

L'actualité chimique

Mensuel - Novembre 2010 - N° 346

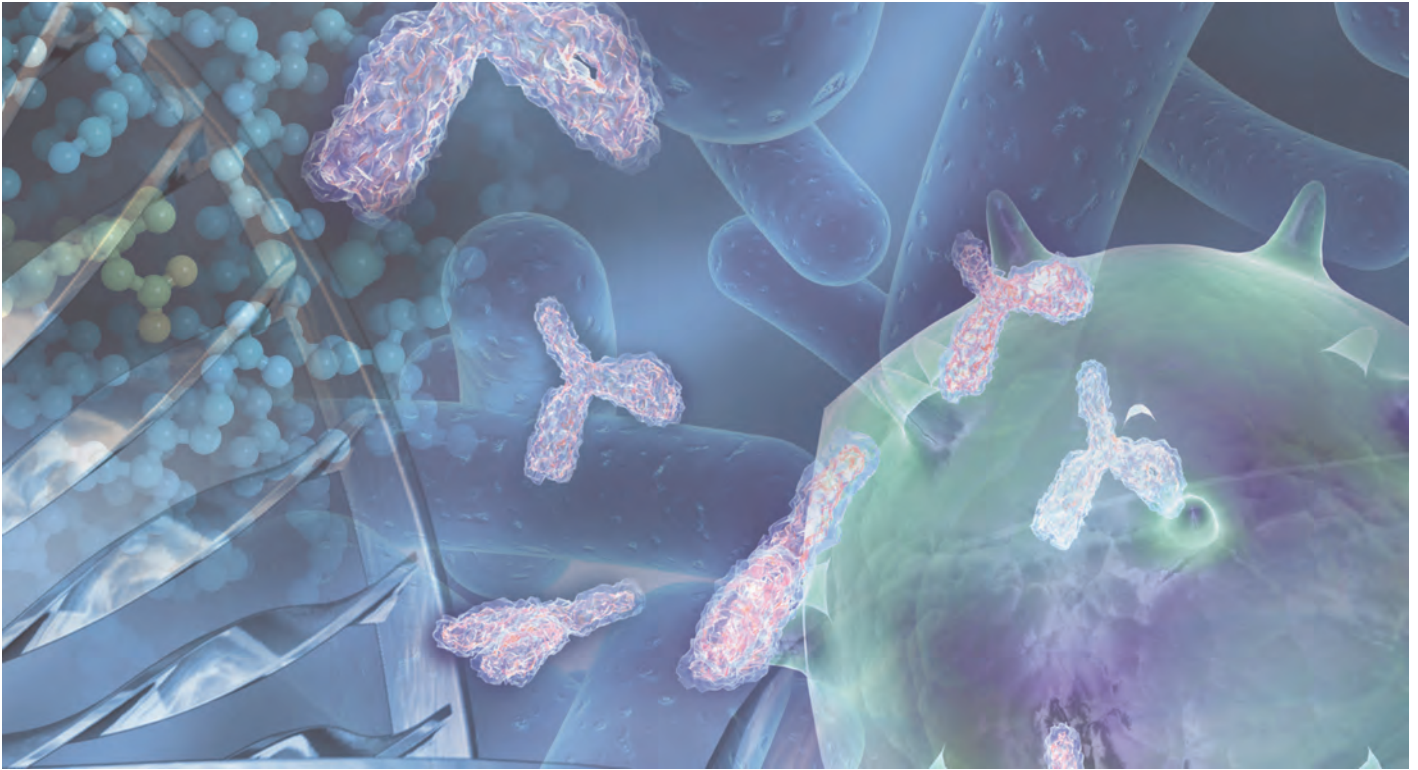
Dossier :
La gestion des déchets nucléaires

Et aussi :
Prix Nobel 2010 : le palladium à l'honneur
La synthèse organique dans l'eau
Bouillon, pot-au-feu... et chimie



Société Chimique de France



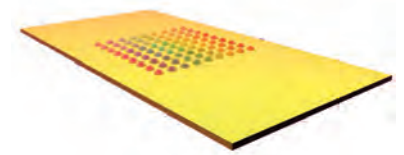


Analyse sans marquage des interactions biomoléculaires

Voici 4 bonnes raisons d'utiliser la SPRi :

- ✓ l'analyse à haut débit
- ✓ le suivi des cinétiques d'interaction en temps réel
- ✓ l'imagerie directe sans marquage
- ✓ l'identification par MS directement sur la biopuce SPRi

**Venez voir comment l'analyse d'interactions biomoléculaires
sans marquage est simple et accessible**



ad.sci@horiba.com

www.sprimaging.com

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, A 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. Belhadj-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, M.-T. Ménager, 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 Euv

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. 1

© SCF 2010 - Tous droits réservés

Dépôt légal : novembre 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)



Le dossier

I à XII

Les déchets nucléaires et leur gestion, par **P. Rigny**, **B. Bonin** et **J.-M. Gras**

Éditorial

2

L'autonomie des universités : saluer les efforts et différer les cocoricos, par **P. Rigny**

2

Chroniques

3

Communication de la chimie

L'alphabet de la chimie (1/2), par **R.-E. Eastes**

3

Polémiques

Greenbusiness ou greenwashing ?, par **J.-C. Bernier**

4

À propos de

6

Le couple palladium-carbone invité à Stockholm :

retour sur les prix Nobel 2010, par **I. Tkatchenko**

6

CNC, COFUSI, ICSU, IUPAC et cinq rats laveurs..., par **N. Moreau**

9

Chimie : pourquoi tant de détestation ?, par **E. Sartori**

12

Chimie des aliments

14

Histoires chimiques de bouillons et de pot-au-feu, par **H. This**

14

Recherche et développement

17

Les systèmes aqueux : des milieux pour la synthèse organique, par **S. Moulay**

17

Enseignement et formation

24

La diffraction des rayons X : principes et applications d'une méthode de caractérisation des arrangements atomiques dans les solides cristallisés, par **C. Aronica**

24

Les travaux pratiques

Séparation du cobalt et du nickel à l'aide du Cyanex® 272 par extraction liquide-liquide, par **A. Chagnes** et **G. Cote**

29

Histoire de la chimie

36

La découverte de l'ozone atmosphérique, une histoire marseillaise..., par **M. Santelli**

36

En bref

38

Livres et médias

43

Agenda

47

Actualités de la SCF

50

2011 : Année internationale de la chimie

52



Couverture :

© mark huls - Fotolia.com.

Index des annonceurs

Bayer	p. 35	HORIBA Scientific	2° de couv., p. 48-49
Bruker	3° de couv.	Idenix Pharmaceuticals	p. 11
CNRS Formation Entreprises	p. 23	Lhoist	p. 34
EuCheMS	encart	Université de Lille	p. 5



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>



L'autonomie des universités : saluer les efforts et différer les cocoricos

La rentrée universitaire a tourné une nouvelle fois le projecteur sur l'autonomie des universités.

L'autonomie des universités ? C'était un « objet non identifié », tombé de la loi LRU (loi sur les responsabilités des universités) du 10 août 2007, un objet qui plaçait la barre à des hauteurs vertigineuses ; seul un très petit nombre pouvait réussir cette mutation vers un statut si contraire à la culture universitaire française. On soupçonnait une manœuvre machiavélique. Pourtant, on apprend que 90 % des universités seront « autonomes » au 1^{er} janvier 2011 (18 depuis 2009, 33 en 2010 et 24 nouvelles en 2011)⁽¹⁾. La notion d'autonomie aurait-elle subrepticement muté ?

Le prix FutuRIS 2010 présente, dans un article intitulé « Impact et limites de l'autonomie dans une université de recherche un an après le passage aux responsabilités et compétences élargies »⁽²⁾, une analyse soignée de l'évolution en cours dans le domaine de la recherche à l'Université Pierre et Marie Curie, l'une des universités les plus engagées dans la démarche vers l'autonomie. On y analyse la complexité qu'implique le dégagement du statut « d'administration » des universités – celui que vient remplacer la loi LRU –, les efforts que ce dégagement impose tant à l'administration (les Ministères) qui n'est pas construite pour « faire confiance », pour « déléguer », qu'aux établissements, leurs enseignants chercheurs ou autres personnels, que la culture universitaire « historique » laisse aux antipodes des concepts de la gestion moderne. On y lit, concernant la définition et la conduite d'une politique scientifique d'établissement, des constats au parfum de *mea culpa* comme : « L'Université doit inventer, innover et mobiliser sur ces questions des compétences scientifiques ou administratives qui n'en n'avaient pas toujours l'expérience ou l'habitude et qui restent limitées » ou, caractérisation de l'ampleur de la tâche, « Le retard accumulé par les universités françaises par rapport à leurs homologues anglaises, allemandes et américaines depuis 200 ans en matière de pilotage et d'accompagnement de la recherche et du transfert de technologie comme de l'enseignement ne peut être comblé en l'espace de quelques années. » Ceci dit, on voit aussi les transformations à l'œuvre grâce à un labeur patient et approfondi : comment l'université se saisit des possibilités nouvelles pour stimuler ses laboratoires en fonction d'objectifs généraux, au moyen de programmes incitatifs ou d'une vraie politique de recrutement impraticable dans l'ancien système, comment elle sait inscrire la valorisation de ses recherches dans ses objectifs

et la conduire de façon nouvelle avec le secteur de l'entreprise. Parallèlement, bien sûr, les autres acteurs de la recherche que sont les organismes de recherche – si proches des universités – évoluent : c'est vraiment la construction commune, par l'ensemble des acteurs, d'un nouveau système vers laquelle on semble se diriger. Formons toutefois le vœu que cela se fasse sans « casse » inutile de ce qui marche.

Compte tenu des efforts des acteurs, appuyés (tout du moins d'après les déclarations officielles) par des décisions concrètes sur les moyens, on peut escompter que la mise en application de la loi LRU débouchera sur un meilleur système de recherche universitaire. Cependant, le cocorico politique mis en avant (voir par exemple un récent article des *Échos*⁽³⁾) qui voudrait faire croire à la réussite est prématuré. On est au milieu du gué et un travail de titan – un travail douloureux – reste à la charge des universités pour de nombreuses années. Il s'agit du difficile entre-tout : transformer les cultures, c'est-à-dire amener les personnels et les établissements à renoncer à bon nombre des principes et des idéaux sur lesquels ils fonctionnent depuis toujours, pour leur en substituer d'autres, réclamés par la « compétition internationale » érigée en impératif.

L'apparition de gros titres, comme « *Les universités se mettent aux campagnes de levées de fonds auprès des entreprises* »⁽⁴⁾ montre que les non-universitaires réalisent que quelque chose se passe dans les universités, et que les changements culturels en leur sein sont déjà amorcés. Ceci s'applique tout au moins aux plus entreprenantes, car malgré l'affichage rappelé plus haut (90 % des universités adoptent l'autonomie), il reste probable que seul un petit nombre d'entre elles sera en mesure de passer les obstacles – celles qui, déjà, illustrent le bien-fondé et bientôt, certainement, les résultats de ces efforts d'adaptation dont on pouvait douter qu'elles les réussissent. Nul ne doute que les changements entrepris pourront ne pas être faciles à vivre pour les personnels, mais ces futures transformations universitaires seront passionnantes – à étudier et, il faut l'espérer, à vivre.

Paul Rigny
Rédacteur en chef

- (1) Dossier « Repères : l'autonomie des universités », *Les Échos*, 14 oct. 2010.
- (2) Buisson L., Chambaz J., Lacombe N., ANRT, Prix FutuRIS 2010 (www.anrt.asso.fr/fr/futuris/pdf/Rapport-Prix-FutuRIS-web.pdf).
- (3) Valérie Péresse : propos recueillis par I. Ficek et D. Seux, *Les Échos*, 27 sept. 2010.
- (4) Ficek I., *Les universités se mettent aux campagnes de levée de fonds*, *Les Échos*, 5 oct. 2010.

Communication de la chimie

L'alphabet de la chimie (1/2)

Dans quelle mesure peut-on dire qu'il y a du sodium dans le chlorure de sodium ? Pour le chimiste, la réponse ne fait aucun doute : l'*élément chimique sodium* caractérise le chlorure de sodium autant que le sodium métallique. Pourtant, il faut avoir une bien grande foi en ce chimiste pour admettre un tel point commun entre deux substances qui ont si peu à voir l'une avec l'autre : l'une saline, l'autre métallique, la première présente partout dans la nature, l'autre artificielle, l'une blanche et soluble dans l'eau, l'autre grise et qui décompose cette dernière...

« Il y a du sodium dans le chlorure de sodium »

On ressent intuitivement que la compréhension de cette proposition, qui constitue tout autant une évidence pour le chimiste qu'un mystère pour l'élève novice, nécessite de surmonter deux types de difficultés. La première provient du fait que les chimistes attribuent le même nom à la substance sodium (décrite plus haut) et à l'élément chimique sodium. Une difficulté que les enseignants s'efforcent de contourner en nommant le gaz O_2 « dioxygène », avec un succès limité dans la mesure où il continue à être nommé « oxygène » dans le langage courant et où, quoi qu'il en soit, le subterfuge ne résout pas le problème du sodium, du carbone ou de l'hélium, puisqu'on ne sait nommer aucun d'entre eux autrement que du nom de l'élément chimique correspondant.

La seconde difficulté est plus intéressante car elle a trait à la définition même de la notion d'*élément chimique*. À tel point qu'il est possible de la reformuler en cette interrogation surprenante mais féconde : « *Comment faut-il définir la notion d'élément chimique pour pouvoir dire qu'il y a du sodium dans le chlorure de sodium ?* »

On attend de l'élève apprenti chimiste qu'il parvienne après bien des efforts à appréhender et à décrire la matière selon quatre niveaux bien distincts et pourtant interconnectés : les substances et matériaux⁽¹⁾ (niveau macroscopique), les atomes et les molécules (niveau microscopique⁽²⁾), les représentations et les formalismes (niveau sémiologique), et enfin la classification périodique. C'est ce quatrième niveau qui reste de loin le plus difficile à appréhender, notamment dans tous les cas

où il est confondu avec l'un des trois autres.

De multiples sources de confusions

C'est par exemple le cas lorsque la classification périodique est représentée sous la forme d'une série de cellules contenant la photographie ou un échantillon réel du corps pur simple correspondant à chaque élément, associés à des propriétés physiques telles que densité, état physique, température d'ébullition, etc.

Cette confusion entre *corps pur simple* et *élément chimique* a des conséquences particulièrement complexes chez les Anglo-saxons, qui n'utilisent qu'un seul terme : « element ». La version anglaise de Wikipédia indique par exemple : « *Elemental sodium was first isolated by Humphrey Davy in 1807.* » Dans cette formule pourtant intraduisible en français, on devine déjà une ambiguïté latente.

Mais celle-ci se confirme définitivement dans une autre rubrique de l'encyclopédie en ligne, qui propose alors la définition suivante : « *A chemical element is a pure chemical substance consisting of one type of atom distinguished by its atomic number, which is the number of protons in its nucleus.* » Il s'agit bien de la définition que nous donnons au *corps pur simple*.

Par ailleurs, des corps purs simples différents constitués du même type d'atomes peuvent vérifier la propriété ci-dessus (O_2 et O_3 , graphite, diamant et fullerènes...): on pourrait donc déduire de cette définition qu' O_2 et O_3 ne relèvent pas du même élément chimique !

La proposition comporte en outre un implicite énorme selon lequel des isotopes différents appartiendraient au même « type d'atomes ». Une convention bien admise par le chimiste. Mais pourquoi l'élève devrait-il trouver normal que des atomes différents appartiennent au même « type » lorsqu'ils ont le même nombre de protons et non pas lorsqu'ils ont le même nombre de neutrons⁽³⁾ ?

La même confusion entre *élément chimique* et *corps pur simple* risque d'être entretenue par le récit de Mendeleïev remplissant sa classification grâce à ses expériences de laboratoire, ou par des ouvrages tels que *Le Système Périodique* de Primo Levi qui n'y évoque que des substances. Il n'est pas question, bien entendu, de taire pour autant ces extraordinaires histoires, ni d'oublier

que la classification des éléments rend bel et bien compte de la périodicité de certaines propriétés chimiques des substances, mais simplement d'être conscients de l'ambiguïté de ces concepts, assimilés et clarifiés tant bien que mal par les chimistes aguerris, pour prévenir la confusion qu'ils sont susceptibles d'induire chez l'élève novice. Autre source de confusion, entre *élément chimique* et *atome* cette fois : la même version anglaise de Wikipédia poursuit, dans la même définition de l'élément chimique, avec la phrase suivante : « *All chemical matters consist of these elements.* » Or la matière est-elle constituée d'éléments ou d'atomes ? Nous préférons considérer qu'en tant qu'objets physiques, les substances doivent être décrites à l'aide d'autres objets physiques, c'est-à-dire d'atomes et non pas d'éléments (dont nous proposons plus loin de dire qu'ils ne sont justement pas des objets physiques). La confusion semble moins fréquente en français qu'en anglais, mais il est vrai que dans les deux langues, l'élément sodium porte non seulement le même nom que la substance sodium métallique, mais également que l'objet physique microscopique que constitue l'atome de sodium.

