n° 440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement CE n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).
- [6] Directive du Conseil n° 67/548/CEE du 27 juin 1967 concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses, *JOCE*, 16 août 1967, L 196.
- [7] *Recommandations ONU relatives au Transport des Marchandises Dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères*, 4^e édition révisée (ST/SG/AC.10/11/Rev.4), 2003, ONU.
- [8] Marlair G., Kordek M.-A., Safety and security issues relating to low capacity storage of AN-based fertilizers, *J. Hazard. Mater.*, 2005, A123, p. 13.
- [9] Lothrop W.C., Handrick G.R., The relationship between performance and constitution of pure organic explosive compounds, *Chem. Rev.*, 1949, 44, p. 419.
- [10] Karelson M., *Molecular Descriptors in QSAR/QSPR*, John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [11] Grover M., Singh B., Bakshi M., Singh S., Quantitative structure-property relationships in pharmaceutical research. Part 1, *Pharma. Sci. Tech. Today*, 2000, 3, p. 28 ; *ibid* Part 2, p. 50.
- [12] Bradbury S.P., Quantitative structure-activity-relationships and ecological risk assessment. An overview of predictive aquatic toxicology research, *Toxicol. Lett.*, 1995, 79, p. 229.
- [13] Médard L., *Les explosifs occasionnels. Tomes 1 et 2*, Tech & Doc, 1987.
- [14] Fayet G., Joubert L., Rotureau P., Adamo C., A theoretical study of the decomposition reactions in substituted nitrobenzenes, *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, p. 4054.
- [15] Brill T.B., James K.J., Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives, *Chem. Rev.*, 1993, 93, p. 2667.
- [16] Grever T., *Thermal Hazards of Chemical Reactions*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [17] Grever T., The influence of chemical-structure on exothermic decomposition, *Thermochem. Acta*, 1991, 187, p. 133.
- [18] Theerlyncx E., Mathieu D., Simonetti P., Towards improved models to rationalize and estimate the decomposition temperatures of nitroalkanes, nitramines and nitric esters, *Thermochem. Acta*, 2005, 426, p. 123.

- [18] Saraf S.R., Rogers W.J., Mannan M.S., Prediction of reactive hazards based on molecular structure, *J. Hazard. Mater.*, **2003**, 98, p. 15.
- [19] Fayet G., Rotureau P., Joubert L., Adamo C., QSPR modeling of thermal stability of nitroaromatic compounds: DFT vs. AM1 calculated descriptors, *J. Mol. Struct.*, sous presse.
- [20] Duh Y.S., Lee C., Hsu C.C., Hwang D.R., Kao C.S., Chemical incompatibility of nitrocompounds, *J. Hazard. Mater.*, **1997**, 53, p. 183.
- [21] CodessaPro, University of Florida, **2002**.
- [22] Gaussian03, Revision B.03, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, E.-U., **2003**.
- [23] Zeman S., A study of chemical micro-mechanisms of initiation of organic polynitro compounds, *Energetic Materials. Part 2: Detonation, Combustion*, P. Politzer, J.S. Murray (eds), Elsevier, Amsterdam, **2003**, p. 25.
- [24] Hosoya F., Shiino K., Itabashi K., Electric-spark sensitivity of heat-resistant polynitroaromatic compounds, *Propel. Explos. Pyrotechn.*, **1991**, 16, p. 119.
- [25] Keshavarz M.H., Theoretical prediction of electric spark sensitivity of nitroaromatic energetic compounds based on molecular structure, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 153, p. 201.
- [26] Fayet G., Rotureau P., Joubert L., Adamo C., Predicting explosibility properties of chemicals from Quantitative Structure-Property Relationships, *Proceedings of the 43rd Loss Prevention Symposium and 5th Global Congress on Process Safety*, AIChE, **2009**, p. 15.
- [27] Fayet G., Joubert L., Rotureau P., Adamo C., A theoretical study of the decomposition mechanisms in substituted ortho-nitrotoluenes, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, p. 13621.

Dans le numéro 333 d'août-septembre 2009, l'article intitulé « REACH : les éléments fondamentaux du dispositif » rédigé par l'INERIS comprend une page de description des pictogrammes du nouvel étiquetage introduit par le règlement CLP. L'INERIS tient à préciser que cette présentation qui constitue la *figure 1* de l'article est reprise du document de l'INRS « Étiquettes de produits chimiques. Attention ça change ! » (Réf. : ED 6041). Ce document ainsi que d'autres brochures et informations relatives à la prévention des risques professionnels sont accessibles sur le site de l'INRS (www.inrs.fr).



P. Rotureau



G. Fayet



G. Marlair



C. Michot



L. Joubert



C. Adamo

Patricia Rotureau est ingénieur d'étude et de recherche dans l'unité Procédés et Énergies Propres et Sûrs de la Direction des Risques Accidentels, INERIS¹.

Guillaume Fayet est doctorant dans l'unité Procédés et Énergies Propres et Sûrs¹ et dans le Laboratoire d'Électrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Énergie, ENSCP².

Guy Marlair est référent technique (incendie, matériaux énergétiques, biocarburants...) au pôle « Substances et Procédés » de la Direction des Risques Accidentels, INERIS¹.

Christian Michot est directeur de la Direction de la Certification, INERIS¹.

Laurent Joubert est professeur de chimie théorique à l'Institut de Recherche en Chimie Organique Fine (IRCOF)².

Carlo Adamo est professeur au Laboratoire d'Électrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Énergie, ENSCP³.

¹ Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Parc technologique Alata, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte. Courriels : patricia.rotureau@ineris.fr, guillaume.fayet@ineris.fr, guy.marlair@ineris.fr, christian.michot@ineris.fr

² IRCOF, Université de Rouen, 1 rue Tesnière, 76130 Mont Saint-Aignan. Courriel : laurent.joubert@univ-rouen.fr

³ Équipe de Modélisation des Systèmes Complexes, UMR 7575 CNRS, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP), 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05. Courriel : carlo-adamo@enscp.fr

En bref – Sécurité et environnement

Les recommandations du COMETS sur REACH

L'Actualité Chimique traite régulièrement des questions relatives à la réglementation REACH, en particulier dans le cadre de la rubrique « Maîtrise du risque chimique » ouverte en septembre 2009 en collaboration avec l'INERIS. Un rapport du Comité d'éthique du CNRS (COMETS), « Le rôle de la communauté scientifique dans le débat sur les substances chimiques - Recommandations du COMETS, l'occasion de la mise en œuvre du règlement REACH » (à partir d'un avis rendu le 21 septembre 2009), apporte un point de vue original. Bien que s'annonçant nombreuses et exigeantes, les études techniques (recherche, évaluation) de la toxicité des substances ne constituent pas les seules obligations de REACH. Il y a la « décision finale », l'autorisation des substances chimiques, pour laquelle l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) joue le rôle essentiel. Ce travail est largement un travail « d'expertise » – c'est-à-dire qu'il fait appel au jugement et ne résulte pas d'un processus dépourvu d'ambiguïté : qu'on pense simplement à la question du « seuil de nocivité » et aux situations de très faibles concentrations d'un toxique dans l'environnement ! Les « recommandations » du COMETS veulent que cette expertise soit de qualité. Pour l'essentiel, c'est un appel à une participation profonde de la communauté de la recherche, en particulier académique, afin que les questions soient posées et traitées dans la transparence et que le meilleur de la connaissance scientifique soit appelé. Le rapport du COMETS* est de ceux qui font réfléchir les scientifiques à leurs responsabilités et jouent un rôle d'orientation salutaire sur son évolution.