La notion d'élément chimique

Comment définir alors « l'élément chimique » s'il n'est ni le corps pur simple, ni l'atome qui le constitue ? Peut-être en acceptant de s'écarter de sa conception matérialiste et de le définir non plus comme un objet, mais comme une catégorie. Une catégorie d'atomes, qui auraient en commun un seul paramètre parmi d'autres : un numéro atomique. Tous différents, les isotopes du carbone appartiennent pourtant à la même famille, au même *élément*, parce qu'ils possèdent tous six protons. Et si l'on souhaite pour commencer proposer à l'élève une définition moins abstraite, plus phénoménologique, on pourra peut-être simplement lui dire qu'un élément chimique est *une famille d'atomes interchangeable sans modifications structurelles ou fonctionnelles majeures dans une molécule*.

Considérer l'élément chimique comme une catégorie et non plus comme un objet résout beaucoup de questions philosophiques, sémantiques et, par suite, pédagogiques. En particulier, dans ce dernier domaine, parce que

cela ouvre la voie à une comparaison particulièrement éclairante : celle qui relie la structure de la matière et la structure du langage écrit. Un exercice auquel nous nous livrerons dans notre prochaine chronique⁽⁴⁾.

Richard-Emmanuel Eastes,
le 20 octobre 2010



Photo : S. Querbes

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

- (1) Merci à Lydie Valade pour la précision suivante : les scientifiques du génie des procédés décrivent un matériau comme l'association nécessaire de trois composantes : matière, propriété physique et fonction (carbone graphite, noir et de faible dureté, mines de crayon). Une matière douée de propriétés ne devient donc un matériau que lorsqu'elle est intégrée dans un objet.
- (2) Voir « subatomique » dans leurs cours de physique et, plus tard encore, « mésosco-

pique », voire « nanoscopique ».

- (3) Et que l'on n'aille pas croire qu'il suffise de lui dire que ce qui importe au chimiste, c'est le nombre d'électrons, qui se trouve être le même que le nombre de protons : la chimie travaille essentiellement avec des ions et des nombres d'oxydation où justement, ce n'est pas vrai !
- (4) Retrouvez l'intégralité de ces chroniques sur le blog Parlez-vous chimie ? (www.parlezvouschimie.org).

Polémiques

Greenbusiness ou greenwashing ?

Une enquête parue en avril 2010 sur « les Français et la communication responsable », menée pour le secrétariat d'État à l'Écologie, révélait une lassitude certaine des consommateurs face au développement durable et un scepticisme croissant vis-à-vis des messages publicitaires sur la consommation durable, près de 43 % ne les supportant plus et l'immense majorité (75 %) réclamant plus d'informations sur les conditions de fabrication des produits, avec un intérêt croissant sur l'humain, le local, le maintien de l'emploi dans les entreprises, qui l'emporte sur un changement climatique, notion jugée trop abstraite.

Les déboires de quelques grands du secteur des technologies propres, sur le marché de l'éolien et celui des panneaux photovoltaïques en 2009, la chute de la compensation carbone, annonceraient-ils eux aussi un déclin ou une pause dans le « greenbusiness », ou ne serait-ce qu'une conséquence des excès et abus du « greenwashing » ? Encore faudrait-il essayer de s'y retrouver dans un vocabulaire qualifié parfois « d'écobrancheillard pour neu neu durables ».

Le « greenbusiness » peut se définir comme l'ensemble des activités des entreprises qui participent à la réduction des émissions de CO₂ et qui, directement ou indirectement, travaillent à la protection de l'environnement. Cela va de la production agricole au secteur du bâtiment, en passant par les énergies renouvelables, le transport et même le tertiaire. L'industrie chimique, qui a réduit de 45 % ses émissions en vingt ans, pratique depuis longtemps les

concepts de développement durable et ceux de la chimie verte.

Le « greenwashing », ou éco-blanchiment, est un procédé de marketing utilisé par une entreprise dans le but de se donner une image écologique responsable auprès du public, alors qu'elle investit plus d'argent dans sa campagne de « publicité verte » que pour des actions réelles en faveur de l'environnement. Cette tentation de dérive est grande, car l'économie du développement durable est à la convergence de trois puissants vecteurs : l'opinion publique, très soucieuse maintenant de préserver la nature et sa qualité de vie, les élus et le monde politique, évidemment à l'écoute (plus vert que moi tu meurs !), et le monde de la recherche motivé par ces problématiques qui donnent un nouveau sens à ses travaux.

Et donc les Philistins montent à l'assaut : les firmes automobiles, l'une avec un ours tenant les clés d'un 4X4 – « *l'homme a toujours rêvé d'apprivoiser la nature* » –, l'autre avec la silhouette d'une grosse cylindrée sur la carapace d'un coléoptère – « *la nature est si belle* » – ; les pétroliers, avec des poissons autour d'un robot aquatique – « *on peut chercher du pétrole à de grandes profondeurs, sans déranger ceux qui y habitent* » (après le golfe du Mexique, les publicitaires ont mis la pédale douce) – ; un grand fournisseur d'énergie – « *changer d'énergie ensemble* » –, alors que son budget de recherche sur les énergies renouvelables ne représente que 2,1 % de son budget de R & D, et moins que sa campagne de com !

Cependant, le baromètre annuel FEDERE-La Poste apporte un éclairage

plutôt positif sur les actions des entreprises françaises en matière de développement durable : 95 % des entreprises ont mis en place de telles actions. Ce sont d'abord les économies d'énergie, la gestion des déchets, la sensibilisation des salariés qui sont mises en avant. Plus des deux tiers jugent que la crise va conduire à des comportements plus vertueux et à renforcer les orientations du développement durable. Évidemment, le premier moyen de pression est la législation, c'est-à-dire l'État, mais les retombées en termes d'image et du développement de l'innovation sont aussi citées.

Et la chimie, où en est-elle ? L'industrie chimique mondiale a mis en place, il y a déjà plus de vingt ans, un code de bonne conduite : le « Responsible Care® », pour limiter l'impact de ses produits tout au long de leur cycle de vie, dès leur conception, protéger les hommes et femmes de l'entreprise, changer les modes de transport, faire des économies d'énergie et en trouver de nouvelles sources, traiter les rejets, innover pour être un moteur du développement durable. Les résultats industriels et commerciaux témoignent d'un vrai « green business » ; il suffit de surfer sur le site de la SCF ou sur reactions-chimiques.info ou de lire le dernier compte rendu de l'Union des Industries Chimiques (UIC) pour s'en convaincre : les matériaux composites légers qui économisent des tonnes de carburant pour les transports, les nouvelles silices pour les pneus verts, le recyclage de millions de tonnes d'acide sulfurique utilisées dans les procédés d'alkylation, les polymères thermoplastiques nanostructurés pour

l'encapsulation des panneaux photovoltaïques, une solution microbiologique pour le traitement et l'élimination des PCB, les plastifiants issus d'agroressources telles que l'amidon, biodégradables et non toxiques en remplacement des phtalates, le départ d'une filière du plastique végétal dans le nord de la France... L'implication de l'industrie et des chercheurs privés et publics dans REACH, dans la chimie du végétal, dans SusChem France, sont autant de manifestations de l'engagement réel des chimistes dans l'économie du développement durable en tant que nouvelle dynamique de projet et de renouvellement.

Quel est alors l'avenir du « greenbusiness » ? Deux distinctions sont à faire :

- Les procédés qui économisent l'énergie, les matières premières, ceux qui évitent des effluents toxiques à traiter : c'est l'étude économique du retour sur investissement souvent amélioré

par des aides publiques qui engagera les industries à investir, car elles y trouveront leur avantage à court ou moyen terme. Notons aussi qu'à long terme, les économistes comparent une économie non carbonée et une économie décarbonée et concluent qu'il vaut mieux agir dès maintenant, car il en coûtera bien plus à ne rien faire.

- Les nouvelles productions, telles que les panneaux photovoltaïques, les éoliennes, les super-isolations, les véhicules électriques... sont des éléments de sortie de crise, qui créent de nouveaux sites de production ou de nouvelles orientations innovantes pour des industries déclinantes. Même si les perspectives de créations d'emplois dans ces nouveaux métiers paraissent parfois trop optimistes, les opportunités ne manquent pas pour les investisseurs et les « capitaux-risqueurs ».

Les possibilités de rendement à moyen terme et les thématiques environnementales qui donnent une bonne

image incitent les fonds d'investissement internationaux à prendre leur part du gâteau. L'an passé, 155 milliards de dollars ont été investis dans les technologies respectueuses de l'environnement ; même Google, par le biais du fonds « Google venture », veut y investir 100 milliards de dollars... Alors vive le « green business », les « cleantech » et autres « green », même si nous devons passer pour des « écobobos » !

Jean-Claude Bernier,
le 20 octobre 2010



Jean-Claude Bernier
est vice-président
de la SCF.



Master of Science in "Advanced Spectroscopy in Chemistry"

International experience

- Study in at least two European countries!
- Teaching language: English
- Students from all over the world
- Joint or multiple degree diploma

Quality & Expertise

- Erasmus Mundus label
- A first step to a career in R & D
- Master thesis as a cross border cooperation
- Internship during the 4th semester
- Euromaster label

University Lille 1

Erasmus Mundus scholarships

- Scholarships of up to 24.000 €/year for Non European students
- Scholarships of up to 10.000 €/year for European students
- Online application process: www.master-asc.org
- Two years programme starting in September 2011

The ASC network


- University Bergen, University Krakow
- University Bologna, University Leipzig
- University Helsinki, University Madrid



Erasmus Mundus

Deadline for application: 14th of January 2011

www.master-asc.org



EUROMASTER

Le couple palladium-carbone invité à Stockholm

Retour sur les prix Nobel 2010

Igor Tkatchenko



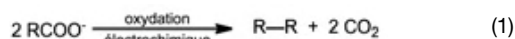
Le 6 octobre dernier, l'Académie des sciences suédoise a décerné le prix Nobel de chimie conjointement à Richard F. Heck de l'Université de Delaware (Newark, États-Unis), Ei-ichi Negishi de l'Université Purdue (West Lafayette, États-Unis) et Akira Suzuki de l'Université d'Hokkaido (Sapporo, Japon) pour les « *couplages croisés en synthèse organique catalysés par le palladium* ».

La création de liaisons carbone-carbone est un préalable à toute forme de vie, tout au moins sur la Terre. C'est une préoccupation constante des chimistes depuis le développement d'outils de synthèse organique dans la seconde moitié du XIX^e siècle – outils qui ont conduit à l'élaboration de molécules de plus en plus complexes ou aux structures étonnantes, mais aussi à la production industrielle de combustibles, fibres artificielles, matériaux, médicaments...

L'importance de ces outils pour le développement scientifique et technologique explique le grand nombre de prix Nobel décernés pour la découverte de nouvelles méthodes de création de liaisons C-C : les organomagnésiens (Grignard, 1912), la réaction de Diels-Alder (Diels et Alder, 1950), la polymérisation Ziegler-Natta (Ziegler et Natta, 1963), la réaction de Wittig (Wittig, 1979) et l'hydroboration (Brown, 1979), la métathèse des oléfines (Chauvin, Grubbs et Schrock, 2005). Pour être complet, il faut également citer les procédés industriels développés par Fischer et Tropsch (synthèse Fischer-Tropsch, 1922), Roelen (hydroformylation, 1938) et Reppe (chimie de l'acétylène, 1938).

Les prémices

C'est certainement Hermann Kolbe qui décrit en 1849 la première réaction de formation de liaisons carbone-carbone par oxydation électrolytique de carboxylates. Il réalisa ainsi la synthèse de l'éthane à partir de l'acide acétique, réaction qui engendre des radicaux carboxyle se décomposant ensuite pour conduire à des radicaux alkyle qui ne demandent qu'à se coupler :



La longue marche vers le développement d'outils employant les métaux revient à Adolphe Wurtz qui décrit en 1855 l'emploi du sodium comme agent de couplage d'halogénures d'alkyle conduisant à des produits symétriques :



La méthode n'est pas sélective lorsqu'il s'agit d'obtenir des produits dissymétriques issus de la réaction d'un mélange de deux halogénures d'alkyle différents. Une variante, la réaction de Wurtz-Fittig, conduit à des composés alkylaromatiques par *couplage croisé* entre un halogénure d'alkyle et un halogénure d'aryle.

D'autres métaux ont été employés pour améliorer la sélectivité de ces réactions. Le résultat le plus notable est la réaction d'Ullmann de couplage d'halogénures d'aryle au contact de cuivre (1901). Cette réaction est toutefois accomplie dans des conditions drastiques, limitant son emploi à des halogénures très réactifs et ne comportant pas de fonctions sensibles à la température.

C'est la découverte des organomagnésiens par Victor Grignard (1900) qui marque le véritable point de départ de la saga conduisant aux réactions catalysées par le palladium :



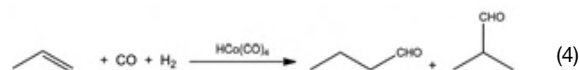
Leur solvatation par le diéthyléther permettait de les utiliser facilement comme réactif. Il est intéressant de noter qu'Edward Frankland, alors doctorant chez Kolbe, fut le premier à isoler des composés organométalliques : le diméthyl- et le diéthylzinc (1849). Ces composés n'ont pas été étudiés à cette époque, vraisemblablement du fait d'une trop grande réactivité qui n'était pas contrôlée par l'ajout d'un solvant se coordonnant à l'atome de zinc.

La formation d'une liaison magnésium-carbone relativement stable induit une inversion de polarité (*umpolung*) sur l'atome de carbone du fait du caractère électropositif du magnésium. Le caractère nucléophile ainsi acquis lui permet enfin de réagir, par couplage croisé, avec de nombreuses espèces carbonées électrophiles (halogénures, aldéhydes, cétones, esters, nitriles...).

Métal de transition et carbone

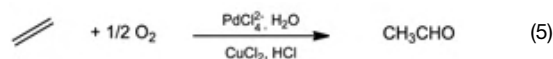
Si l'emploi des organomagnésiens a conduit à de très nombreuses applications en synthèse organique, il est souvent limité par des incompatibilités réactionnelles avec certains groupements portés par le partenaire électrophile, groupements qu'il faut protéger puis éliminer une fois la réaction de couplage croisé accomplie. En outre, avant même que l'on ne parle de chimie pour le développement durable, le chimiste se préoccupait déjà du bilan matière des réactions. Les sous-produits engendrés, dont un équivalent de sels de magnésium par molécule formée, constituent un handicap certain au développement de procédés viables.

Une réponse est apportée par le recours à la catalyse, principalement par les métaux de transition. La création de liaisons C-C par catalyse est certainement une conséquence du procédé Haber-Bosch de synthèse de l'ammoniac qui emploie des catalyseurs hétérogènes à base de fer sous pressions élevées. Le développement de la synthèse Fischer-Tropsch (1922) fournit des mélanges d'hydrocarbures et d'alcools employés comme combustibles fluides. Il a conduit Otto Roelen – un élève de Franz Fischer – à la découverte de la réaction d'hydroformylation (1938) qui met en œuvre des composés solubles du cobalt :



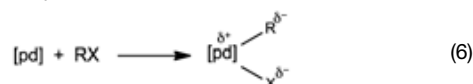
Dans les années 40, en employant des catalyseurs solubles à base de nickel, Walter Reppe développe une chimie de l'acétylène dont l'exemple le plus spectaculaire est la synthèse du cyclo-octatétraène en une étape.

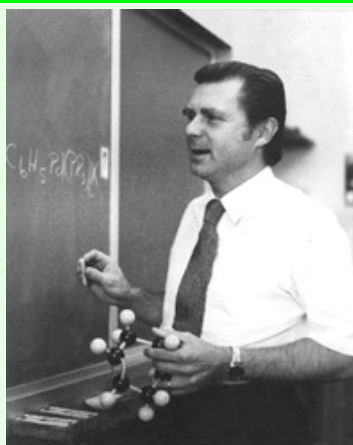
Il faut attendre les années 50 pour voir le développement extraordinaire de la chimie des métaux de transition avec la découverte du ferrocène puis de réactions catalytiques qui leur sont associées. La polymérisation de l'éthylène et du propylène catalysée par des composés du titane (1952) et le procédé Wacker de synthèse catalytique de l'éthanal par oxydation sélective de l'éthylène (1959, éq. 5) ont contribué à cet essor avec l'emploi des oléfines, matières premières de la pétrochimie naissante, et le palladium, métal qui va montrer sa très grande versatilité en formation de liaisons C-C.



Deux manifestations essentielles président à la spécificité des métaux de transition en création de liaisons C-C :

- la réaction d'addition oxydante résultant de l'interaction d'un réactif électrophile R-X avec un centre métallique suffisamment riche en électrons, qui s'accompagne de l'augmentation de l'état d'oxydation du centre métallique :





© Delaware University.

Richard F. Heck, fin des années 1970.



© Purdue University.

Ei-ichi Negishi.



© Hokkaido University.

Akira Suzuki en mai 1993 à Saint-Pétersbourg avec Henri Kagan.

Richard F. Heck est né en 1931 à Springfield (États-Unis). Après une thèse à l'Université de Californie à Los Angeles (UCLA) dans le laboratoire de Saul Winstein et un stage post-doctoral chez Vladimir Prelog à l'ETH (Zurich), il entre en 1956 comme chercheur à la compagnie Hercules où il étudie le mécanisme des réactions d'hydroformylation (le célèbre mécanisme de Heck-Breslow...) et de polymérisation des oléfines développée par Karl Ziegler et Giulio Natta. C'est lors de son séjour chez Hercules qu'il a entamé ses travaux sur les réactions de couplage C-C qui ont précédé la découverte de la réaction portant son nom : neuf articles comme auteur unique seront publiés, dont huit consécutifs (*J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 8 articles : p. 5518 à 5548 ; **1969**, *91*, p. 6707).

En 1971, il devient professeur à l'Université de Delaware jusqu'à son départ à la retraite en 1989. C'est en 1972 que paraît l'article « Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides » (*J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, p. 2320). Depuis quelques années, il a arrêté ses activités de recherche et réside aux Philippines, mais pense que dans ce domaine : « *There's still a lot of chemistry to be developed.* »

Ei-ichi Negishi est né à Changchun en Mandchourie en 1935 et a passé l'essentiel de sa carrière à l'Université Purdue. Après des études à l'Université de Tokyo en 1958, il entre comme stagiaire dans le groupe Teijin, ce qui l'amène à poursuivre ses études aux États-Unis dans le laboratoire d'Allan R. Day à l'Université de Pennsylvanie où il soutient sa thèse en 1963. Après un retour chez Teijin, il part définitivement pour les États-Unis en 1966 et devient chercheur post-doctoral puis maître-assistant dans le laboratoire d'Herbert C. Brown à l'Université Purdue (prix Nobel de chimie 1979, conjointement avec Georg Wittig). En 1972, il rejoint l'Université de Syracuse où il est nommé professeur en 1979, mais revient toutefois à Purdue pour occuper un poste de professeur jusqu'en 1999, date à laquelle il devient « H.C. Brown Distinguished Professor ». Bien que Brown a été son mentor scientifique, le bore était « son » élément et Ei-ichi Negishi a étudié d'autres éléments tels que l'aluminium et le zinc, seuls puis en association avec des métaux de transition, ce qui l'a amené à développer la réaction qui porte son nom associant un organoaluminique avec des complexes du nickel ou du palladium (*Chem. Commun.*, **1976**, p. 596 ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, p. 6729). Les métaux de transition... : la panacée ? Comme il le rappelle dans son interview téléphonique avec Adam Smith, éditeur en chef de Nobelprize.org : « *Few people fully understood the true meaning of this magical thing that the transition metals offer us [...] It was too futuristic.* »

Akira Suzuki est né en 1930 à Mukawa (Japon) et est actuellement professeur émérite de l'Université d'Hokkaido. Après une thèse soutenue à l'Université d'Hokkaido en 1959, il séjourne de 1963 à 1965 dans le laboratoire d'Herbert C. Brown à l'Université Purdue (États-Unis). Ce séjour a orienté le cours de ses recherches, essentiellement consacrées aux dérivés organiques du bore. En 1973, il obtient un poste de professeur dans le département de chimie appliquée de son *Alma Mater*, poste qu'il conserve jusqu'à sa retraite en 1994. Professeur émérite de cette université, il a ensuite enseigné à l'Université d'Okayama (1994-1995), puis à l'Université de Kurashiki (1995-2002)⁽¹⁾. C'est en 1979, avec son collaborateur Norio Miyaura, qu'il publie ses premiers travaux sur l'emploi des dérivés alcénylboranes (*Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, p. 3437 ; *Chem. Commun.*, **1979**, p. 866). La personnalité de Brown a fortement influencé Akira Suzuki. Il l'évoque dans sa conversation téléphonique avec Adam Smith : « *So Brown often tell us: you have to find your study, which appears in the textbook. I still remember, and I still often teach such a philosophy to our many students.* »

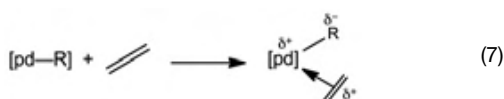
Les trois lauréats présenteront une conférence le 8 décembre prochain à l'Aula Magna de l'Université de Stockholm : à suivre en direct sur le site des prix Nobel⁽²⁾.

(1) Un diaporama rétrospectif regroupant quelques photos est disponible sur le site du CoSTEP de l'Université d'Hokkaido*. On le voit notamment en compagnie de Henri Kagan, mais également avec Jean-François Normant en 1986 à Paris, et lorsqu'il fut modérateur d'une session du second OMCOS, organisé à Dijon en 1983, juste devant Jan Bäckvall... actuel membre du Comité Nobel pour la chimie.

*<http://costep.hucc.hokudai.ac.jp/costep/about/english/suzuki.html>

(2) <http://nobelprize.org/mediaplayer>

- l'interaction métal-oléfine associée à l'existence d'orbitales *d* vacantes sur le centre métallique permettant une liaison et une activation temporaire de l'oléfine qui, de nucléophile, peut devenir suffisamment électrophile dans ce processus d'*umpolung* :



Les combinaisons possibles de ces processus sur le même centre métallique permettent l'interaction entre les deux entités carbonées, puis la création d'une liaison carbone-carbone du fait de cet effet de proximité par réaction d'élimination réductrice (deux radicaux carbonés) ou d'insertion migratoire (radical carboné et oléfine).

L'omniprésent palladium

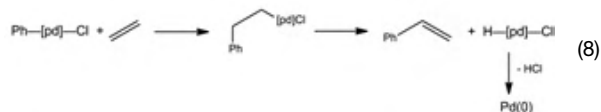
Dans ses états d'oxydation usuels (0 et II), le palladium est un excellent compromis pour permettre ces deux événements qui vont conduire au couplage croisé. En outre, dans l'état d'oxydation II, il interagit avec de nombreux groupements fonctionnels comportant un atome d'oxygène ou d'azote de manière beaucoup plus « molle » que le centre magnésium des organomagnésiens : la protection de telles fonctions n'est plus nécessaire. Le palladium est également moins sensible à l'oxygène et à l'humidité que les organomagnésiens et les métaux de transition de la première série de transition.

Comme tout métal de transition intervenant dans un cycle catalytique, il n'est en principe pas consommé : les problèmes essentiels sont de pouvoir le récupérer en fin de réaction, et éventuellement de le recycler, afin de rendre la réaction et le procédé viables compte tenu de son prix... qui ne cesse d'augmenter

(rappelons qu'il est utilisé dans les pots catalytiques et les piles à combustible).

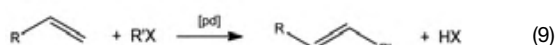
La réaction de Heck

En s'inspirant de l'étape clé du procédé Wacker, l'interaction entre un ligand hydroxo et un ligand éthylène lié au centre palladium, Heck publie en 1968 une série de publications sur l'addition à température ambiante du méthyl- ou du phénylpalladium sur l'éthylène :



Cette réaction produit du palladium(0) qu'il faut réoxyder, comme dans le procédé Wacker, pour fournir un sel de palladium susceptible de réagir par transmétallation avec un organomercurique RHgX pour obtenir le réactif palladié.

La découverte de la réaction d'addition oxydante d'halogénures d'aryle sur le palladium a ensuite conduit, de manière indépendante, Mizoroki et Heck à proposer une version catalytique de cette réaction où l'acide HX produit est piégé par l'acétate de sodium (Mizoroki) ou une base (Heck) ; la réaction de Heck était née :



Elle connaît à partir des années 1990 un intérêt grandissant en synthèse de plus d'une centaine de produits naturels et principes de médicaments comme le naproxène et le Taxol[®], d'herbicides comme le Prosulfuron[®], ou de matériaux pour l'électronique comme le Cyclotène[®].

Le mécanisme de la réaction de Heck comporte cinq étapes qui mettent en jeu (i) l'addition oxydante du réactif électrophile sur un complexe zérovalent du palladium, suivie par (ii) la coordination de l'oléfine rendue possible par l'appauvrissement électronique du palladium à l'état d'oxydation formel (II) et (iii) le processus d'insertion migratoire : le couplage croisé est accompli. Par une autre réaction spécifique aux métaux de transition, (iv) l'élimination d'un hydruure conduit à la nouvelle oléfine qui quitte la sphère de coordination pour laisser un complexe de palladium(II) instable, qui sera (v) décomposé par la base pour reconduire au complexe zérovalent du palladium (schéma 1).

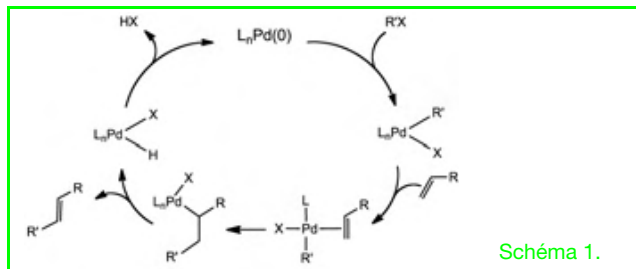
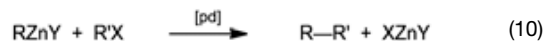


Schéma 1.

Les réactions de Negishi et Suzuki

Depuis la découverte des organomagnésiens, puis des organolithiens, le couplage dans des conditions douces d'halogénures organiques continuait toujours à préoccuper le chimiste de synthèse dans sa recherche de conditions douces, d'introduction de fonctionnalités sur les restes organiques et de chimiosélectivité. Des sels de fer, cobalt et nickel ont été employés par Kharasch (1941) pour obtenir des biaryles par couplage symétrique d'organomagnésiens. Le couplage croisé entre un organomagnésien et un halogénure d'aryle ou de vinylole est réalisé indépendamment par Corriu et Kumada en 1972 en utilisant des composés du nickel, et étendu au palladium par Murahashi en 1974.

Un accroissement des performances de la réaction croisée nécessitait de fait l'emploi de réactifs autres que les organomagnésiens et les organolithiens. Après avoir examiné les composés organométalliques de l'aluminium et du zirconium, Negishi s'orientait en 1977 vers l'évaluation des organozinciques qui sont des réactifs plus doux et tolérants vis-à-vis des fonctionnalités. De surcroît, ils conduisent à d'excellentes sélectivités dans des conditions plus compatibles avec la synthèse organique :



Une autre famille de réactifs basée sur des dérivés d'acides boroniques a été développée en 1979 par Suzuki et Miyaura et

complète, surtout au niveau des dérivés aryle, la panoplie des réactifs tolérants et chimiosélectifs. Ces composés sont activés par une base comme R'ONa, les boronates [RBY2OR']Na correspondants étant beaucoup plus actifs et sélectifs :



Pour être complet, il faut également citer les organostanniques introduits en 1977-1978 par Migita et Stille : ces réactifs sont encore plus tolérants que les organoborés et organozinciques, mais sont toutefois beaucoup plus toxiques, ce qui limite leur emploi dans certains domaines tels que les composés biologiquement actifs.

Ces deux réactions ont été employées pour la synthèse totale de produits naturels comme la pumiliotoxine A (réaction de Negishi) et la dragamicidine, de médicaments comme le 5-HT_{1A} – un agoniste de la sérotonine (réaction de Negishi) –, de fongicides comme le Boscalid[®] (réaction de Suzuki) et de matériaux pour les OLEDs (réaction de Suzuki). Les mécanismes de ces deux réactions sont fortement apparentés et mettent en œuvre trois étapes (schéma 2). Elles débutent par une réaction d'addition oxydante semblable à celle rencontrée dans la réaction de Heck. Une réaction de transmétallation introduit le second partenaire carboné, ce qui n'est pas sans rappeler le processus mis en œuvre par Heck dans sa toute première version d'arylation des oléfines. Enfin, une élimination réductrice conduit au produit de couplage croisé et à la régénération de l'espèce active de palladium. Il faut noter que ces deux réactions conduisent également à la formation d'un sous-produit qui nécessitera un retraitement.

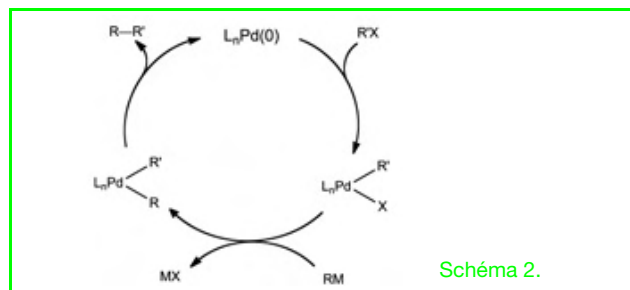


Schéma 2.

En conclusion

Il est étonnant de constater qu'il a fallu autant attendre la reconnaissance par le prix Nobel des travaux séminaux de R.F. Heck, E.-i. Negishi et A. Suzuki : la lecture de nombreux sites Internet examinant les candidats possibles à la plus prestigieuse des distinctions scientifiques montre que les trois lauréats sont souvent mentionnés, avec la remarque : « cela deviendra-t-il un jour une réalité ? » Rares sont en effet les outils de synthèse qui rencontrent une telle popularité chez les chimistes de synthèse pour leur applications potentielles. Les publications se référant à ces trois « réactions à nom » se chiffrent par milliers.

Il est également une constatation qui n'apparaît pas au prime abord dans l'annonce de ce prix Nobel : ce n'est pas seulement la synthèse organique qui doit être plébiscitée. En fait, les travaux de Heck, Negishi et Suzuki concernent aussi la catalyse et les métaux de transition : les découvertes interviennent aux carrefours comme l'a montré cette esquisse d'une longue marche vers des outils de synthèse de plus en plus performants. Notons que parmi les trois lauréats figure un ancien industriel : un autre carrefour entre recherche académique et recherche industrielle qui mérite d'être souligné...

Enfin, un prix Nobel ne peut être partagé que par trois personnes : de nombreux autres contributeurs sont à citer, à commencer par J. Tsuji et B.M. Trost et à terminer par K. Sonogashira... et bien d'autres encore !

À lire en complément des articles séminaux des trois lauréats

- Tsuji J., *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, 1995.
- *Méthodes et Techniques de la Chimie Organique*, D. Astruc (ed), Presses Universitaires de Grenoble/EDP Sciences, 1999.
- *Metal-Catalyzed Cross Coupling Reactions*, A. de Meijere, F. Diederich (eds), Wiley-VCH, 2004.



Igor Tkatchenko*

est secrétaire-général de la Société Chimique de France.

* secretaire-general@societechimiquedefrance.fr

CNC, COFUSI, ICSU, IUPAC et cinq rats laveurs*

Nicole Moreau

Nous allons bientôt entrer dans l'Année internationale de la chimie (AIC 2011) ; il est donc temps de rendre à César, en l'occurrence l'IUPAC, ce qui est à César, c'est-à-dire d'avoir été à l'origine de l'AIC, et d'en profiter pour éclairer la communauté des chimistes à propos de ces choses étranges que sont l'IUPAC, l'ICSU, le COFUSI, le CNC...

L'IUPAC et l'Année internationale de la chimie

C'est en août 2007, à Turin, lors de son Assemblée générale, que l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a proposé de demander à l'ONU de déclarer 2011 Année internationale de la chimie ; proposition qui a été votée à l'unanimité. Pourquoi cette date ? :

- il fallait une année impaire, l'IUPAC réunissant son Assemblée générale tous les deux ans seulement ;
- il fallait un certain délai : 2009 aurait été trop tôt pour que l'UNESCO puis l'ONU aient le temps d'examiner la demande ;
- il était possible de profiter de deux anniversaires : 2011 étant le centenaire de l'attribution du prix Nobel de chimie à Marie Curie, et aussi celui de la création, à Bruxelles, de l'Association internationale des Sociétés chimiques, dont les activités furent interrompues par la Première Guerre mondiale, et qui réapparut en 1919 sous le nom d'IUPAC.

Quelques acronymes

CNC : Comité National de la Chimie (émanation de l'Académie des sciences).

COFUSI : Comité Français des Unions Scientifiques Internationales.

FAO : Food and Agriculture Organization (Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture).

ICSU : International Council of Scientific Unions, qui est devenu International Council for Science mais a gardé son ancien acronyme.

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry. Même si on utilise la dénomination française Union internationale de chimie pure et appliquée, l'acronyme UICPA n'est pas employé afin de faciliter les recherches sur le Web.