Paul Rigny

* téléchargeable sur www.cnrs.fr/fr/organisme/ethique/comets/index.htm

Un site pour la substitution des CMR

Destiné à tous les acteurs de la prévention qui souhaitent engager une démarche de substitution des substances chimiques cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR), ce

site, qui a pour objectif de faire connaître les actions réalisées, les travaux en cours et l'avancée de la recherche dans ce domaine, est une aide à la recherche de solutions alternatives.

• www.substitution-cmr.fr

Étiquetage : dans un an, ça change !



L'application du nouveau système de classification et d'étiquetage des produits chimiques deviendra **obligatoire pour les substances au 1^{er} décembre 2010**. C'est pourquoi l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS) lance une nouvelle campagne d'information pour alerter les entreprises et les consommateurs. Rappels que pour les mélanges, la date d'application obligatoire du nouveau système est fixée à 2015.

• www.9pictos.com, www.inrs.fr

Un Pôle national de traçabilité

Créé en 2001, le Pôle traçabilité qui a permis la structuration dans les domaines de la sécurité, de la normalisation et de la lutte contre la contrefaçon est devenu en novembre dernier le Pôle national de traçabilité, l'organe national de référence pour la recherche de performance et la maîtrise des risques auxquels sont confrontés les entreprises et les organisations.

• www.polenationaldetracabilite.com

Prix Pierre Potier

Appel à candidatures

Sous la tutelle de Christian Estrosi, ministre chargé de l'Industrie, la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC) et l'Union des Industries Chimiques (UIC) reconduisent pour la 5^e fois le prix scientifique et technologique Pierre Potier « *L'innovation en chimie en faveur du développement durable* ». Très apprécié par les entreprises et en particulier par les PME-PMI, ce prix a acquis une grande notoriété depuis sa création. Les innovations récentes (2007-2009) ou en cours de réalisation seront récompensées dans les domaines suivants :

- conception, fabrication et commercialisation de produits propres plus respectueux de l'environnement, en particulier ceux qui font partie de la vie quotidienne ;
- utilisation raisonnée des ressources renouvelables au service de procédés chimiques, soit en utilisation directe, soit à l'occasion d'autres usages ;
- création d'entreprises dont les technologies relèvent des principes de la chimie verte ;
- projets destinés à améliorer l'environnement grâce à l'utilisation des technologies et produits de la chimie.

Les organisateurs du prix souhaitant associer les start-up, et leurs candidatures sont vivement encouragées.

En parallèle, dans le cadre du lancement de sa plate-forme Chemstart'Up destinée à accueillir des start-up chimiques, le GIP Chemparc (structure en charge du développement industriel du bassin de Lacq) crée le prix Chemstart'Up, destiné à récompenser une jeune entreprise innovante dont le projet présente un potentiel de développement industriel important.

Date limite de soumission des dossiers : 15 avril 2010.

• Règlement et dossier de candidature :

www.ffc-asso.fr/fichs/doc_pdf/accueil/FFC_Prix_P.Potier_10_Presentation_&_Reglement.pdf

www.ffc-asso.fr/fichs/doc_pdf/accueil/FFC_Prix_P.Potier_10_DOSSIER_CANDIDATURE.doc

Recherche et développement

En direct du CNRS

Produire et utiliser l'hydrogène sans platine ?

Utiliser l'hydrogène comme vecteur d'énergie est une solution séduisante. Cependant, le développement de cette filière nécessite la maîtrise de deux étapes clés : la production d'hydrogène en grande quantité par électrolyse de l'eau dans des électrolyseurs et l'utilisation de l'hydrogène dans des piles à combustible pour fournir de l'énergie par une réaction d'oxydation de cet hydrogène. Actuellement, ces processus nécessitent d'utiliser le platine comme catalyseur. Ce métal est extrêmement rare (abondance terrestre de l'ordre de 5 ppm, équivalente à celle de l'or) et donc très coûteux et s'en affranchir et mettre au point des catalyseurs efficaces ne contenant que des éléments abondants et bon marché constitue un enjeu majeur pour l'avenir de la filière hydrogène.

Les recherches menées aujourd'hui dans ce but s'inspirent des processus chimiques à l'œuvre dans certains organismes vivants. Ceux-ci possèdent des systèmes enzymatiques fascinants, les hydrogénases, qui utilisent exclusivement des métaux abondants

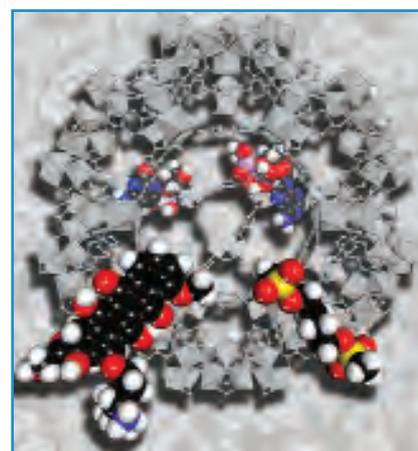
comme le fer et le nickel afin de se servir de l'hydrogène comme source énergétique ou de le produire à partir de l'eau. Les chimistes synthétisent des composés à base de nickel et de fer, analogues structuraux des hydrogénases, et élaborent ainsi de nouveaux catalyseurs. On parle de chimie bio-inspirée.

Cependant, pour être utilisables dans des dispositifs technologiques, ces catalyseurs synthétiques doivent, comme le platine, être fixés en très grande quantité sur des électrodes. Cela nécessite une surface disponible importante, ce que n'offrent pas les matériaux classiques. Par leur géométrie, qui permet d'augmenter considérablement la surface potentielle de liaison du catalyseur, et leur grande conductivité électrique, les nanotubes de carbone représentent une solution pour contourner cette difficulté.

Des chercheurs du Laboratoire de chimie et biologie des métaux (CEA-CNRS-Université J. Fourier, Grenoble), de l'Institut rayonnement matière de Saclay (CEA) ainsi qu'une équipe du Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux (CEA, Grenoble) ont ainsi combiné nanosciences et chimie bio-inspirée et ont réussi à immobiliser un de ces catalyseurs, à base de

nickel, via un greffage par liaison covalente, sur des nanotubes de carbone [1]. Le matériau obtenu présente une activité catalytique prometteuse à la fois pour la production et l'utilisation de l'hydrogène. Il se révèle de plus extrêmement stable et capable de fonctionner en milieu très acide, ce qui lui permet d'être compatible avec les membranes échangeuses de protons, utilisées de manière quasi universelle dans les piles à combustible fonctionnant à basse température. Le développement de ce nouveau matériau constitue une nouvelle étape « dans la course à l'amélioration » de la filière hydrogène.