IUPAP : International Union of Pure and Applied Physics ; **IUPAM** : idem pour les mathématiques, etc.

IAU : International Astronomical Union ; **IGU** : International Geographical Union, etc.

(A)**NAO** : National Adhering Organization. Ce sont les organisations représentant les pays adhérents de l'IUPAC, généralement soit les Sociétés chimiques, soit les Académies des sciences, soit des CNC. Les ANAOs sont les organisations associées qui ne bénéficient pas de tous les avantages donnés aux NAOs.

ONU : Organisation des Nations unies.

UNESCO : United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. De même que pour l'IUPAC, l'acronyme est conservé pour la version française : Organisation des Nations unies pour l'éducation, la science et la culture.

Deux éléments ont été favorables : d'une part la décennie de l'éducation pour un développement durable des Nations unies en 2005-2014, ce qui mettrait l'accent sur l'importance de la chimie pour un développement durable dans tous les aspects de la vie, et d'autre part la personnalité de Marie Curie, dont l'œuvre inspire toujours les étudiants, et en particulier les femmes, ce qui permettrait de célébrer les femmes et la chimie.

La proposition a été présentée par l'Éthiopie, au nom de plusieurs délégations permanentes auprès de l'UNESCO au Bureau exécutif de l'UNESCO d'avril 2008 qui a accepté de présenter cette proposition à la 35^e session de sa conférence générale en octobre 2008, pour soumission immédiate à l'ONU.

C'est finalement le 30 décembre 2008 que la 63^e Assemblée générale des Nations unies a proclamé 2011 Année internationale de la chimie et a chargé l'IUPAC et l'UNESCO d'organiser les manifestations devant la célébrer. L'IUPAC a alors demandé à toutes les organisations adhérentes (NAOs) et à toutes les sociétés chimiques et académies des sciences, adhérentes ou non, d'organiser cet événement dans leurs pays respectifs.

L'IUPAC et l'UNESCO se chargent d'organiser quelques événements marquants, comme la cérémonie d'ouverture en janvier 2011 au siège de l'UNESCO à Paris, l'Assemblée générale de l'IUPAC et son congrès international en août 2011 à San Juan de Porto Rico, la cérémonie de clôture à Bruxelles en décembre 2011, et diverses autres manifestations, en particulier en Afrique, dont le soutien a été particulièrement précieux et efficace. Mais ce sont les pays, adhérents ou non, qui sont responsables des activités qui auront lieu sur leur territoire, ou en collaboration avec des pays voisins, comme par exemple au sein des fédérations des sociétés chimiques (pour nous, l'EuCheMS).

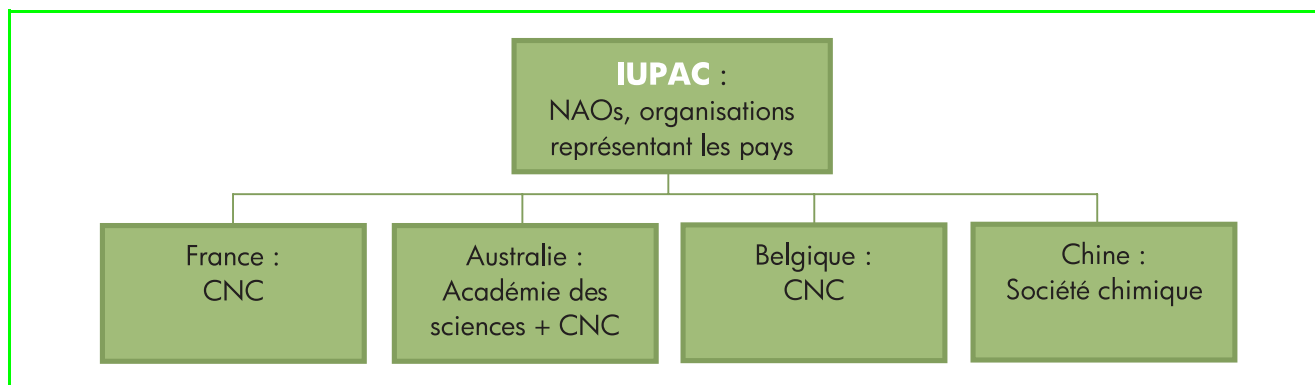
Dernière précision : il est clair que la célébration de Marie Curie et des femmes en chimie est une partie intégrante de l'AIC et qu'elle ne doit pas en être séparée, même si elle peut donner lieu à des manifestations spécifiques.

Maintenant que nous avons bien compris le rôle qu'a joué l'IUPAC dans l'obtention de l'AIC 2011, il n'est peut-être pas inutile d'expliquer comment s'articulent les relations entre l'IUPAC et ses organisations adhérentes – les NAOs, National Adhering Organizations.

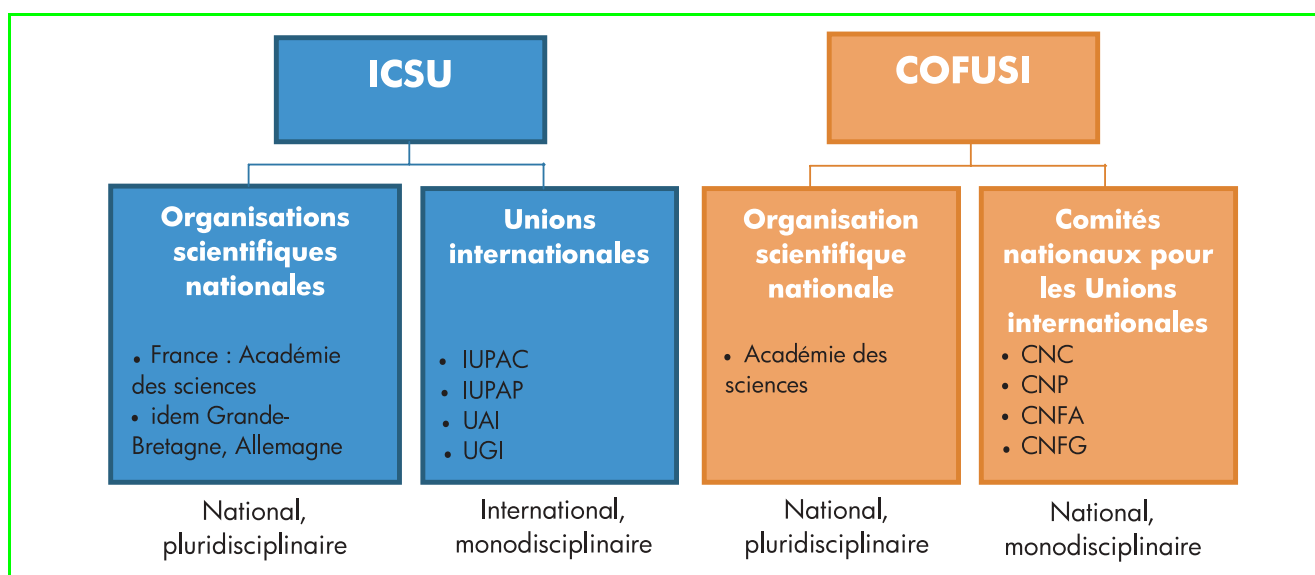
Quelles sont les interactions entre ces organisations scientifiques ?

L'ICSU

« En haut » de l'organigramme, se trouve l'ICSU (International Council of Scientific Unions), une organisation non gouvernementale qui comprend les 104 organismes scientifiques nationaux, de l'Argentine au Zimbabwe, et les 29 Unions scientifiques internationales (IUPAC, IUPAP, etc.). Il y a en outre quelques autres organismes créés pour



L'IUPAC.



Comparaison ICSU/COFUSI : pour chaque discipline, il y a à la fois l'Union internationale, l'IUPAC, et son représentant français, le CNC.

répondre à des problèmes particuliers, comme le Comité des recherches sur l'Antarctique.

Son rôle est de coordonner des recherches interdisciplinaires, concernant à la fois la science et la société. De plus, l'ICSU œuvre pour la liberté de la science et l'éducation scientifique, facilite l'accès aux données scientifiques et à l'information. Cette organisation entretient des relations privilégiées avec d'autres organisations internationales, comme l'UNESCO, l'ONU, la FAO...

Son Bureau est basé à Paris, où il n'y a qu'une douzaine de professionnels pour le faire fonctionner. D'autre part, un bureau de quatorze scientifiques est élu pour trois ans par l'Assemblée générale de tous les membres.

Il faut bien noter que **l'ICSU est à la fois international et pluridisciplinaire**, c'est-à-dire qu'il est composé d'organisations internationales représentant séparément chaque discipline (comme l'IUPAC pour la chimie, l'UGI pour la géographie, etc.), et d'organisations nationales pluridisciplinaires, généralement les Académies des sciences. En France, on trouve l'Académie des sciences d'un côté, et l'IUPAC de l'autre pour la chimie.

L'IUPAC

L'IUPAC a remplacé en 1919 l'Association internationale des Sociétés chimiques créée en 1911 à la demande de

l'industrie chimique. Cette organisation non gouvernementale comprend 51 organisations adhérentes nationales représentant la chimie de leurs pays. Il y a aussi seize organisations adhérentes nationales associées, une trentaine d'organisations associées et plus de cent entreprises industrielles. On peut considérer que c'est un peu comme l'ICSU, mais pour la chimie seulement.

Son rôle, qui était initialement surtout d'établir des standards (unités, nomenclature, méthodologies...) s'est élargi, pour inclure des questions générales de chimie telles l'environnement, l'éducation (en particulier pour les pays en développement), l'accès aux données, le développement durable, etc.

Les NAOs

Les NAOs sont des organisations nationales adhérentes représentant la chimie à l'IUPAC. La plupart du temps, il y en a une seule par pays, mais parfois plusieurs. On peut trouver soit les Académies des sciences, soit les Sociétés chimiques, soit le plus souvent un comité spécialement créé pour cela (voir figure 2). Parfois, surtout quand l'organisation est l'Académie des sciences, elle est associée à un comité spécial chimie (cas de l'Australie par ex.).

En France, c'est le **Comité National de la Chimie (CNC)** qui représente la chimie au sein de l'IUPAC. Le CNC est une

émanation de l'Académie des sciences, et son président (nécessairement un membre de l'Institut) est Robert Guillaumont. Ce comité a été créé en 1953 sous les auspices de l'Académie des sciences (dont il est une émanation), à l'image des institutions qui existaient dans de nombreux pays étrangers pour représenter la chimie dans les instances internationales. Il fait partie du COFUSI (voir ci-après). Ses derniers statuts (1987) lui donnent trois rôles :

- coordonner l'action des sociétés savantes de la chimie (qui sont plusieurs en France), avant les récentes tentatives de réunion,
- être l'interlocuteur français de l'IUPAC,
- être le correspondant privilégié des organismes d'État (Ministères, CNRS, etc.) pour les questions touchant à la chimie.

Le COFUSI

La France est représentée à l'ICSU en qualité de membre scientifique national par son Académie des sciences. Le **COFUSI** (Comité Français des Unions Scientifiques Internationales) est un comité de l'Académie des sciences qui regroupe les organes représentant la France dans les Unions scientifiques internationales de l'ICSU, c'est-à-dire les Comités Nationaux Français (CNF) – IUPAC : CNChimie ; IUPAP : CNPhysique...- ; il y en a 22. Il y a en outre des Comités interdisciplinaires – ex : CNFRA (Comité National Français sur les Recherches Antarctiques).

On peut en quelque sorte considérer que le COFUSI est, au niveau français, l'équivalent de l'ICSU qui, lui, est

international, et que le CNC est l'équivalent français de l'IUPAC, qui est international.

On peut se demander à quoi sert cette accumulation d'organisations homothétiques ; pour la chimie par exemple : SCF, CNC, EuCheMS, IUPAC. Il faut bien comprendre qu'il n'existe aucun lien de subordination, aucune hiérarchie ; chaque organisation a son niveau d'activité et de compétence.

Ainsi, ce sont seuls la SCF – et le CNC – qui ont les compétences nationales. L'EuCheMS est l'interlocuteur naturel des instances européennes de Bruxelles. L'IUPAC enfin n'intervient pas dans les affaires françaises, mais est en revanche seul à pouvoir dialoguer avec l'UNESCO ou l'ONU, comme le montre l'obtention de l'Année internationale de la chimie.

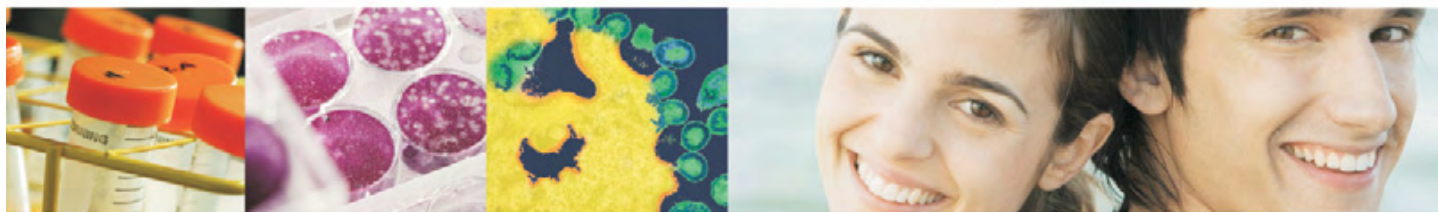
Et ce sera donc en pleine harmonie que tous, nous allons œuvrer pour que 2011 célèbre pleinement la chimie.

* En référence au poème « Inventaire » dans *Paroles* de Jacques Prévert (1946).



Nicole Moreau est présidente de l'IUPAC et secrétaire du CNC*.

* Comité National de la Chimie, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris.
Courriel : nj.moreau@free.fr



IDENIX

Le siège du groupe Idenix est situé à Cambridge, Massachusetts, USA.
Idenix a également une unité de Recherche et Développement à Montpellier, France

Chimie : pourquoi tant de détestation ?

Éric Sartori

L' *Actualité Chimique* a eu le courage, dans plusieurs de ses numéros, de s'interroger sur la place, la renommée et l'attractivité de la chimie. L'histoire des sciences, qu'on ne cultive pas suffisamment en France, peut suggérer quelques réponses. Je vous propose pour cela de partir d'Alexandrie, vers le premier siècle avant Jésus-Christ, ou bien avant encore, de Sumer, vers 1 200 av. J.-C., puis de revenir au XIX^e siècle, avec la théorie positiviste de la science.

Et si c'était le progrès que l'on reproche à la chimie ?

À Alexandrie, vers 100 ap. J.-C., vivait Marie la Prophétesse. Tous les chimistes devraient la connaître puisqu'on lui doit le plus humble de tous les instruments, qui porte encore son nom : le bain-marie ; et aussi d'autres instruments plus élaborés, tels que le tribikos et le kerotakis, qui permettaient de sublimer des minéraux, de les purifier, ou encore de préparer des alliages, oxydes ou sulfures métalliques. Marie étudia systématiquement et décrivit l'action des vapeurs de soufre de mercure et d'arsenic sur différents métaux. Elle savait préparer des sulfures métalliques, puis les réduire, obtenant ainsi des métaux plus purs – le sulfure mixte de plomb et de cuivre a été longtemps appelé poudre de Marie. Enfin, spécialité fort appréciée, elle a décrit des traitements qui renforcent l'éclat des pierres précieuses.

C'est dans les textes de Marie que l'on trouve la première formulation, très claire, de ce qui deviendra le dogme central de l'alchimie, mais rappelons tout d'abord que, chimiste ou

alchimiste, Marie apparaît à travers ses textes comme une véritable scientifique. La théorie est confrontée à des expériences, décrites avec précision, l'exposé est exotérique* et non ésotérique. Il n'y a pas un vocabulaire spécial et complexe, volontairement trompeur, destiné aux seuls initiés, mais bel et bien des textes et des expériences que chacun, ou au moins tout homme ou toute femme de l'art, devrait pouvoir comprendre et reproduire.

Quel était, très simplement, ce dogme central de l'alchimie ? Il existe, pour les minerais et les métaux, une échelle de perfection qui va des minerais des métaux les plus communs vers les métaux eux-mêmes et ensuite vers l'argent et l'or – l'or étant l'essence du métal, le métal porté à sa perfection. Dans la nature, les minéraux et métaux évoluent lentement vers les formes les plus nobles ; l'art de l'alchimiste consiste à accélérer cette évolution naturelle par des procédés artificiels. Il est ainsi capable de transmuter les éléments pour les amener à une perfection plus grande, donc déjà d'extraire les métaux purs de leurs minerais puis, à la fin ultime du processus, de les transformer en or.

Nous voyons bien que cette doctrine est porteuse d'une idée extrêmement importante. L'alchimie • la future chimie • est la seule science qui se soit d'emblée définie comme une science de la *transformation*. Les mathématiques et l'astronomie, premières apparues, étaient des sciences d'interprétation, voire de contemplation. Cette idée qu'il existe une évolution du corrompu vers le plus pur et le plus noble, ou si l'on préfère, que l'âge d'or n'est pas derrière mais devant nous, et que l'homme, par la technique et la science, peut accélérer l'évolution vers cet âge d'or, c'est tout simplement l'idée de progrès telle qu'elle triomphera en Occident.

Il est donc peut-être vain d'énumérer les bienfaits de la chimie : les médicaments, la métallurgie, la pétrochimie, les polymères, la compréhension et la maîtrise de la biologie. Lorsqu'ils ciblent la chimie, les adversaires du progrès ne se trompent pas : c'est à la science qui a donné l'idée même de progrès qu'ils s'en prennent.

Une science féminine, impure ?

Il existe à l'alchimie une origine légendaire : les louches manipulations des prêtres égyptiens multipliant leur richesse par la fabrication de faux or. À la chimie, il existe une origine certaine, plus ancienne. Les premiers textes de chimie dont nous disposons sont inscrits sur des tablettes d'argile en caractères cunéiformes et datent de 1 200 av. J.-C. Ce sont des recettes de cosmétiques et ils sont l'œuvre d'une femme, Tappouti, qui dirigeait la fabrique de parfum du palais de Babylone et pratiquait déjà des techniques d'extraction, d'entraînement par la vapeur et de distillation. Dès son origine, la chimie fut une science assez largement féminine. Que l'on compare avec les mathématiques ou la physique, dont, dès l'époque classique athénienne, les



« Le laboratoire de l'alchimiste », gravure de Hans Vredeman de Vries dans l'*Amphitheatrum sapientiae aeternae* de Heinrich Khunrath (circa 1595).

femmes sont exclues comme elles le sont de la philosophie ! Cette histoire n'avait pourtant rien d'écrit *a priori*, car enfin il semble que les femmes étaient acceptées à égalité avec les hommes dans les communautés pythagoriciennes où est née, avec la mathématisation du monde, la physique telle que nous la connaissons (le « *tout est nombre* » des Pythagoriciens annonçant « *la nature est écrite en langage géométrique* » de Galilée). Mais l'extraordinaire misogynie du grand siècle athénien (- 450 à - 350) nous a appris avec Aristote que le cerveau plus petit des femmes les rendait moins aptes aux spéculations mathématiques et physiques et avec Hippocrate que leurs humeurs n'étaient guère compatibles avec la science (d'où Kant encore, plus de deux mille ans après : « *les femmes n'apprendront jamais la géométrie* », science trop sèche pour leur caractère humide).

Ajoutons à cela le caractère véritablement quasi religieux de la physique, bien pointé par Margaret Wertheim (*Pythagoras Trouser's*, Norton, 1997). Pour Kepler, « *la géométrie est éternelle comme l'esprit de Dieu est Dieu lui-même* » ; Newton basait sa conception absolue de l'espace et du temps sur l'existence de Dieu, Einstein combattait la mécanique quantique en affirmant que « *Dieu ne joue pas aux dés* », le physicien Lederman défend les crédits de sa discipline en affirmant partir à la recherche de la « *particule de Dieu* » (le boson de Higgs) et George Smoot voit « *le visage de Dieu* » dans le rayonnement de fond cosmique (ou cosmologique). Bref, sans toujours en avoir trop conscience, la physique, explique Margaret Wertheim, a un fort contenu clérical, le physicien se voulant le déchiffreur d'un projet divin, d'où le baroque règlement des premières académies de physique comme les Lincei, imposant la chasteté à leurs membres. La chimie n'a eu ni ces prétentions, ni ces bizarreries ; mais dès l'origine, science largement féminisée, science féminine, science de l'artifice, trompeuse, du maquillage de la réalité et de l'amélioration de la nature... elle ne pouvait que mériter la suspicion en laquelle elle est tenue.

Une science inférieure ?

Une explication assez largement répandue sur le discrédit de la chimie remonte au positivisme d'Auguste Comte, qui en aurait fait une science inférieure aux mathématiques et la physique. Rétablissons d'ailleurs tout de suite une légende : Comte ne s'est jamais opposé à la théorie atomique de la matière « *parce qu'on ne peut pas voir les atomes* ». Bien trop bon connaisseur et philosophe des sciences pour cela, il combattait au contraire l'empirisme (« *radicalement impossible à notre espèce* ») et soutenait la nécessité de doctrines provisoires, éventuellement destinées à être réfutées. Cette légende provient de Marcelin Berthelot, positiviste et opposé aux théories atomiques ; mais d'autres chimistes, également attirés par le positivisme, tel Wüster, étaient eux atomistes. Après avoir défini la science comme connaissance positive (réelle, certaine, précise – « *de précision compatible avec les phénomènes* » *, relative – ne s'occupant que des relations entre les phénomènes, et non des causes initiales ou finales –, organisatrice), Comte propose en effet une échelle encyclopédique des sciences (mathématiques, physique, chimie, biologie, sociologie – remarquons l'absence de la psychologie, l'homme n'est compréhensible et sujet de science qu'en société !). Mais il ne s'agit nullement d'une échelle de valeur ! Il s'agit d'abord d'une échelle historique qui indique que les sciences sont successivement entrées dans l'ère positive dans l'ordre

de l'échelle encyclopédique. C'est aussi une échelle pédagogique : un spécialiste d'un échelon donné doit connaître les grandes méthodes et les principaux résultats des sciences placées avant. Ainsi un bon chimiste doit connaître les mathématiques et la physique, un bon biologiste les mathématiques, la physique et la chimie, et un bon sociologue toutes les sciences (ce qui entre parenthèses les protégerait de mystifications du style Sokal, publiant dans une des principales revues de sociologie un article proposant les principes de la mécanique quantique comme base d'une nouvelle sociologie). En effet, cette conception de l'échelle de Comte a fortement imprégné l'organisation de notre enseignement, mais il faut tout de suite préciser que Comte est anti-réductionniste, qu'il indique bien que chaque science de l'échelle est irréductible à la précédente et introduit un degré de complexité supplémentaire – avis aux sociobiologistes ! Quant au statut des mathématiques, il reconnaît que les mathématiques sont certainement le berceau des sciences, mais « *qu'un berceau ne saurait être un trône* » ; et par ailleurs, il invite à se méfier de l'abus des mathématiques et de la fausse précision qu'elles semblent apporter lorsqu'elles sont mal employées (la philosophe Juliette Grange s'est amusée à recenser les qualificatifs que Comte applique aux prétentions abusives des mathématiques : vain, scolastique, absurde, officiel, puéril, vicieux, vulgaire, dégradant, aveugle, c'est une usurpation, un ergotage, une anarchie...). En ce qui concerne la chimie, ce qui ressort le plus clairement de l'échelle positiviste, c'est qu'elle est une science centrale, relativement complexe, qui fait la jonction entre les sciences des objets inanimés et les sciences du vivant.

Ce bref voyage historique permet, je crois, de mettre en évidence un certain nombre de notions étroitement associées à la chimie, un champ sémantique et idéologique. Science du progrès par excellence, science féminine, impure, artificieuse, science centrale : les ennemis de la science et du progrès ne se trompent pas lorsqu'ils ciblent en priorité la chimie, et l'on ne peut défendre la science et le progrès sans défendre la chimie. Quant aux chimistes, qu'ils continuent donc à travailler, en faisant savoir davantage et sans complexes ce qu'ils ont fait, ce qu'ils font, ce qui les passionne, et ce qu'ils pensent bientôt apporter.

* Du grec *exōterikos*, public : se dit de doctrines philosophiques ou religieuses qui font l'objet d'un enseignement public (contraire : ésotérique).



Éric Sartori*, ingénieur de l'École Supérieure de Physique et Chimie et docteur ès sciences, travaille dans la recherche pharmaceutique. Il est l'auteur de plusieurs ouvrages d'histoire des sciences. *L'Histoire des grands scientifiques français* (Plon, 1999) rappelle que si artistes et écrivains français sont bien connus, les Français eux-mêmes ignorent

trop que la France a été et est encore un grand pays scientifique. *L'Empire des sciences, Napoléon et ses savants*, (Ellipse, 2003) porte sur cette période où la France a été la puissance scientifique dominante, et montre comment le régime impérial a inventé les principaux instruments de la politique scientifique et a su bâtir une grande puissance scientifique. *L'Histoire des femmes scientifiques de l'Antiquité au XX^e siècle* (Plon, 2006) aborde le thème essentiel pour l'avenir de nos sociétés de la longue exclusion des femmes de l'aventure scientifique et technique qui a constitué le destin caractéristique de l'Occident et s'est maintenant mondialisée.

* Courriel : sartori.eric@wanadoo.fr

Histoires chimiques de bouillons et de pot-au-feu

Hervé This

Au commencement, il y avait la viande crue, que nos lointains ancêtres (étaient-ils des « êtres humains » ?) consommaient sans préparation [1]. Ils n'avaient pas besoin d'être très observateurs pour comprendre que la viande d'animaux fraîchement abattus durcit... mais il est vrai qu'ils en ignoraient la raison, à savoir que la contraction désordonnée des muscles, privés du contrôle cérébral, s'accompagne de l'accumulation d'acide lactique (la *rigor mortis* s'apparente à une contracture). Et, toujours sans intelligence particulière, ils savaient sans doute que la viande qui a durci finit par s'attendrir à nouveau [2]. En outre, même sans des sens particulièrement développés, ils savaient certainement que la viande bien rassise avait un goût différent de la viande prélevée sur un animal fraîchement abattu.

Puis il y eut le feu [3]. Le rôtissage est évidemment une opération toute simple, qui fait apparaître encore d'autres goûts... prisés même des animaux, notamment des grands singes [4] ! Toutefois, l'opération a l'inconvénient de contracter les chairs (pourquoi ? On le verra plus loin), ce qui fait couler des jus... qui sont perdus quand la viande est au-dessus du feu [5]. Pis encore, les graisses qui fondent font jaillir des flammes, qui noircissent la viande, lui donnant un goût âcre et un aspect sale...

... Alors que l'on sait bien que le feu chauffe dans toutes les directions, les rayonnements infrarouges étant insensibles (en première approximation) à la force de gravitation. Cela fut sans doute un progrès considérable que de comprendre que l'on pouvait mettre la viande devant le feu, et de ce fait, que l'on pouvait alors mettre un récipient (« lèchefrite ») sous la viande qui cuisait, afin de recueillir les jus et graisses expulsés lors de la contraction des tissus musculaires cuits. Cette récupération était-elle un perfectionnement « secondaire » ? Non, mille fois non : nous oublions trop souvent que nous sommes la première génération de toute l'histoire de l'humanité à ne jamais avoir souffert de la famine ! Nos ancêtres, sans l'appertisation, sans le froid, sans la connaissance des micro-organismes, sans l'acier inoxydable, devaient se battre contre la surproduction des fruits, en période de fructification, et la pénurie hivernale ; ils devaient préserver les moindres nutriments, de sorte que le rôtissage méritait des soins techniques particuliers.



Une autre façon de ne rien perdre des aliments cuits consiste à les traiter thermiquement, dans l'eau par exemple. C'est la « cuisson à l'anglaise » des légumes, et la famille technique des pot-au-feu, bouillons, ragouts, daubes... Nos ancêtres savaient creuser des fosses qu'ils tapissaient d'une peau de bête, emplissaient d'eau, et chauffaient à l'aide de pierres chauffées dans un foyer voisin. Au début du siècle, la pratique subsistait dans quelques régions du monde, mais on comprend qu'elle a été balayée par le « gaz à tous les étages » [6].

Toutefois, son importance historique est attestée par le fait que la très grande majorité des livres de cuisine en langue française (par exemple), depuis le *Viandier* de Guillaume Tirel, dit Taillevent, commencent par un chapitre sur le pot-au-feu, les bouillons, les consommés et potages. C'est seulement ensuite que, logiquement, les auteurs de ces livres donnent des recettes de sauces, ragouts et daubes, puisque le bouillon de viande préalablement obtenu peut alors servir de liquide de mouillement (les amateurs que nous sommes ignorent souvent que les cuisiniers professionnels savent que l'on ne mouille pas à l'eau, mais avec du bouillon, ou du vin, afin d'enrichir le goût... puisque tel est l'un des objectifs de la cuisine).

Bref, le pot-au-feu fut historiquement important... Au point que le grand Antoine-Laurent de Lavoisier l'a étudié ! Son article est d'une rare intelligence... qui ne doit pas nous étonner. Relisons-le [7].

Lavoisier, de la science et de la technologie

Le texte de Lavoisier commence par : « *La Société royale de médecine ayant été consultée, par le ministre de la marine, sur le régime qu'on doit faire observer aux malades dans les hôpitaux, elle s'est aperçue, dans les conférences nombreuses qui ont été tenues à cet effet, qu'on n'avait pas de connaissances assez précises sur la nature du bouillon qu'on donne aux malades, sur la proportion d'eau et de viande qu'on donne aux malades pour le composer, sur la quantité de matière gélatineuse ou extractive qu'il contient, sur les différences qu'apportent dans sa qualité les différentes espèces de viandes ; sur le degré de force que doit avoir le bouillon, suivant les différents états de maladie ou de convalescence ; enfin, sur les caractères au moyen desquels on peut connaître sa qualité.* »

C'est donc une commande de l'État à l'Académie des sciences, qui faisait office de bureau scientifique, technologique et technique. Cela étant, la tradition de donner des bouillons aux convalescents est intéressante et mérite une histoire séparée, puisque c'est ainsi que Justus von Liebig, plus tard, justifia d'abord les extraits de viande qu'il voulut commercialiser, en reprenant des idées d'Augustin Parmentier (dans un second temps, comprenant sans doute que l'énergie apportée ne pouvant être notable dans un cube





de bouillon, il cessa de prôner la qualité nutritive de ses extraits et mit en avant le goût).

Puis Lavoisier écrit : « *On ne peut s'empêcher d'être surpris, toutes les fois qu'on s'interroge soi-même sur les objets qui nous sont les plus familiers, sur les choses les plus triviales, de voir combien nos idées sont souvent vagues et incertaines, et combien, par conséquent, il est important de les fixer par des expériences et par des faits.* »

Ici, la phrase est intéressante en elle-même, mais aussi parce que, plus tard, Benjamin Thompson (1753-1814), anobli sous le nom de comte Rumford (il épousa d'ailleurs la veuve de Lavoisier), écrivit en 1798 : « *It is really astonishing how little attention is paid to events which happen frequently, however interesting they may be as objects of curious investigation, or however they may be connected with the comforts and enjoyments of life. Things near us, and which are familiar to us, are seldom objects of our meditations. How few persons are there who ever took the trouble to bestow a thought on the subject in question, though it is, in the highest degree, curious and interesting!* » Je m'étonne de ne pas avoir vu, après ces mots, de référence à notre grand chimiste français !

Revenons à nos bouillons. Lavoisier précise ensuite explicitement qu'il fait œuvre de technologie (l'application des sciences pour l'amélioration des techniques), et non de science : « *M. Geoffroy a communiqué à l'Académie des sciences, en 1730, un travail sur le même objet ; mais, comme son but était différent du mien, nous ne nous sommes rencontrés ni dans les moyens, ni dans les résultats. L'objet de ce chimiste était de connaître, par l'analyse chimique, la nature des différentes substances nourissantes, soit animales, soit végétales ; en conséquence, dans les expériences qu'il a faites sur les chairs des animaux, il les a successivement fait bouillir dans un grand nombre d'eaux différentes, qu'il renouvelait jusqu'à ce que la viande fût entièrement épuisée de toute matière extractive ; alors il faisait évaporer toute l'eau qui avait passé sur la viande, et il obtenait ainsi séparément toute la partie gélatineuse et extractive qu'elle contenait. Mon objet, au contraire, était d'acquies des connaissances purement pratiques et de déterminer, non ce que la viande contient de substances gélatineuse et extractive, mais ce qu'elle en peut communiquer par une ébullition lente et longtemps continuée, à une quantité donnée d'eau.* »

Un modèle du bouillon

Arrêtons ici la lecture pour nous consacrer à la compréhension de la formation de ces « *solutions aqueuses obtenues par traitements thermiques de tissus musculaires de Bos taurus* » (bouillon de bœuf).

Au départ, il y a l'eau et la viande, c'est-à-dire le tissu musculaire (30 à 40 % de la masse d'un animal [8]), ensemble de cellules dotées d'une structure et d'une fonction commune : fixé aux os par des tendons, le tissu musculaire squelettique intervient généralement dans les mouvements volontaires du corps et dans les mouvements

réflexes associés à l'équilibre statique et dynamique [9]. Le muscle strié squelettique est constitué de cellules allongées : les fibres musculaires, disposées parallèlement. Associées en faisceaux, ces fibres sont rendues solidaires par des enveloppes essentiellement protéiques.