Des MILS pour un transport et un ciblage plus efficace des anti-cancéreux



Vue des molécules de busulfan (anti-leucémie), d'AZT (anti-HIV), de Cidofovir (anti-cytomegalovirus) et de Doxorubicine (cancer du sein) pointant vers le centre de la cage du MIL-101 (en gris) qui peut les accueillir et les transporter. Le fond de l'image représente les nanoparticules de ce MIL-101. © Institut Lavoisier.

Un des défis majeurs de la médecine concerne la distribution efficace de médicaments dans le corps humain. Pour faciliter les injections intraveineuses, les scientifiques cherchent à mettre au point des agents de transport (ou vecteurs) non toxiques sous forme de nanoparticules. La plupart des vecteurs actuels n'encapsulent que de faibles quantités (au mieux 5 % de médicament par rapport au poids total du vecteur) et délivrent le médicament trop rapidement et de manière incontrôlée. Ces performances viennent d'être considérablement augmentées par l'utilisation de solides hybrides poreux cristallisés, les MILs pour Matériaux de l'Institut Lavoisier. Ces solides sont formés par l'assemblage par liaisons fortes de parties inorganiques et organiques qui créent des pores, dont les dimensions peuvent atteindre 4 nm, susceptibles de stocker de grosses

molécules et notamment des médicaments. Plusieurs MILs ont déjà prouvé leur intérêt, notamment dans le piégeage du CO₂.

Des matériaux poreux (MILs) conçus pour libérer des médicaments plus efficacement viennent d'être mis au point par l'équipe de Gérard Férey de l'Institut Lavoisier (CNRS/Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines), en collaboration avec le laboratoire de Physico-chimie, pharmacotechnie, biopharmacie (CNRS/Université Paris-Sud 11) [2]. Les chercheurs ont étudié les performances de plusieurs MILs à base de fer(III), non toxiques et biodégradables, en nanoencapsulation et libération de médicaments antiviraux ou antitumoraux, actifs contre différentes formes de cancer (leucémie infantile, cancer du sein, etc.) et contre le SIDA. Une fois les matériaux mis sous forme de poudres nanométriques et chargés en médicament, les études *in vitro* et *in vivo* ont montré l'efficacité exceptionnelle de ces MILs, en termes de quantité de médicament encapsulée (jusqu'à plus de 40 % en poids) comme en temps de libération (jusqu'à 14 jours). De plus, leur activité en imagerie médicale autorise le suivi du cheminement des médicaments jusqu'à leur cible.

Les différentes caractéristiques de cette méthode sont protégées par deux brevets CNRS. Elles ouvrent la voie à l'utilisation de solides poreux dans un nouveau domaine de la médecine, la théranostique, qui conjugue thérapie et diagnostic pour des traitements médicaux personnalisés.

[1] Le Goff A., Artero V., Jusselme B., Dinh Tran P., Guillet N., Métayé R., Fihri A., Palacin S., Fontecave M., From hydrogenases to noble-metal free catalytic nanomaterials for H₂ production and uptake hydrogen, *Science*, 2009, 326(5958), p. 1384.

[2] Horcjada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrié C., Baati T., Eubank J.F., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., Chang J.-S., Hwang Y.K., Marsaud V., Bories P.-N., Cynober L., Gil S., Férey G., Couvreur P., Gref R., Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging, *Nature Materials*, sous presse, doi : 10.1038/NMAT2608.

• Source : CNRS-INC, 4/12/2009 et 11/12/2009.

Retrouvez de nombreuses autres actualités scientifiques de l'Institut de Chimie sur www.cnrs.fr/inc

EDF et le vieillissement des matériaux

Fondé en janvier 2008 par EDF, l'électricien japonais TEPCO et l'Institut de recherche américain EPRI, et inauguré en novembre 2009, le centre de recherche sur le vieillissement des matériaux (Materials Ageing Institute, MAI) est destiné à fédérer la recherche

sur la problématique du vieillissement de matériaux utilisés dans les centrales électriques (existantes ou futures), nucléaires, thermiques à flamme ou hydrauliques, et à permettre en toute sûreté la durabilité des matériaux, des composants et des structures. Dirigé par EDF, les laboratoires du MAI regroupent 80 chercheurs, ingénieurs et techniciens avec un budget annuel de 9 millions d'euros. Le nouveau bâtiment de Moret-sur-Loing (77) est doté d'un laboratoire de microscopie de dernière génération, qui abrite notamment le microscope TEM TITAN, actuellement le plus puissant du monde.

Industrie

Un lent redémarrage de l'industrie chimique en France prévu en 2010

La production de l'industrie chimique en France a rebondi de 5,5 % au 3^e trimestre 2009 par rapport au précédent, après une première hausse de 1,7 % au 2^e trimestre. Elle reste toutefois encore très en retrait par rapport à 2008 (- 9,3 % par rapport au 3^e trimestre 2008). Alors que le point bas était anticipé vers la fin juin, l'évolution du commerce extérieur a surpris, les échanges tardant à contribuer à la reprise. La prévision de croissance pour la deuxième partie de l'année 2009 est donc moins forte que prévue. L'amélioration est liée à la fin du déstockage dans la filière aval, aux effets positifs des plans de relance en Europe, notamment dans l'automobile, et à une demande vigoureuse en produits industriels de la part des pays émergents (Asie-Pacifique, Amérique latine). Le retour de l'activité s'effectue donc de façon très disparate selon les secteurs et les zones géographiques.

Rebond de la chimie de base

Ce sont principalement les secteurs de la chimie de base (produits inorganiques, pétrochimie, matières

plastiques) qui ont initié le redressement en cours, les spécialités chimiques affichant un rebond moins marqué et retardé d'un trimestre. Tous les marchés liés à l'automobile ont repris une activité à des niveaux plus raisonnables. Dans le bâtiment, l'impact positif du soutien au secteur sera plus long à se diffuser jusqu'aux spécialités chimiques, plus en aval de la filière. Les marchés agroalimentaire et pharmaceutique sont globalement stables, permettant de compenser les pertes sur les autres marchés. Enfin, les activités liées à l'énergie, à l'environnement et à la chimie du végétal sont moteurs. À l'inverse, la production de savons, parfums et produits d'entretien devrait faiblement s'améliorer sur les derniers mois de l'année et modestement l'année prochaine. En effet, outre les effets conjoncturels liés à la montée du chômage et à la hausse des prix, les achats des ménages dans le secteur de la détergence sont freinés par de nouveaux comportements des consommateurs.