Au premier ordre, les fibres sont composées d'eau (76 %) et de protéines (22 %), de lipides (1-13 %) et d'oses (1 %) [10-11]. Les protéines sont soit les protéines qui assurent la contraction (actines, myosines), soit celles du tissu – collagénique – qui gaine les fibres ou les regroupe en faisceaux, superfaisceaux, super-superfaisceaux. On peut hésiter à écrire « le collagène est la protéine qui forme les tissus conjonctifs », ou bien « les collagènes sont des protéines qui cimentent les tissus », non pas en ce qui concerne la seconde moitié de ces phrases, mais surtout parce que, comme pour d'autres protéines (actine, myosine, etc.) ou polysaccharides, les diverses molécules de collagène ne sont pas toutes identiques.

Le tissu collagénique (façon commode d'éviter la question précédente) est le tissu protéique le plus abondant chez l'animal, présent dans les os, les tendons, les muscles [12], et la masse molaire des collagènes (cette fois, on prend un parti) est voisine de 300 000 [13]. Dans les muscles (sa proportion est de seulement 2 % des protéines totales), le tissu collagénique forme un réseau de fibres qui permet au muscle de résister à des tensions qui pourraient endommager les tissus, mais son rôle le plus important est la transmission efficace de la force contractile.

La structure du collagène

Il ne s'agit pas, ici, de faire un cours sur la constitution chimique des collagènes, mais il n'est pas inutile de savoir, pour comprendre la question étudiée par Lavoisier, que les collagènes forment une grande famille de protéines, partageant quelques traits communs, mais montrant également des différences importantes. Les collagènes qui forment des structures fibrillaires sont les types biochimiques I, II, III, V et XI ; les collagènes de type I sont majoritaires dans le muscle. Tous les gènes codant les chaînes α des collagènes fibrillaires descendent d'un ancêtre commun, mais la correspondance nucléotide/acide aminé n'est pas simple, puisque tous les collagènes subissent des modifications après la traduction.

Au premier ordre, les collagènes des viandes sont des répétitions de la séquence suivante résidu de glycine/ résidu X/résidu Y, où X et Y sont souvent la proline et l'hydroxyproline. D'ailleurs, ce dernier acide aminé est utilisé comme marqueur du collagène dans les tissus conjonctifs, car il est trouvé presque exclusivement dans les collagènes, dont il représente environ 13 % du contenu en résidus d'acides aminés [14-15]. Des modifications post-translationnelles incluant l'oxydation de résidus de lysine et d'hydroxylysine en groupes aldéhyde, la glycosylation des résidus d'hydroxylysine en galactosyl- ou en glucosylgalactosyl-hydroxylysine, ou encore des glycosylations non enzymatiques [16] conduisent à la formation de produits glycosylés.

Comme les autres protéines, les collagènes ont une structure secondaire : leurs chaînes α se plient en hélices α droites, avec un pas d'environ 0,29 nm et une séparation angulaire de 108° [17], notamment en raison de la répulsion stérique des résidus de proline et des résidus d'hydroxyproline. Puis, selon le type de collagène et le tissu considéré, les hélices α (de masse molaire égale à 95 000 ou 120 000) peuvent être homo- ou hétéro-trimères. La formation de la triple hélice

mène à celle d'une longue tige, avec une structure raide mais flexible, de 1,5 nm de diamètre et plus de 300 nm de long, terminée aux deux extrémités par des domaines globulaires. Sous cette forme, nommée procollagène, la molécule est excrétée dans l'espace extracellulaire. La structure du collagène est stabilisée par des interactions polaires, hydrophobes et autres non covalentes et, à un niveau d'organisation supérieur, par des réticulations covalentes.

Retour au bouillon

Si le tissu musculaire est composé de nombreuses molécules, le génie de Lavoisier fut notamment de comprendre que le bouillon de viande est composé essentiellement d'eau et de protéines, mais, surtout, de caractériser les bouillons par leur densité (« pesanteur spécifique »). Lavoisier utilisait à cette fin un « pèse-liqueur », mais il l'utilisait d'une façon merveilleuse, qui montre combien la chimie a été en avance sur la physique.

Avant d'en venir à ce point particulier, il n'est pas inutile de rappeler que Jacobus Henricus van't Hoff dessinait, dès 1874, des conformations spatiales de cycles, précédant de beaucoup les physiciens dont on a fautiveusement dit qu'ils auraient montré l'existence des molécules (Jean Perrin, Albert Einstein) ! Lavoisier, lui, précéda Antoine-Marie Ampère dans la mise au point de la « méthode du zéro » (on rappelle qu'il s'agit de devenir capable de mesurer de petites variations de courant électrique, par exemple dans un signal très intense, en soustrayant à ce signal très grand un signal très grand, constant, de même ordre de grandeur que le premier).

Lavoisier écrit ainsi : « *Le pèse-liqueur dont je me sers est un cylindre creux formé d'une feuille d'argent mince, assez forte cependant pour ne pas se plier et se déformer quand on essuie l'instrument. Ce cylindre est lesté par le bas avec de l'étain fin, et il est surmonté, à son extrémité supérieure, par une tige de fil d'argent de $\frac{3}{4}$ de ligne environ de diamètre, à laquelle est adapté un petit godet destiné à recevoir des poids ; j'ai fait une marque sur la tige à l'endroit jusques auquel le pèse-liqueur doit être enfoncé. Lorsque cet instrument est construit et qu'il est lesté de manière à être un peu plus léger que le volume d'eau qu'il déplace, on le pèse à une balance très exacte, on le plonge dans de l'eau distillée, puis on ajoute, sur le petit bassin supérieur, le nombre de grains et de fractions de grain nécessaire pour le faire enfoncer jusqu'à la marque pratiquée sur la tige ; on fait la même opération avec la liqueur dont on veut déterminer la pesanteur spécifique, et par le rapport du poids total, tant du pèse-liqueur que des grains qui y ont été ajoutés, on conclut la pesanteur spécifique en millièmes. Le pèse-liqueur que j'emploie déplace un peu plus de 9 onces d'eau distillée. Je suis entré dans quelques détails sur cet instrument, parce qu'il peut être d'un usage commode dans un grand nombre d'opérations de pharmacie, et que, d'ailleurs, quoique je m'en serve habituellement, je n'en ai donné la description dans aucun autre mémoire. »*

Admirons ce beau morceau de « Matériels et méthodes », montrons-le en exemple aux étudiants (que nous n'oublions pas d'être : Michel Eugène Chevreul, alors centenaire, disait qu'il était le doyen des étudiants de France). Tout d'abord, il y a un calcul simple à faire pour montrer que les pèse-liqueurs et autres aéromètres ne sont précis que si le diamètre de la tige émergente est très petit : l'importance de la variation de hauteur du pèse-liqueur varie comme le carré du rayon. D'autre part, l'idée de la cupule supérieure, et des masses que l'on pèse, ramène la question des densités à des mesures de

masses, extrêmement précises. Surtout, nous avons ici la merveilleuse méthode du zéro, inventée par notre grand Lavoisier. Quel homme !

Évidemment, la mesure d'une densité n'éclaire pas la question de la composition, mais il fallut attendre bien longtemps pour que l'on puisse interpréter les faits établis par Lavoisier (il s'intéressait à la question de savoir si l'on extrait plus de « matière » de la viande en cuisant dans beaucoup d'eau qu'en cuisant dans peu d'eau). Il fallut l'idée de molécules, l'idée de polymère et nos données actuelles sur l'hydrolyse de la liaison pour comprendre enfin que les bouillons doivent être cuits longuement, afin de bien dissocier le tissu collagénique, et, aussi, d'hydrolyser le collagène en acides aminés, savoureux.

Le bouillon ? Des protéines et des acides aminés en solution, avec en plus quelques composés qui contribuent à la saveur, à l'odeur, aux sensations trigéminales (le piquant, le frais...), à la consistance. Plus la cuisson est longue, plus la consistance et la saveur s'enrichissent [18-19], mais le chimiste sait que le couvercle s'impose, parce qu'il évite alors l'entraînement à la vapeur d'eau des composés odorants !

Références

- [1] Je sais que c'est la règle, mais faut-il vraiment une référence scientifique ? À qui doit revenir la charge de la preuve ?
- [2] Warriss P.D., *Meat science - An introductory text*, 2nd ed., CABI Publishing, 2010.
- [3] Webb J., Domanski M., Fire and stone, *Science*, 2009, 325(5942), p. 820.
- [4] Wobber V., Hare B., Wrangham R., Great apes prefer cooked food, *Journal of Human Evolution*, 2008, 55, p. 340.
- [5] Bailey A.J., The role of collagen in the development of muscle and its relationship to eating quality, *Journal of Animal Science*, 1985, 60, p. 1580.
- [6] Luquin A., March R., Méthodes de cuisson pré et protohistoriques : le cas du bouilli, une approche expérimentale, *Le feu domestique et ses structures au Néolithique et aux âges des métaux*, Éditions Montagnac, Rennes, 2003.
- [7] de Lavoisier A.L., Mémoire sur le degré de force que doit avoir le bouillon, sur sa pesanteur spécifique et sur la quantité de matière gélatineuse solide qu'il contient, Expériences de novembre 1783, *Œuvres complètes, t. III*, p. 563.
- [8] Renou J.P., NMR studies in meat, *Annual reports on NMR spectroscopy*, 1995, 31, p. 313.
- [9] Campbell N., Anatomie et croissance des végétaux, *Biologie*, De Boeck-Wesmael, 1995.
- [10] Bertram H.C., Purslow P.P., Andersen H.J., Relationship between meat structure, water mobility and distribution: a low-field nuclear magnetic resonance study, *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50, p. 824.
- [11] Renou J.P., Foucat L., Bonny J.-M., Magnetic resonance imaging studies of water interactions in meat, *Food Chemistry*, 2003, 82, p. 35.
- [12] Von Hippel P.H., Gallop P.M., Seifter S., Cunningham R.S., An enzymatic examination of the structure of the collagen macromolecule, *JACS*, 1960, 82, p. 2774.
- [13] Miles C.A., Bailey A.J., Studies of the collagen-like peptide (Pro-Pro-Gly)₁₀ confirm that the shape and position of the type I collagen denaturation endotherm is governed by the rate of helix unfolding, *J. Mol. Biol.*, 2004, 337, p. 917.
- [14] Delmas P.D., Malaval L., The proteins of bone, *Pharmacology*, 1993, 107, p. 673.
- [15] Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P., *Food chemistry*, 3rd ed., Springer-Verlag Berlin-Heidelberg GmbH & Co, 2004.
- [16] Reiser K.M., Amigable M.A., Last J.A., Nonenzymatic glycation of type I collagen, *J. Biol. Chem.*, 1992, 267-234, p. 24207.
- [17] Ottani V., Martini D., Franchi M., Ruggeri A., Raspanti M., Hierarchical structures in fibrillar collagens, *Micron*, 2002, 33, p. 587.
- [18] Cazor A., *Identification des modifications chimiques et microstructurales de végétaux et de muscle de Villares gallinae lors d'un traitement thermique dans l'eau*, Thèse de doctorat, Université Paris 6, 2007.
- [19] This H., Méric R., Cazor A., Lavoisier and meat stock, *C. R. Acad. Sci. Chimie*, 2006, 9(11-12), p. 1511.



Hervé This

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

* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 1145, 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>

Les systèmes aqueux : des milieux pour la synthèse organique

Saad Moulay

- Résumé** La toxicité des produits chimiques demeure un handicap majeur de la synthèse organique et vu son volume important dans la réaction, l'utilisation d'un milieu solvant organique aggrave ce problème. Le système aqueux comme substitut au milieu organique apporte des résultats inattendus et impressionnants. Dans cet article, les résultats de quelques réactions et systèmes organiques conduits dans des milieux aqueux sont présentés, montrant que l'on peut abandonner le leitmotiv de la chimie de synthèse : « *les réactions organiques ne réussissent qu'en milieux organiques* ». La maîtrise de la synthèse organique dans l'eau ou dans des systèmes aqueux contribuera à donner au grand public une meilleure image de la chimie.
- Mots-clés** **Dispersions, synthèses organiques, eau, milieux aqueux.**
- Abstract** **Water-borne reactions for organic synthesis**
Though undeniably indispensable, organic synthesis has been unfortunately burdened with its toxicity facet. The use of an organic medium in this synthesis has made its toxic aspect acute and more fearful. Mostly, the public image towards chemistry has been awesome. Fortunately, this image is now being whitened as water is being thought as an organic medium surrogate, and comparative results are quite unexpected and even surprising. In this paper, a glance at some water-borne and on-water organic reactions is delineated, aiming at sweeping off and eradicating the general belief from minds: "*organic reactions work only or better in organic media*". Being acquainted with this new synthetic medium-related approach, one may dauntlessly and confidently present this chemistry to the public without any reservation.
- Keywords** **Dispersions, organic synthesis, water, aqueous media.**

Où en est la synthèse organique ?

À la fin du XX^e et à l'aube du XXI^e siècle, serait-il compréhensible et juste de prétendre que la synthèse organique a vraiment atteint son apogée ? Les exploits de la synthèse totale ou partielle des molécules naturelles de structures extrêmement complexes, telles que la vitamine B₁₂, les molécules CP (phomoidrides) et le taxol, pourraient nous faire croire que la synthèse organique tire vers sa fin. Ce sentiment n'est pas nouveau, le professeur Herbert C. Brown l'avait déjà soulevé lors de son allocution suite à l'attribution de son prix Nobel en 1979 [1] : « *In 1938, when I received my Ph.D. degree, I felt that organic chemistry was a relatively mature science, with essentially all of the important reactions and structures known. There appeared to be little new to be done except the working out of reaction mechanisms and the improvement of reaction products. I now recognize that I was wrong. I have seen major new reactions discovered. Numerous new reagents are available to us...* »

La prise de conscience d'un nécessaire respect de l'environnement impose un regard nouveau sur les conditions de la synthèse car dans la synthèse organique, le solvant demeure le composant prépondérant dans le procédé d'une réaction. Pendant longtemps, on a suivi le credo qui stipule : « *corpora non agunt nisi soluta* » (c'est-à-dire les substances n'interagissent que dans leurs états dissous), et « *like needs (dissolves) like* » (une substance n'est dissoute que par son semblable). Un exemple trivial est la réaction de substitution nucléophile bimoléculaire S_N2 qui est généralement favorisée dans les solvants polaires et aprotiques tels que le diméthylformamide (DMF), le sulfoxyde de diméthyle



(DMSO) et l'acétamide de diméthyle (DMAc), connus comme solvants modernes. Mais l'une des douze recommandations de Paul Anastas pour le développement de la « chimie verte » porte sur le remplacement des solvants. Les réactions sans solvants, les réactions dans l'état solide, les réactions

aqueuses par micro-ondes et ultrasons, les réactions des liquides ioniques et celles dans les fluides supercritiques tels que le CO₂ supercritique sont aussi conçues comme alternatives éco-amicales. Il y a plus de deux décennies, les chimistes commençaient à montrer l'aspect positif de l'eau comme substitut aux solvants conventionnels, non seulement pour la préservation de l'environnement, mais aussi pour l'efficacité de la réaction organique.

L'eau dans la synthèse organique moléculaire

Ronald Breslow, qui a effectué un travail de pionnier en utilisant l'eau comme milieu pour les réactions de Diels-Alder, a constaté que la cinétique de la réaction de cycloaddition du cyclopentadiène avec la méthyl vinyl cétone dans l'eau était multipliée par un facteur de 700 comparée à celle de la réaction dans l'isooctane [2].

La synthèse organique dans les milieux aqueux a permis de nouvelles approches mécanistiques. Ces innovations s'intègrent dans la nouvelle démarche pour une chimie plus respectueuse de l'environnement [3]. Parmi les mécanismes spécifiques des réactions dans l'eau, on cite : les effets hydrophobe, anti-hydrophobe et pro-hydrophobe, l'entassement hydrophobe (« hydrophobic packing ») et l'effet des sels dichotomiques. Par exemple, la grande vitesse des réactions péricycliques dans l'eau est expliquée par l'effet hydrophobe, qui résulte de la structure unique de l'eau. Breslow a remarqué que le chlorure de lithium (LiCl) et le chlorure de guanidium agissent dans une réaction de cycloaddition respectivement comme agents *pro*- et *anti*-hydrophobes (agents « salting-out » et « salting-in »). Tandis que le premier augmente le nombre de liaisons hydrogène et accélère la réaction, le second diminue ces liaisons et décélère cette réaction. La grande densité d'énergie cohésive de l'eau (550 cal/mol) exerce une pression externe très élevée (22 000 bars) sur les réactifs organiques, conduisant à diminuer l'énergie de l'état de transition. Cet effet provoque la stéréosélectivité dans certains cas, comme le montre l'exemple illustré figure 1. Dans cet exemple de réactions de Diels-Alder décrites ci-après, le cyclopentadiène et la méthyl vinyl cétone, le diène et le diénophile, respectivement, sont contraints d'occuper un volume restreint et ce, avec une position spatiale favorisant le minimum de contact avec les molécules d'eau. Comme illustré, le complexe activé conduisant au produit *endo* est plus compact que celui favorisant le produit *exo*. De plus, des interactions orbitale-orbitale secondaires sont plus favorables dans le complexe activé menant au produit *endo* que dans celui conduisant au produit *exo*.

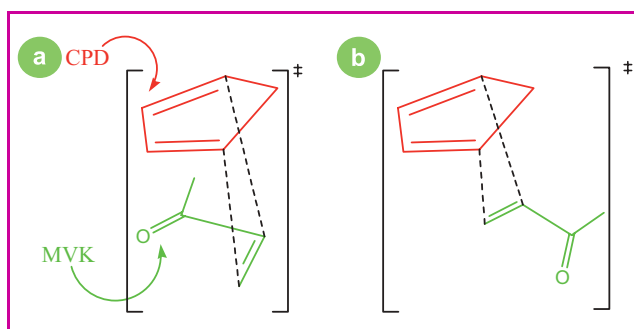


Figure 1 - Représentation du complexe activé conduisant a) au produit *endo*, b) au produit *exo*.
CPD : cyclopentadiène, MVK : méthyl vinyl cétone.

En outre, l'ajout de certains catalyseurs, le milieu micro-émulsionné et certaines conditions améliorent nettement les réactions en termes de vitesse, de rendement et de sélectivité. Par exemple, de nombreuses réactions organiques dans l'eau assistées par micro-ondes (MAOS, « microwave-assisted organic synthesis ») ont été élaborées [4].

Dans cet article, seuls quelques exemples de réactions organiques effectuées dans les milieux aqueux seront évoqués parmi une myriade de réactions décrites dans la littérature [5]. En 2005, Sharpless *et coll.* attribuèrent le terme « on-water » à ce type de réactions hétérogènes ou suspensions aqueuses [6] (figure 2). L'une des réactions péricycliques « on-water » de Sharpless *et coll.* est illustrée figure 3. Pour cette réaction, la cinétique et le rendement sont meilleurs dans l'eau que dans les solvants organiques (voir le tableau de la figure 3). Il est intéressant de noter qu'un solvant protique (MeOH) a donné de meilleurs résultats qu'un solvant aprotique (toluène, acétonitrile).



Figure 2 - Le protocole expérimental d'une réaction organique dans l'eau « on-water » [6].

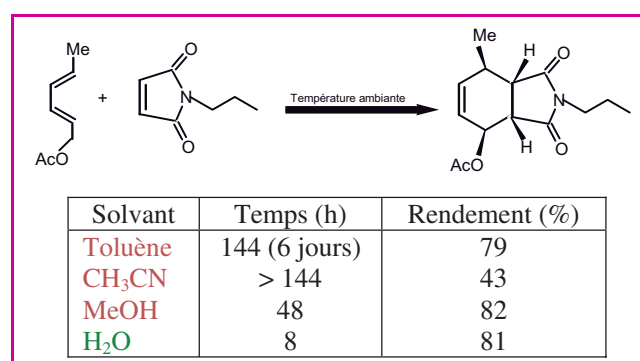
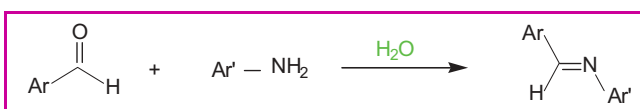


Figure 3 - Un exemple de réaction de cycloaddition entre le propyl maléimide et l'acétate de hexa-2,4-diène-1-ol. Le tableau donne les résultats expérimentaux de cette cycloaddition.

Quelques années avant les travaux de Sharpless, la stratégie « on-water » est appliquée pour préparer des bases de Schiff (imines *N*-substituées) [7] :



Ces bases sont classiquement synthétisées par condensation des aldéhydes aromatiques avec des amines aromatiques dans des solvants organiques et sous des conditions azéotropiques pour éliminer l'eau formée. Les particularités de ces réactions effectuées dans l'eau sont : l'absence de catalyseur acide, la récupération du produit par simple filtration, un rendement très élevé (> 80 %) et un temps de réaction plus court (≤ 3 h). À l'inverse, les mêmes

réactions effectuées dans le benzène ont donné de faibles rendements après plusieurs heures.

Les réactions de Diels-Alder dans l'eau ont été soigneusement étudiées et des explications quant à leurs résultats inattendus sont avancées [8]. Par exemple, les réactions des diénophiles tels que les naphtaquinones substituées, de la méthyl vinyl cétone et de la méthyl vinyl sulfone avec le cyclopentadiène ont eu lieu dans l'eau à des vitesses plus élevées que dans les solvants organiques ; avec les premiers diénophiles, les réactions sont de 1 180 à 12 780 fois plus rapides que dans le *n*-hexane [9]. L'effet hydrophobe et celui de la liaison hydrogène sont présumés responsables de ces résultats. De plus, et contrairement aux résultats trouvés dans le cas des solvants organiques, l'eau provoque des sélectivités *endo/exo* très élevées [10]. Par exemple, les sélectivités *endo/exo* dans le cas de la méthyl vinyl cétone sont de : 20 (eau), 10 (méthanol) et 7 (*n*-butanol). D'autre part, l'énergie d'activation de cette cycloaddition dans l'eau est supérieure à celle de la réaction dans le *n*-propanol de 10-15 kJ/mol.

Les réactions de Diels-Alder du cyclohexadiène-1,3 **1** et de deux de ses dérivés α -phellandrène **2** et α -terpène **3**, avec la *p*-benzoquinone illustrent les effets stérique et hydrophobe sur les rendements [11] (figure 4). Toujours est-il que les meilleurs rendements sont obtenus avec l'eau comme milieu : **1** (67 % dans H₂O, 15 % dans le toluène) ; **2** (27 %, 15 %) ; **3** (28 %, 3 %). L'ajout d'un catalyseur acide de Lewis permet d'améliorer le rendement et de réduire le temps de la réaction. En effet, en présence de Ti(IV), le rendement de la réaction de **1** avec la *p*-benzoquinone atteint 83 % après 20 heures de réaction [12]. L'effet de l'entassement hydrophobe (« hydrophobic packing ») du diène avec le diénophile, se manifestant dans l'état de transition, explique les bons rendements obtenus, particulièrement dans le cas de **1**. Toutefois, les faibles rendements observés dans le cas de **2** et **3** sont imputés aux interactions stériques imposées par les groupements méthyle et isopropyle, annihilant l'effet d'entassement. On a aussi observé les effets des sels, NaCl (agent « salting-out ») et chlorure de guanidium (agent « salting-in »), sur le déroulement de la réaction de **3** avec la *p*-benzoquinone ; pendant que le premier sel accélère la réaction, le second la retarde.

Sharpless a étendu le protocole « on-water » à la transposition de Claisen de la molécule de naphthyl éther (figure 5). Des rendements de 16 et 21 % sont obtenus en milieu toluène et DMF, respectivement, et ce après plus de 5 jours. Par contre, un rendement de 100 % est obtenu quand la réaction est conduite dans l'eau, et ce dans un temps relativement plus court que dans le cas des solvants organiques.

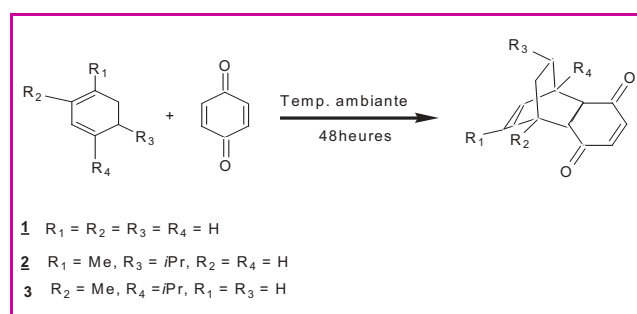


Figure 4 - Cycloaddition de cyclohexadiènes-1,3 avec la *p*-benzoquinone.

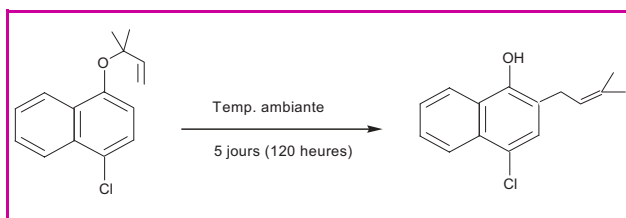


Figure 5 - Exemple de transposition de Claisen dans l'eau.

Il a été montré que l'on pouvait réaliser dans l'eau la synthèse de produits sensibles à l'action de l'eau, comme par exemple l'estérification où l'eau doit être éliminée pour que la réaction soit complète. Au cours de ces deux dernières décennies, de nouvelles approches rendent ces réactions possibles dans les milieux aqueux. En effet, par l'utilisation d'un catalyseur combiné acide de Brønsted/surfactant tel que l'acide dodécylbenzènesulfonique (DBSA), l'estérification dans l'eau comme représentée sur la figure 6, est réalisable [13]. Le DBSA, qui assure à la fois la catalyse acide et la chaîne organique, permet une organisation micellaire (gouttelettes d'émulsion) qui isole l'ester formé, comme illustré dans la figure 7. Le DBSA est également appliqué à l'éthérification et à la thioéthérification dans l'eau et les rendements sont excellents à 80 °C sous 24 h.



Figure 6 - Exemple d'estérification dans un milieu émulsionné.

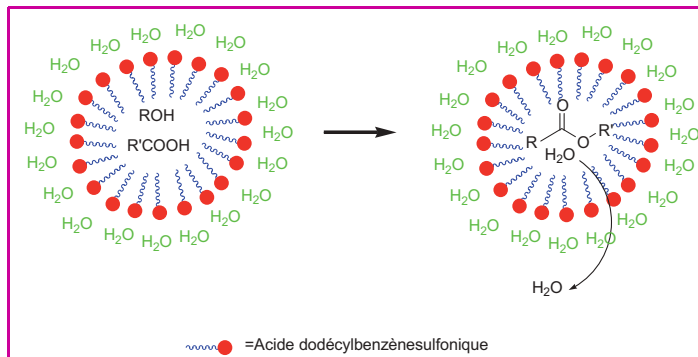


Figure 7 - L'estérification (alcool + acide carboxylique) dans l'eau en présence d'acide dodécylbenzènesulfonique (DBSA).

D'autres réactions de condensation ont été tentées avec succès dans l'eau. La condensation de Knoevenagel d'aldéhydes avec l'aryle nitroacétonitrile dans l'eau a donné les cyanonitroéthènes correspondants avec des rendements quantitatifs de 88-95 % (figure 8). Ce protocole de réaction est caractérisé par les faits suivants : 1) une procédure en une seule étape, 2) une diastéréosélectivité exclusive (seul l'isomère *E* est formé), 3) l'absence du catalyseur, et 4) les possibilités de réutilisation du milieu aqueux (au moins quatre fois, donnant des rendements appréciables) [14].

Une série de dérivés de l'acide cinnamique a aussi été préparée avec des rendements élevés (> 70 %) en un temps de réaction très court (< 8 min) par le biais de la condensation de Knoevenagel dans l'eau, activée par une irradiation micro-ondes [15] ; les réactions impliquent des

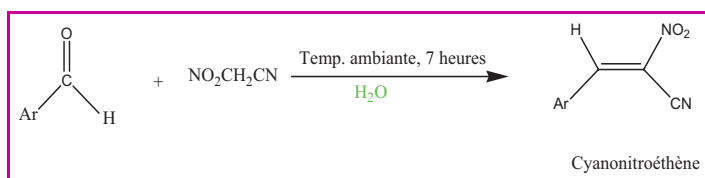


Figure 8 - Réaction de Knoevenagel-Diels-Alder dans l'eau.

aldéhydes ou cétones aromatiques et de l'acide malonique en présence du bromure de tétrabutylammonium (TBAB) et de K_2CO_3 (figure 9).

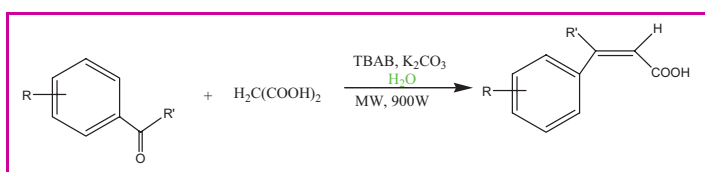


Figure 9 - Condensation de Knoevenagel dans l'eau moyennant une irradiation micro-ondes.

MW : micro-ondes, TBAB : bromure de tétrabutylammonium.

Dans le domaine des microémulsions [16], un travail élégant d'électrosynthèse de type H/E est effectué [17]. Dans ce travail figurent les cyclisations électrochimiques de 2-(3-bromopropyl)-2-cyclohexène-1-one et 4-(bromobutyl)-2-cyclohexène-1-one respectivement en 4-hydrindanone et 1-décalone, en présence de la vitamine B_{12} (figure 10). Il est intéressant de noter que la première cyclisation, étant interdite par les règles de Baldwin (le produit 5-endo-trig étant interdit par cette règle peut être obtenu mais en faible rendement) a eu lieu en donnant le produit correspondant avec un rendement de 62-70 % dans un milieu microémulsionné, alors que seulement 7 % de 4-hydrindanone est formé dans le DMF. La deuxième cyclisation dans la microémulsion conduit à un mélange *trans* et *cis*-1-décalone avec un rendement global de 90 % et une stéréosélectivité *trans/cis* de 93:7 ; cette stéréosélectivité n'est que de 3:1 dans le DMF.

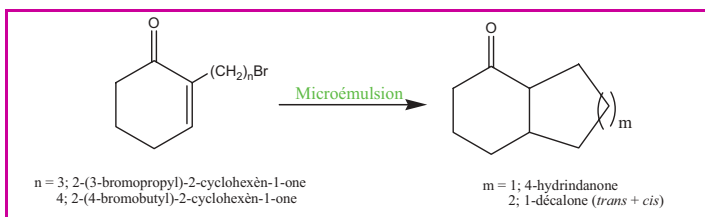


Figure 10 - Exemples d'électrosynthèse organique dans une microémulsion riche en eau (H/E).

L'impact du milieu microémulsionné H/E sur le résultat de la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire des nitrones aromatiques avec l'acrylonitrile (ACN) a été récemment étudié [18] (figure 11). L'ACN joue un double rôle : dipolarophile et composante huileuse de la formulation de la

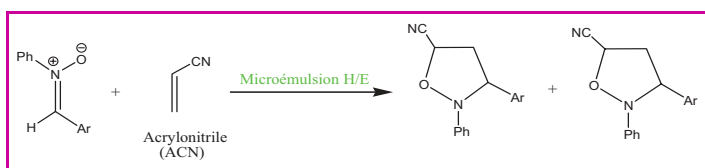


Figure 11 - Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire dans une microémulsion riche en eau (H/E).

microémulsion dodécylsulfate de sodium (SDS)/*n*-butanol/ACN/eau. Non seulement les rendements des isoxazolidines correspondants sont améliorés (80-100 %) par rapport aux réactions conventionnelles (~ 30-70 % dans le toluène), mais également leurs vitesses, en particulier lorsque les complexes triflates sont utilisés comme catalyseurs acides de Lewis.

La réaction de glyoxylate d'éthyle avec le *N*-méthyl indole est représentée dans la figure 12 [19]. La facette particulière de cette réaction dans l'eau est que la catalyse acide, Lewis ou Brønsted, n'est pas requise, alors que cette même réaction dans le dichlorométhane (DCM) n'a lieu qu'en présence d'un catalyseur acide.

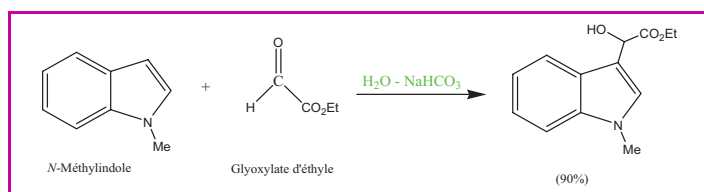


Figure 12 - Exemple de réaction de Friedel-Crafts en milieu aqueux.

La réaction de Hunsdiecker permet de préparer les bromures d'alkyle. Les conditions classiques de cette réaction incluent le brome et le CCl_4 comme réactif et solvant. Ces deux substances sont hautement toxiques et les rendements de réaction sont généralement faibles. L'application de la réaction de Hunsdiecker aux acides carboxyliques aromatiques α,β -insaturés en milieu aqueux produit les β -bromostyrènes correspondants avec de bons rendements (65-85 %) (figure 13) [20] dans des conditions de réaction plus douces (30 °C, temps réactionnel de 20 min). Bien que la réaction de Hunsdiecker dans les solvants organiques se produise selon un mécanisme radicalaire, la réaction dans l'eau est supposée se passer via un mécanisme ionique [21].