Retour d'un relatif soutien de la demande extérieure

Les échanges extérieurs de produits chimiques ont atteint de très bas niveaux, avec un recul de l'ordre de 20 % en valeur tant pour les exportations que pour les importations (en cumul à fin septembre par rapport à 2008). Néanmoins, ils ont manifesté des signes de reprise en septembre. L'amélioration de l'activité économique mondiale s'est finalement diffusée aux échanges de produits chimiques, avec une concentration du redressement des exportations sur la zone euro, les États-Unis et l'Asie. Sur le plan des investissements industriels, seuls ceux liés à la réglementation ou à des projets stratégiques sont retenus. 2010 devrait donc se maintenir au niveau des dépenses de 2009, qui devraient malheureusement s'inscrire en fort recul par rapport à 2008 (- 20 à - 30 % en valeur).

12 - 13 FÉVRIER 2010

7^e Village de la Chimie

Des Sciences de la Nature et de la Vie

Quels métiers pour demain ? Ensemble, construisons votre avenir.

7^e Village de la chimie

Métiers et compétences d'aujourd'hui et de demain

Lieu d'échange avec des entreprises, des professionnels et des enseignants, le village de la chimie permettra cette année encore aux jeunes de découvrir les métiers de la chimie et des sciences de la vie, ses formations et ses emplois.

• 12-13 février 2010, au Parc floral de Paris.
Accès gratuit.
www.villagedelachimie.org

Perspectives en France et en Europe

Passés le rebond technique et la fin progressive des différents stimuli de relance, la reprise pourrait donc être modeste et lente en 2010 et 2011, et l'on ne retrouvera pas les niveaux d'activité qui précédaient la crise avant 2011, voire 2012. Selon le dernier scénario de croissance établi par l'Union des Industries Chimiques (UIC), la production pourrait ainsi diminuer de 11,5 % en 2009 et se redresser de 5,5 % en 2010 en France. Au niveau européen, l'industrie chimique enregistrerait un recul de 12,4 % en 2009 et, dans le sillage du rebond actuel, le Conseil européen de l'industrie chimique (Cefic) anticipe une croissance de 4,7 % l'année suivante.

Premières rencontres de SusChem France

Créée en 2004, SusChem est une plate-forme technologique européenne dont la mission est de construire, avec l'ensemble des parties prenantes (industriels de la chimie, pouvoirs publics et scientifiques) le tableau de bord stratégique de la chimie durable en Europe. Sous l'égide du Ministère de l'Économie, de l'Industrie et de l'Emploi et de l'Union des Industries Chimiques (UIC), les premières rencontres de SusChem France, en charge de décliner les concepts de la chimie durable établis

par la plate-forme européenne, ont réuni en novembre dernier de nombreux acteurs (ANR, CNRS, OSEO, pôles de compétitivité, entreprises...). On y a noté un fort engagement des PME dans la chimie durable (procédés industriels et voies de synthèse éco-efficaces, synthèses originales, processus plus rapides, plus propres et moins onéreux, produits de substitution aux produits d'origine fossile à des prix compétitifs...). Elles ont aussi permis de dresser un premier panorama de la chimie durable en France, nécessaire pour identifier les besoins des entreprises et de la recherche publique afin d'apporter des solutions aux enjeux de demain.

Évolution annuelle en volume, en %	2008	2009	2010
Chimie de base	- 6,2	- 18,0	8,0
Chimie minérale	- 9,7	- 19,4	3,0
Chimie organique	- 5,5	- 17,6	9,5
Spécialités chimiques	0,3	- 12,8	5,8
Savons, parfums, produits d'entretien	1,4	- 5,0	3,0
Industrie chimique France	- 2,9	- 11,5	5,5
Industrie chimique Europe (UE 27)	- 4,5	- 12,4	4,7

• Source : UIC, 16/11/2009.

Ne manquez pas le prochain numéro : février-mars 2010

Chimie et développement durable
L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac

La chimie et la santé Ensemble au service de l'homme

Minh-Thu Dinh-Audouin, coord.

À en croire les pages de nos journaux, la chimie et la santé seraient deux mondes en opposition. La première est vilipendée comme responsable de tous les maux qu'apporte la pollution. La seconde est érigée en valeur suprême dans nos sociétés : on aurait tous un droit absolu à rester toujours et indéfiniment en bonne santé. Il est temps de réconcilier ces contraires : la chimie n'est pas cette éternelle coupable et c'est grâce à elle, qui fournit les diagnostics et les médicaments, que la médecine soigne de mieux en mieux les malades.

S'il démonte d'abord ce paradoxe en dénonçant ce manque de rigueur qui provoque tant d'idées fausses sur les dangers des molécules de notre environnement, ce livre, qui s'adresse aux non-spécialistes, veut surtout nous faire saisir la révolution médicale en cours : allongement de la vie, recul des maladies les plus graves, combat contre la douleur..., représentant un programme de décennies de recherches. Et ce qu'on a découvert, c'est une formidable illustration du fameux « tout est chimie » des savants anciens qu'aimait à citer le chimiste et pharmacien Pierre Potier.



Chimie, c'est d'abord la **composition du vivant** dont l'étude à l'échelle moléculaire dévoile toutes ces molécules de base, protéines, acides nucléiques, assemblages qui ne cessent de nous étonner par leur complexité et leur diversité.

Chimie, c'est aussi le **fonctionnement de tout ce système moléculaire**, les interactions subtiles entre ses différentes composantes auxquelles on rattache progressivement toutes les fonctions de la vie.

Mais chimie, c'est encore beaucoup plus : c'est le **pouvoir de l'homme** – biologiste ou médecin – d'agir de façon raisonnée sur ce monde vivant que la chimie lui fait découvrir.

On le comprend : on est passé du souci de compréhension du vivant à une stratégie pour soigner et guérir.

S'il illustre les divers aspects de cette nouvelle pharmacologie, ce livre n'oublie pas que la révolution médicale, c'est aussi celle des diagnostics, de la détection précoce des dysfonctionnements. On ne peut qu'être admiratif devant la possibilité de

l'imagerie – voir l'intérieur du corps – et les développements que nous promettent les laboratoires de chimie pour rendre ces techniques physiques encore plus performantes.

Médicaments du futur, capacité de « voir » les organes : la chimie vient révolutionner notre pouvoir sur la maladie. Réussirait-elle à remplir notre rêve « déraisonnable » – bonne santé pour tous, toujours ? Le lecteur trouvera ici les éléments de sa réponse.

Ouvrage grand public, paru le 5 janvier 2010
978-2-7598-0488-7, 180 pages (en couleur, illustré), 19 €



www.edpsciences.org

OFFRE SPÉCIALE : Frais de port offerts

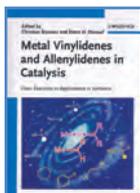
Titre	Prix	Quantité	Total
La chimie et la santé	19 €	X	= €

BON DE COMMANDE à renvoyer à :
EDP Sciences - BP 112 - 91944 Les Ulis Cedex A

Nom / Prénom :
Adresse :
Tél :
Code Postal : Ville : Pays :

Paiement au choix : par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande) Date:/...../.....
par carte bancaire : Visa Eurocard American Express Signature:
N° de carte : []
Date d'expiration : / CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) : [] [] []

Livres



Metal vinylidenes and allenylidenes in catalysis
From reactivity to applications in synthesis

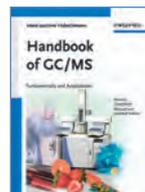
C. Bruneau, P.H. Dixneuf (eds)
 338 p., 141,80 €
 Wiley-VCH, 2008

Cet ouvrage collectif passe en revue les principales facettes de la chimie des complexes de métaux de transition porteurs de ligands vinylidènes ($M=C=CRR'$), allénylidènes ($M=C=C=CRR'$), ainsi que leurs rares homologues supérieurs de type cumulénylidène ($M=(C)_x=CRR'$, $x > 2$). Au cours des trente dernières années, les nombreuses études réalisées sur ces composés organométalliques dotés de fragments polyinsaturés riches en carbone ont permis de mieux comprendre leurs propriétés et leur réactivité. Elles ont également mis en évidence leur rôle dans l'activation des alcynes terminaux et des alcools propargyliques, ce qui a ouvert la voie à des applications catalytiques importantes en synthèse organique, *via* des réactions d'addition, de substitution et de cyclisation. Le réarrangement aisé des ligands allénylidènes en indénylidènes permet également de les utiliser comme précatalyseurs en métathèse des oléfines et d'énynes. Aucune monographie n'avait encore entrepris de faire la synthèse de ces diverses avancées et il convient de porter au crédit des éditeurs la sélection d'un panel international d'auteurs faisant autorité dans leurs domaines respectifs et la coordination d'un ouvrage de belle tenue qui devrait intéresser les chercheurs industriels et universitaires spécialisés en synthèse organométallique et en catalyse organique.

Le livre comporte dix chapitres articulés en trois grandes parties. La première débute par une présentation fort dense des complexes mononucléaires métal-vinylidène déjà synthétisés et de leurs réactions stœchiométriques. Les complexes métal-allénylidène et -cumulénylidène sont ensuite traités de la même manière avant une deuxième partie particulièrement claire et abordable pour les non-initiés, consacrée aux aspects théoriques de la chimie des composés métal-« carbène insaturé ».

La troisième et majeure partie de l'ouvrage donne un aperçu très complet des principales réactions catalytiques dans lesquelles des complexes vinylidènes et allénylidènes de métaux de transition sont impliqués. Les mécanismes réactionnels sont généralement bien décrits et illustrés par de nombreux schémas. Les discussions s'appuient sur une vaste bibliographie et couvrent la littérature jusqu'à fin 2007.

Lionel Delaude et Albert Demonceau



Handbook of GC/MS
Fundamentals and applications (2nd ed)

H.J. Hübschmann
 720 p., 179 €
 Wiley-VCH, 2008

Ce livre, essentiellement pratique, couvre la technologie de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Même si les revues spécialisées et les ouvrages généraux de spectrométrie de masse portent désormais plutôt l'accent sur les couplages à la chromatographie en phase liquide (LC/MS), les couplages GC/MS occupent toujours une place importante dans les laboratoires d'analyse et de contrôle, pour la recherche de traces d'une multitude de substances organiques. Des innovations sur ces appareillages et leurs modes d'application continuent d'être développées, justifiant d'en faire un constat actualisé, d'où l'intérêt de ce livre imposant.

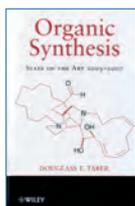
Cette deuxième réédition en anglais d'un ouvrage initialement rédigé en allemand est le fruit d'un seul auteur et à ce titre possède une grande homogénéité de style, sans redondances, comme on le voit parfois dans des ouvrages collectifs ou dans la réunion d'une collection d'articles coordonnés sur un même thème. On sent à le lire que l'auteur connaît bien son sujet, qu'il l'a longtemps lui-même pratiqué. Son parcours professionnel transpire aussi au travers des choix des sujets traités et des exemples d'équipements qu'il préfère décrire. Tous les nombreux exemples décrits ont été obtenus avec les équipements de la société d'instrumentation où l'auteur exerce désormais. Certains choix technologiques présentés sont parfois traités avec un peu plus

d'insistance lorsqu'ils ont débouché sur des réalisations de ce constructeur. On peut lire ainsi de nombreux détails intéressants sur les principes et les fonctionnements des analyseurs de type quadripolaire ou trappe tridimensionnelle, ainsi que de nombreux exemples d'applications qui les utilisent, mais bien moins de données sur les analyseurs à temps de vol. Ce biais compréhensible n'apparaît pas gênant car le domaine de la GC/MS est particulièrement vaste et l'auteur ayant accès à des données et des documentations de première main, les illustrations sont souvent claires et informatives.

Le livre est divisé en trois parties d'importances comparables : les aspects fondamentaux de chacun des différents éléments d'un ensemble GC/MS, en incluant les étapes de préparation d'échantillon, par exemple les techniques d'extraction. Certaines techniques récentes, encore peu présentes dans les laboratoires, telles la GC ultra-rapide ou la GC x GC (chromatographie bidimensionnelle optimisée) sont traitées de manière à initier les lecteurs encore peu sensibilisés à ces innovations récentes. À côté des descriptions technologiques, on trouve souvent la présentation de notions fondamentales sur les méthodes d'ionisation électronique ou chimique et sur les fragmentations qui en résultent. La deuxième partie, intitulée « Évaluation des analyses GC/MS », concerne le fonctionnement de l'appareillage GC/MS pris dans sa globalité, notamment la présentation des résultats, les comparaisons avec les bibliothèques spectrales, les méthodes d'analyses qualitatives et quantitatives. La troisième partie est une collection d'exemples d'analyses GC/MS, qui sont autant de fiches d'application s'articulant sur un paragraphe de présentation du problème, les principales conditions analytiques et quelques résultats sélectionnés. Ces exemples sont choisis dans les principaux secteurs où la GC/MS reste la méthode de choix, notamment l'analyse de résidus de polluants dans l'environnement ou dans l'alimentation, la détection de fraudes et de conduites addictives.

Ce livre sérieux et bien présenté sera utile aux ingénieurs et aux techniciens des laboratoires de contrôle et d'analyse devant prochainement utiliser, ou ayant déjà eu une première expérience avec un appareil de GC/MS. Ils y trouveront également un point d'entrée permettant de s'orienter ensuite vers une littérature générale particulièrement abondante.

Patrick Arpino



**Organic synthesis
State of the Art 2005-2007**

D.F. Taber
228 p., 95,90 €
Wiley, 2008

Les amateurs de synthèse organique retrouveront dans ce livre, qui comprend une centaine de thématiques dédiées à la méthodologie et à la synthèse totale, les développements récents considérés par l'auteur comme les plus importants publiés lors des années 2005-2007.

L'ouvrage est attractif et permet d'accéder rapidement à des informations pertinentes d'une discipline à la recherche continue de réactions et de transformations toujours plus efficaces en termes d'économie d'atomes et de sélectivité. Ainsi de nombreuses transformations synthétiques sont présentées : oxydations, réductions, réactions des alcènes, construction énantiosélective de carbones quaternaires, synthèse d'hétérocycles azotés et oxygénés, élaboration énantiosélective d'alcools/amines, préparation de dérivés aromatiques, chimie des groupes protecteurs, activation de liaison C-H, réaction de Diels Alder, etc. Cette présentation offre une vue d'ensemble qui n'est cependant pas exhaustive de l'activité des chercheurs du domaine de la synthèse organique. Quelques aspects de l'organocatalyse et de la catalyse organométallique sont présentés, par exemple la métathèse des oléfines, des enynes et les réactions de couplages croisés utilisant les complexes du palladium.

Ce livre contient également les réactions clés et considérées comme originales utilisées lors de synthèses totales de molécules naturelles complexes d'intérêt biologique : (-) litralisone, morphine, dolabelide D, (-) vindoline, (+) lycoridine, (-) sarain, (+) fusicoauristone, (+) rishirilide B, erythronolide A, etc.

Bien qu'agréable à lire, il manque parfois de précision ; l'auteur se contente par exemple d'indiquer « Pd cat » sans préciser la nature du ligand utilisé, le rôle de celui-ci étant pourtant majeur pour effectuer avec succès la transformation citée. Il est également

dommage de trouver dans un livre de cette qualité la même réaction et référence (p. 101 et 161).

L'auteur y présentant des exemples pertinents, ce livre constitue donc un ouvrage de référence s'adressant à un public de spécialistes expérimentés en synthèse organique et destiné en premier lieu aux chercheurs. Les enseignants-chercheurs pourront également y trouver une source d'inspiration pour leurs enseignements. Cet ouvrage est également destiné aux doctorants désireux d'approfondir leurs connaissances en synthèse organique.

Jean-Pierre Genet



**Multi-step enzyme catalysis
Biotransformations and
chemo-enzymatic synthesis**

E. Garcia-Junceda (ed.)
241 p., 101,30 €
Wiley, 2008

Ce livre à l'interface de la chimie et de la biologie aborde les dernières avancées dans le domaine des bioconversions. Celles-ci sont maintenant reconnues comme un outil de synthèse, que ce soit l'utilisation d'enzymes (biocatalyses) ou de microorganismes (biotransformations). Ces catalyseurs sont mis en œuvre pour des réactions régio- et/ou stéréo-sélectives avec les limitations dues aux spécificités des enzymes. Dès lors, comment augmenter les potentialités de la méthode ? Par exemple, comment passer d'un mélange racémique à un produit énantiomériquement pur ? Des approches alliant l'enzymologie à la chimie et/ou à la biologie moléculaire et consistant à associer plusieurs étapes dans le même réacteur ont été développées. Le livre rapporte ces stratégies

multi-étapes mettant en œuvre des systèmes simples – une enzyme associée à une étape non enzymatique ou plusieurs enzymes – ou des systèmes complexes impliquant des cellules entières génétiquement modifiées – clonage d'enzymes, assemblage de domaines de synthèses différentes. On peut remarquer que deux des dix chapitres se démarquent de ce contexte. L'un parce qu'il concerne une approche relevant plus de la fermentation dans le sens où la stratégie est la modification de la biosynthèse de produits naturels, et l'autre parce qu'il concerne ce que l'on appelle des synthèses chimioenzymatiques (intégration d'une bioconversion dans un schéma de synthèse d'un produit d'intérêt).

La synthèse asymétrique fait l'objet de cinq chapitres dont trois sont spécifiques (synthons hydroxylés, aminés et formation de liaisons carbone-carbone). Un chapitre est consacré à la préparation de glycoconjugués et un autre à celle de précurseurs d'ADN. Dans chaque chapitre, de nombreux exemples illustrent la méthode dans le dédoublement cinétique dynamique obtenu par association d'une enzyme et d'un réactif chimique, dans la régénération des coenzymes (réactions d'oxydoréduction) et dans la formation des substrats des enzymes comme les dérivés phosphorylés ou les nucléotides sucres. Un chapitre sur les enzymes d'oxydation est plus méthodologique et s'intéresse au problème de potentiels redox qui doivent être considérés dans les processus multi-enzymatiques.

Tous les chapitres sont écrits par des spécialistes du domaine concerné. On regrettera cependant que certains schémas ne soient pas plus explicites ainsi que des redondances. Cet ouvrage pluridisciplinaire, qui montre la complémentarité entre la chimie et la biologie pour la mise au point de synthèses éco-compatibles, s'adresse à un public déjà familiarisé avec les bioconversions.

Didier Buisson

Retrouvez la suite de cette rubrique sur
www.lactualitechimique.org,
en téléchargement libre sous format pdf
via le sommaire en ligne de ce numéro.

Vous y trouverez les analyses de *Nanoethics – The ethical and social implications of nanotechnology*, par M. Merad, *Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz*, par G. Etman, et *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*, par G. Verkruysse et P. Pichat.

28 janvier 2010

Conférence de la section régionale Alsace

Mulhouse

« Alsace BioValley dans l'espace du Rhin supérieur », par Antoine Agathon (directeur des projets au sein du Pôle Alsace BioValley).

• j.streith@uha.fr

28-29 janvier 2010

JCC 2010

Journées de chimie de coordination

Palaiseau

• <http://www.dcp.h.polytechnique.fr/jcc2010/accueil/index.htm>

3-4 février 2010

24^e Forum Horizon Chimie

Paris

• <http://www.horizon-chimie.fr>

28 février-4 mars 2010

6th ERA-Chemistry

flash conference

“Extreme chemical efficiency: driving to the limits”

Roscoff

Clôture des inscriptions : 25 janvier 2010

• <http://new.erachemistry.net/activities/flash-conferences/6th-flash-conference>

18-19 mars 2010

XIII^e Journées Cathala-Letort

Procédés de séparation :

les nouveaux défis des sciences de la vie

Nancy

• <http://www.ensic.inpl-nancy.fr/SFGP>

18-19 mars 2010

Fin de vie des matériaux polymères et problématique des retardateurs de flamme

Alès

2^e Workshop du groupe Dégradation et comportement au feu des matériaux organiques

• http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/Workshop_Mars_2010_-_programme_provisoire-1.pdf

25 mars 2010

Électrochimie et liquides ioniques

Atelier du groupe Électrochimie

Paris

Inscription gratuite mais obligatoire avant le 30 janvier 2010

• <http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/Electrochimie-10-03-25.pdf>

1^{er} avril 2010

Training course on oxobiodegradation

Fundamental and applied aspects

Aubières

• <http://www.cnep-ubp.com>

17-20 mai 2010

GECat 2010

Journées du Groupe d'étude en catalyse

Porquerolles

• <http://www.gecat.fr>

21 mai 2010

Frontiers of chemistry: from molecules to systems

“Celebrating 10 years

of ChemBioChem

and ChemPhysChem”

Paris

(voir *L'Act. Chim.*, 2009, 336, p. 60)

• http://www.ldorganisation.com/produits.php?langue=english&cle_menus=1238915319&cle_data=1238740745

26-28 mai 2010

JECR 2010

Journées d'études de la chimie sous rayonnement

Bordeaux

• <http://iramis.cea.fr/radiolyse/jecr2010>

30 mai-4 juin 2010

Gecom Concoord 2010

Congrès international en chimie de coordination, chimie organo-métallique et catalyse

Lyon

• <http://www.ens-lyon.fr/CHIMIE/gecom2010>

30 mai-8 juin 2010

Nanoalliages 2010

Synthèse, structure et propriétés

Fréjus

École thématique du CNRS

• <http://www.cinam.univ-mrs.fr/nanoalliages2010>

2-4 juin 2010

JIREC 2010

26^e Journées de l'innovation et de la recherche dans l'enseignement de la chimie

La Grande Motte

Thème : « Chimie du nucléaire, énergie et développement durable »

• jirec2010@enscm.fr

6-10 juin 2010

PTM 2010

Solid-solid phase transformations in inorganic materials

Avignon

• <http://www.ffc-asso.fr/PTM2010>

7-11 juin 2010

Formula VI

Formulations for the future - from fundamentals to processing

Stockholm (Suède)

• <http://www.chemsoc.se/sidor/KK/formulaVI/index.htm>

18-22 octobre 2010

Matériaux 2010

Nantes

Date limite de soumission des résumés :

15 février 2010

• <http://www.materiaux2010.net>



Après les succès de :

- La Chimie et la Mer, le 22 octobre 2007
- Chimie et Santé, le 1^{er} octobre 2008
- Chimie et Art, le 28 janvier 2009
- Chimie et Alimentation, le 7 octobre 2009

La Fondation internationale de la Maison de la Chimie vous annonce ses prochaines manifestations :

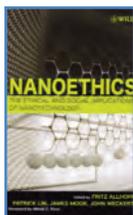
Chimie et Sport, 24 mars 2010

Chimie et Habitat, 19 janvier 2011

Secrétariat Général : presidence@maisondelachimie.com
 Organisation : Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC), pascale.bridou@wanadoo.fr

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : <http://www.societechimiquedefrance.fr>, rubrique Manifestations.

Livres

**Nanoethics****The ethical and social implications of nanotechnology**

F. Allhoff, P. Lin, J. Moor, J. Weckert (eds)

385 p., 21,50 £

Wiley, 2007

Le statut des nanotechnologies est sujet à des controverses : certains y voient la promesse d'une révolution technologique (ex : énergies propres, mise à disposition d'eau potable, amélioration de la santé et de la durée de vie, préservation de l'environnement...) quand d'autres y voient l'annonce d'une fin apocalyptique (ex. : reproduction incontrôlée de nanorobots « Gray goo »). Cependant, cette dualité risques/bénéfices reste commune à tout projet technologique pour la société. À travers une constellation d'articles présentant les craintes et les espoirs des différents acteurs impliqués (ingénieurs, sociologues, philosophes, régulateurs, théologiens, physiciens, médecins...) dans ce grand projet de société que laissent entrevoir les nanotechnologies, les auteurs nous proposent une multiplicité de réflexions sur la sécurité, la sûreté, l'environnement, la santé et l'éthique. Ces articles sont réunis en sept parties. Dans la première, les auteurs situent les débats autour des nanotechnologies à travers des visions extrêmes pessimistes (B. Joy) et plus optimistes (R. Kurwell). Les parties 2 et 3 sont consacrées aux promesses des nanotechnologies aux États-Unis et à la problématique de prédiction et de régulation. Les articles de N. Bostrom, J.-P. Dupuy et J. Weckert retiennent tout particulièrement l'attention de par leurs propositions aussi bien pratiques qu'épistémologiques sur le principe de précaution et la gestion de la complexité et des incertitudes liées au déploiement des nouvelles technologies. Dans les parties 4 et 5, les auteurs présentent et discutent les domaines d'application des nanotechnologies (ex. : médecine), les risques associés et les besoins de

régulation proportionnés. La partie 6 nous plonge dans des interrogations autour des applications militaires et des possibles atteintes à la vie privée. Pour finir, la dernière partie s'attaque aux idées reçues sur la fabrication à l'échelle moléculaire, l'intelligence artificielle, et la prolongation de la durée de vie.

Ce livre est riche de la diversité des regards apportés et offre une culture générale aux ingénieurs et un éclairage utile aux décideurs publics et privés qui permet, entre autres, de réinsister sur les besoins d'une recherche pluridisciplinaire concernant l'impact sur l'environnement et la santé, les risques sociétaux, la gouvernance et l'enseignement des nanosciences et des nanotechnologies. Certaines de ces réflexions gagneraient à être transposées à d'autres projets innovants et aux activités industrielles existantes en général.

Myriam Merad**Traitement et épuration des eaux industrielles polluées****Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique**

G. Crini, P.-M. Badot (coord.)

352 p., 22 €

Presses universitaires de Franche-Comté, 2007

Ce livre décrit simplement mais efficacement l'évolution de la réglementation sur l'exigence de la qualité de l'eau. Le principe « qui pollue paie » se mue en « qui pollue dépollue », entraînant l'acceptation d'une augmentation du prix de l'eau. L'enjeu mis en lumière est une dépollution à la source dont les industriels, bien conscients de la nécessité d'une gestion améliorée de l'eau, seront les acteurs principaux. L'ouvrage propose donc une description détaillée des techniques de dépollution. Le lecteur, du technicien à l'ingénieur, aura à sa disposition une connaissance globale des procédés existants ; à sa charge de combiner ces derniers afin d'obtenir la qualité de l'eau souhaitée.

Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées font l'objet du premier chapitre qui en

donne tout d'abord les fondamentaux, en abordant la notion de dépollution, de norme et de choix d'un procédé. Il est admis qu'avant de traiter un effluent, il faut savoir ce que l'on traite et par quel moyen. Très efficacement, les auteurs donnent des informations pertinentes sur toute la chaîne de traitement, du prétraitement à l'épuration secondaire. Ce chapitre largement documenté est une base solide pour les suivants.

Le second, structuré d'une manière pédagogique, décrit tout d'abord la structure et la géométrie avant de détailler les procédés membranaires et leur application. Le découpage selon le seuil de coupure (MF, UF, NF et OI) est très intéressant et permet au lecteur de saisir rapidement le champ d'action de chaque procédé à travers différentes applications. La description des phénomènes de colmatage et de polarisation de concentration est intéressante car elle donne au lecteur une base scientifique aux deux phénomènes limitant le transfert de matière.

Le chapitre 3 qui traite de la rétention et du relargage des polluants inorganiques par les surfaces solides en milieu aqueux (mécanismes, principes physiques et modélisation) est très théorique, mais la description des isothermes avec les modèles est appréciable.

Le suivant, « Adsorption d'ions métalliques sur chitosane et produits dérivés », ouvre la voie à l'utilisation de réactifs naturels et plus globalement à la chimie verte. L'étude sur l'adsorption d'ions métalliques sur chitosane est à l'état universitaire mais son essor passera obligatoirement par une industrialisation.

Le chapitre 5 est intitulé « De l'amidon pour adsorber des colorants ». La filière papetière consomme de nombreux réactifs afin de décolorer ses effluents et de veiller au bon état du milieu naturel. Après une description détaillée du phénomène d'adsorption, la chimie verte a trouvé une de ces premières applications industrielles. La structure des absorbants ainsi que la cinétique de capture y sont décrits avec précision. L'exemple pratique de la filière papetière avec les valeurs des effluents traités permet au lecteur d'avoir une vision claire et concrète de la chimie verte.

Dans le chapitre 6, l'auteur Pierre Le Cloirec, qui a publié plusieurs travaux dans le domaine de la biosorption dans le traitement des eaux chargées en ions métalliques, donne de manière très complète les possibilités

d'utilisation des micro-organismes dans la dépollution.

Le chapitre suivant qui traite des charbons actifs dans le traitement des eaux est le plus complet pour des essais en laboratoire. Il décrit en plus de la structure des charbons actifs, des modes opératoires pour la caractérisation des charbons (très utile !). Les mécanismes d'adsorption des composés organiques y sont exposés d'une manière très appliquée.

L'ouvrage se termine par les procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux polluées par des polluants organiques persistants, avec une description complète des procédés d'oxydation Fenton. L'exemple donné prouve que cette technique est capable de traiter des polluants organiques comme les pesticides. Les schémas réactionnels peuvent cependant décourager certains lecteurs.

Cet ouvrage est une bonne base pour qui souhaite acquérir des connaissances scientifiques sur les procédés d'épuration. La description y est complète car elle dresse un bilan des techniques utilisées mais aussi émergentes, comme les procédés membranaires ou la biosorption. Toutefois, l'industrialisation sur un site de ces techniques passera par une lecture plus approfondie d'ouvrages techniques.

**Grégory Verkruysse
et Philippe Pichat**



Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz

165 p., 18 €
CEA, e-den, 2006

« Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz » : un sujet désuet ? Certes les réacteurs à gaz français (UNGG) sont maintenant arrêtés et les projets de démantèlement entrepris, mais l'actualité récente d'un grand acteur européen de l'énergie nous a rappelé qu'au Royaume-Uni, ils ont encore quelques belles années de production devant eux. Et surtout, l'ouvrage du CEA nous explique comment les progrès des technologies (combustible, métallurgie, composites...), éprouvés dans quelques installations expérimentales, permettent de placer ces réacteurs à caloporteur gaz au cœur de l'initiative internationale GENERATION IV. L'ouvrage couvre également tous les domaines industriels connexes au réacteur, comme la production d'hydrogène, les cycles thermodynamiques envisagés pour produire de l'électricité, les processus de corrosion attendus... Chaque lecteur devrait s'y retrouver, d'autant que les auteurs ont eu l'intelligence de singulariser des développements plus

pointus illustrant les recherches en cours (modélisation, matériaux...).

La présentation du fonctionnement des différents concepts de réacteurs (à haute ou très haute température, à spectre rapide) et l'analyse de leur sûreté (réactivité, refroidissement, confinement...) seront pour les ingénieurs de la filière des réacteurs à eau pressurisée (REP) un agréable stimulant qui leur permettra de faire tourner des concepts bien connus dans un contexte complètement nouveau, où les corrélations entre neutronique-réfrigérant-géométrie sont radicalement différentes de celles des REP (utilisation de la statistique dans les modélisations des cœurs notamment). L'architecture de l'ouvrage, qui fait le choix logique de traiter consécutivement les trois concepts envisagés (RHT, RHTT, rapide), a pour conséquence de répartir dans tout le livre les axes de développement et de recherche à mener avant l'industrialisation ; on peut pointer le petit regret de n'avoir pas prévu un chapitre final, dédié, synthétisant tous ces axes de travail des vingt années à venir, et les recherches théoriques et expérimentales envisagées pour les faire déboucher.

En résumé, cet ouvrage de référence sera un marche-pied sûr pour tous les chercheurs et ingénieurs qui auront à œuvrer sur les projets de réacteurs à caloporteur gaz. On attend avec impatience la suite de la collection !

Gabriel Etman



www.lactualitechimique.org

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?

Vous y trouverez :

- le sommaire et l'éditorial du dernier numéro
- des actualités
- un moteur de recherche

Et aussi :

- les articles en ligne (certains accessibles gratuitement, d'autres au prix de 4 €)
- les archives des numéros thématiques (depuis 1999) ou à rubriques (depuis 2000)

Sans oublier que vous pouvez également :

- acheter un numéro en pdf
- vous abonner à la version électronique

Alors vite, à votre souris !

Abonnement 2010 (numéros spéciaux inclus)

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

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*
	France	Étranger	France / Étranger
Particuliers	<input type="checkbox"/> 95 €	<input type="checkbox"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 55 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €
Institutions	<input type="checkbox"/> 195 €	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 155 €

* Courriel obligatoire

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site <http://www.lactualitechimique.org>

Les numéros spéciaux

Les numéros spéciaux sont disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- Adolphe Pacault, un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France (décembre 2009) : 24 €
- Electrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (mars 2009) : 32 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 32 €
- Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin 2008) : 32 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 24 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 24 €
- 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) : 15 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 15 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 15 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 15 €
- Le chimiste et le profane (2004) : 15 €
- Chimie et environnement (2004) : 15 €
- La chimie dans les sciences médicales (2003) : 15 €
- Les isotopes stables (2003) : 15 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (2003) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (2002) : 15 €
- Les matériaux (2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? (2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire (2001) : 15 €
- La femtochimie (2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain (2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (1999) : 15 €



Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2007 ; 20 € à partir de 2007
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

- Numéros souhaités :

5 % de réduction + frais de port offerts à nos lecteurs.
Bon de commande préférentiel à télécharger sur
www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/Bul-EDPScience-09.pdf

Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités et diffusés par EDP Sciences

- La chimie et la mer (sept. 2009) : ~~24 €~~ 22,80 €
- Radiation chemistry (mai 2008) : ~~59 €~~ 56,05 €



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 SCF
- par virement bancaire ou postal
- souhaite recevoir une facture acquittée

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

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité

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

L'Actualité Chimique

SCF, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.
adhesion@societechimiquedefrance.fr - <http://www.lactualitechimique.org>

3rd EuChEMs Chemistry Congress

Chemistry – the Creative Force



29.08. – 02.09.2010 · NÜRNBERG · GERMANY

Topics

Innovative Materials
Resources and Environment
Supramolecular Systems
Catalysis
Molecular Life Sciences
Analysis, Manipulation and Simulation
Advances in Organic and Inorganic Chemistry

Chairmen

François Diederich
Swiss Federal Institute of Technology Zurich/CH
Andreas Hirsch
University Erlangen-Nuremberg/D



www.euchems-congress2010.org

Contact: Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
Congress Team
P.O. Box 90 04 40
60444 Frankfurt am Main · Germany
Phone: +49 69 7917-358/-366
E-mail: euchems-congress2010@gdch.de

CALL FOR PAPERS

SUBMIT YOUR ABSTRACT NOW

www.euchems-congress2010.org/abstracts.htm