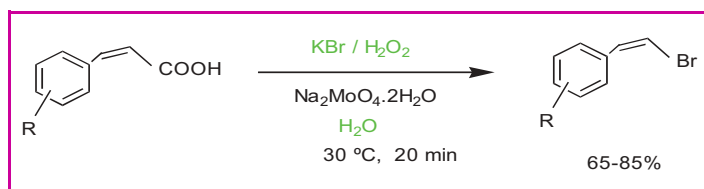


Figure 13 - Préparation de β -bromostyrènes par la réaction de Hunsdiecker dans l'eau.

Dès 2005, des travaux sur les réactions de Wittig dans l'eau ont été publiés [22]. Bergadhl *et coll.* ont présenté treize exemples dans lesquels l'eau assure des rendements élevés (jusqu'à 98 %), des vitesses de réaction plus élevées et une haute stéréosélectivité E/Z (jusqu'à 99:1) ; les aldéhydes expérimentés sont aromatiques et hétéroaromatiques (figure 14).

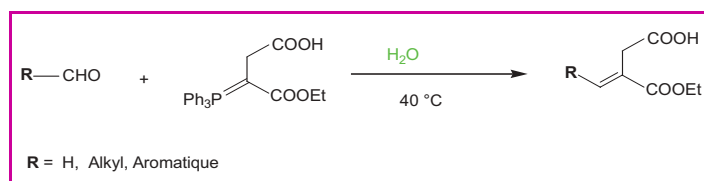


Figure 14 - Un autre exemple de la réaction de Wittig en milieu aqueux.

Le résultat de la réaction dépend de la nature chimique du groupement R de l'aldéhyde [23]. En effet, s'il s'agit de formaldéhyde (R = H), le rendement de la réaction atteint 81 % après un temps de réaction de seulement 2 h. Cependant, lorsque R est un alkyle, les rendements sont de l'ordre de 62-73 %, après un temps de réaction de 24 h. Les aldéhydes aromatiques présentent une certaine résistance aux conditions de la réaction avec des rendements de 34-80 %, mais après 2 à 5 jours. La principale caractéristique de ces réactions aqueuses est que la purification des produits par chromatographie sur colonne n'est pas du tout nécessaire, à la différence des réactions conduites dans le DMSO.

Les réactions d'un large éventail d'alcynes avec les azotures de sulfonyles dans l'eau donnent des sulfonamides avec des rendements élevés (72-99 %) après seulement une heure de réaction. À titre indicatif, la *figure 15* illustre la réaction de *t*-butylphénylacétylène avec l'azoture de méthylsulfonyle à température ambiante. Selon le milieu utilisé, le produit de cette réaction est obtenu dans les rendements suivants : 35 % (CHCl_3), 55 % (2:1 $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$) et 87 % (H_2O) [24].

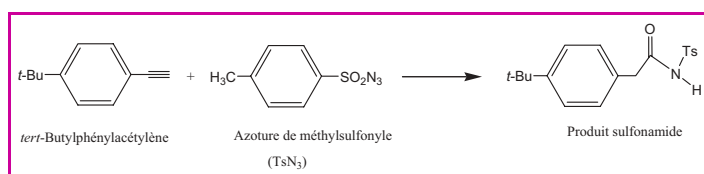


Figure 15 - Réaction de *t*-butylphénylacétylène avec l'azoture de méthylsulfonyle.

Les chimistes de synthèse n'ont pas tardé à appliquer, quand l'occasion se présentait, la stratégie « on-water » à la synthèse multi-étapes de certains produits naturels. Peu de temps après les travaux de Breslow, Grieco a entamé la synthèse totale de vernolepine (un sesquiterpène cytotoxique puissant), de *dl*-pyroangolensolide et de *dl*-*epi*-pyroangolensolide, en exploitant la réaction de Diels-Alder dans l'eau dans l'une des étapes de synthèse [25-26]. La synthèse totale de gambogin, une molécule biologiquement active, met également en jeu des réactions de Diels-Alder et de transposition de Claisen dans l'eau ; les réactions impliquées sont accélérées de manière spectaculaire [27].

La réaction de couplage de Suzuki-Miyaura dans l'eau est illustrée dans la *figure 16*. La réaction est catalysée par le palladium supporté sur poly(*N*-isopropylacrylamide-co-4-diphénylstyrylphosphine) PPS [28]. La spécificité du protocole de cette réaction est la récupération facile du polymère catalyseur et sa réutilisation sans perte de son

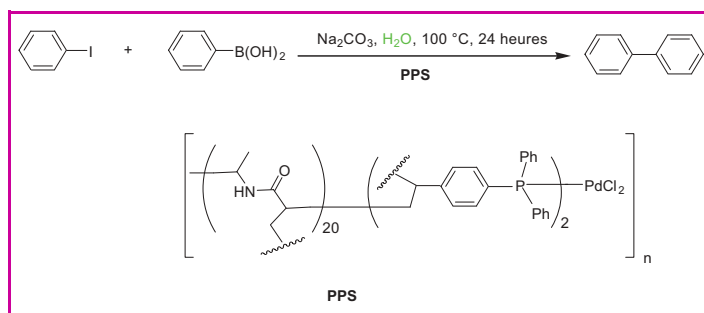


Figure 16 - Réaction de couplage de Suzuki-Miyaura dans l'eau.

activité catalytique. En effet, le rendement de la réaction était de 95 % pour une première utilisation du catalyseur et de 93 % pour sa dixième utilisation. Rappelons que cette réaction de couplage se fait habituellement dans le benzène en présence de Pd(PPh₃)₄ comme catalyseur homogène, et que l'homogénéité du système est impérative pour obtenir des rendements satisfaisants. L'élimination du catalyseur homogène de la réaction est difficile et dans certains cas (pour des fins pharmaceutiques, cosmétiques, etc.), cette élimination doit être rigoureuse pour éviter la contamination du produit final.

L'eau dans la réaction de polymérisation

Un important aspect de la synthèse organique est la réaction de polymérisation. Dès 1912, des brevets déposés par Bayer revendiquent l'utilisation des émulsions dans l'eau pour polymériser le butadiène et l'isoprène ; les copolymères butadiène-styrène et butadiène-acrylonitrile sont synthétisés industriellement dès 1938. Entre 1930 et 1950, les polymères vinyliques (à partir de l'acétate et du chlorure de vinyle) et acryliques sont produits par émulsion. En 2000, on considérait que 15 Mt de latex de polymère ont été mises sur le marché [29]. À l'échelle industrielle, la technique de polymérisation en masse (impliquant seulement le monomère et un amorceur soluble dans le monomère) des monomères vinyliques peuvent occasionner un vrai danger si les précautions ne sont pas prises (viscosité et exothermicité élevées). En revanche, les polymérisations en émulsion et en suspension (systèmes hétérogènes) sont caractérisées par une facilité de mélange et un bon transfert de chaleur. Par exemple, les résines échangeuses d'ions sont entièrement produites par la polymérisation en suspension et les élastomères synthétiques par la polymérisation en émulsion.

Dans le domaine de la polymérisation en émulsion, on peut produire des particules de taille très fine ou nanoparticules (polymérisations en miniémulsion et en microémulsion). Elles impliquent des gouttelettes huileuses de 50-500 nm et 10-100 nm, respectivement. À l'aide de la polymérisation en miniémulsion, les monomères extrêmement hydrophobes peuvent enfin se copolymériser. Par exemple, la copolymérisation en miniémulsion du macromonomère de l'huile végétale (« vegetable oil macromonomer », VOMM) à base d'huile de soja avec d'autres monomères organiques a été développée et fournit des résines destinées au revêtement à l'eau [30].

La polymérisation des monomères vinyliques en microémulsion riche en eau (H/E) est caractérisée par : 1) une monodispersité des nanoparticules, 2) une grande vitesse de polymérisation, 3) une conversion élevée, et 4) un très haut poids moléculaire du polymère obtenu (20 millions de daltons ou plus). Par exemple, le poids moléculaire du polystyrène (PS) obtenu par la polymérisation de styrène en microémulsion atteint 15×10^6 , alors que la polymérisation homogène radicalaire du même monomère donne généralement un polystyrène de masse molaire de l'ordre de 2×10^6 , c'est-à-dire 7,5 fois moindre.

De nouveaux concepts de polymérisation ont été récemment développés et appliqués à la suspension, l'émulsion et la miniémulsion. Il s'agit des « polymérisations radicalaires contrôlées » (CRP), qui sont des procédés pour produire des polymères ou copolymères par des techniques telles que la polymérisation radicalaire par transfert d'atome

(ATRP), la polymérisation par radical libre et stable (SFRP), la polymérisation radicalaire par addition-fragmentation et transfert de chaîne réversible (RAFT) [31].

Parmi les « polymères techniques », l'oxyde de polyphénylène (PPO) ou polyxylénol est synthétisé avec un rendement de 98 % par la polymérisation par couplage oxydant en milieu aqueux du 2,6-diméthylphénol (DMP) ou 2,6-xylénol, en utilisant le ferricyanure de potassium comme catalyseur [32]. Il est intéressant de comparer la synthèse dans l'eau avec la synthèse en milieu organique, illustrées dans la *figure 17*. Avec le milieu aqueux, le PPO est récupéré par une simple filtration après réaction ; le polymère se précipite aussitôt qu'il se forme et le milieu de la réaction peut être alors, à profit, recyclé pour le prochain batch.

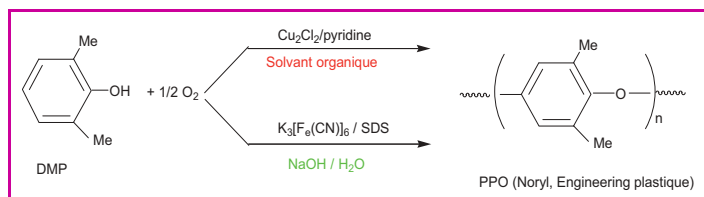


Figure 17 - Polymérisation oxydative de 2,6-diméthylphénol (DMP) dans l'eau et dans un milieu organique.

L'hydrogénation catalytique des polymères insaturés est une réaction importante car elle améliore les propriétés chimiques, physiques et mécaniques des élastomères polydiéniques, engendre une excellente résistance au vieillissement qui résulte de l'oxydation et de l'ozonolyse, et augmente la résistance aux huiles et aux fluides. Dans ce sens, le copolymère polybutadiène-1,4-*block*-poly(oxyde d'éthylène) (PB-*b*-PEO) a pu être hydrogéné dans l'eau en présence des complexes de rhodium hydrosolubles Rh/TPPTS (TPPTS : $P(C_6H_4-m-SO_3Na)_3$) dans des nanoréacteurs micellaires mixtes formés par le chlorure de dodécyltriméthylammonium [33] (*figure 18*). Une conversion de 100 % est atteinte dans les conditions suivantes : température de 100 °C, temps de 60 minutes et concentration de rhodium de 10 ppm.

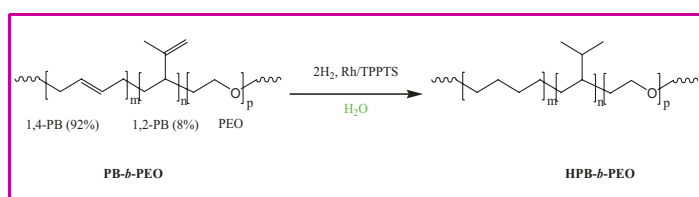


Figure 18 - Hydrogénation du PB-*b*-PEO dans l'eau.

La chlorométhylation du polystyrène est une importante modification car elle est le point de départ d'autres fonctionnalisations. La chlorométhylation des polymères styréniques se fait usuellement en milieux organiques et fait appel à des agents de chlorométhylation très cancérigènes tels que le chlorométhyl méthyl éther (CMME) et le *bis*-chlorométhyl éther (BCME). Cette transformation peut être effectuée par contre avec le système acide hydrochlorique concentré/solution de formaldéhyde/trichlorure de phosphore dans un milieu micellaire [34] (*figure 19*).

Les tensioactifs utilisés sont : le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), le bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB), le dodécylsulfonate de sodium (SDS) et le

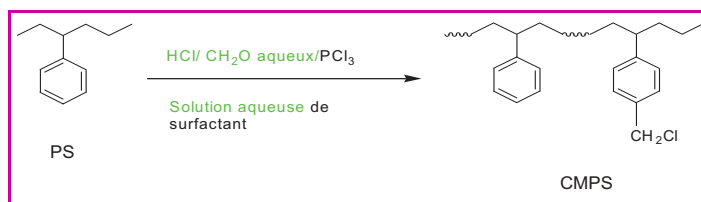


Figure 19 - Chlorométhylation du polystyrène par la catalyse micellaire aqueuse.

nonylphénol polyoxyéthylène éther (NP-10). Pour la catalyse micellaire de CTAB, le taux de chlorométhylation augmente avec la concentration de CTAB au-delà de sa concentration micellaire critique (CMC) et atteint un maximum de 32 % pour une concentration 10 CMC et dans les conditions suivantes : température de 65 °C et temps de 4 h. Un taux de chlorométhylation de 41 % est réalisé pour une durée de 8 h et une concentration de 10 CMC. Le taux de chlorométhylation augmente dans l'ordre suivant : CTAB (32 %) > SDS (18 %) > NP-10 (10 %).

La polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) est réalisée avec une quantité catalytique de Cp_2TiCl_2 (Cp : cyclopentadiényle) ajoutée à du MMA émulsionné dans l'eau par un surfactant (SDS ou CTAB). Avec SDS, des PMMA sont produits avec des rendements de 20 à 70 % et des masses moléculaires de 514 000 à 739 000 daltons. Le surfactant a un double rôle : agent émulsifiant et stabilisateur de $Cp_2Ti(OH)^+$ (l'espèce amorceuse réelle de la polymérisation). La polymérisation n'a lieu ni dans l'eau seule (sans le surfactant), ni en présence de CTAB ; il est clair que ce dernier, étant de nature cationique, ne peut pas stabiliser le cation $Cp_2Ti(OH)^+$ [35].

Conclusion

La chimie organique dans l'eau est l'un des grands enjeux de la chimie pour un développement durable. Les exemples évoqués ici sont encourageants mais encore embryonnaires pour la chimie moléculaire, ce qui n'est pas le cas de la chimie macromoléculaire dans l'eau, déjà largement industrialisée. Cependant, les résultats de la nouvelle approche « eau en synthèse organique » exigent du temps et des moyens. On peut en conclusion citer les mots d'Elias James Corey en 2003 [36] : « *How many challenging and worthy synthetic targets remain to be discovered? How many truly powerful and general synthetic strategies and synthetic reactions remain to be discovered? Is there a prospect for the development of entirely new ways of planning or executing synthesis? In my judgment the opportunities for new developments and discoveries are so vast that today's synthesis is best regarded as a youngster with a brilliant future.* »

Références

- [1] Brown H.C., From little acorns to tall oaks - From boranes through organoboranes, *Nobel Lecture*, 8 déc. 1979 (http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979/brown-lecture.html).
- [2] Breslow R., Rideout D.C., Hydrophobic acceleration of Diels-Alder reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, p. 7816.
- [3] Tundo P., Anastas P.T., Black D.St.C., Breen J., Collins T., Memoli S., Miyamoto J., Polyakoff M., Tumas W., Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, p. 1228.
- [4] Dallinger D., Kappe C.O., Microwave-assisted synthesis in water as solvent, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, p. 2563.

- [5] Lindström U.M., *Organic reactions in water: principles, strategies and applications*, Blackwell Publishing, Oxford, **2007**.
- [6] Narayan S., Muldoon J., Finn M.G., Fokin V.V., Kolb H.C., Sharpless K.B., "On-water": unique reactivity of organic compounds in aqueous suspension, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 3275.
- [7] Tanaka K., Shiraishi R., Clean and efficient condensation reactions of aldehydes and amines in a water suspension medium, *Green Chem.*, **2000**, *2*, p. 272.
- [8] Otto S., Engberts J.B.F.N., Diels-Alder reactions in water, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, p. 1365.
- [9] Engberts J.B.F.N., Diels-Alder reactions in water: enforced hydrophobic interactions and hydrogen bonding, *Pure Appl. Chem.*, **1995**, *67*, p. 823.
- [10] Jenner G., Effects of water on chemo-and-endo-selectivity in high pressure Diels-Alder furan reactions: hydrophobic or polar effect, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, p. 1189.
- [11] Sunakawa T., Kuroda C., Substrate dependence in aqueous Diels-Alder reactions of cyclohexadiene derivatives with 1,4-benzoquinone, *Molecules*, **2005**, *12*, p. 1674.
- [12] Litz K.E., Aqueous Ti(IV)-catalyzed Diels-Alder reaction, *Molecules*, **2007**, *10*, p. 244.
- [13] Manabe K., Iimura S., Sun X.-M., Kobayashi S., Dehydration reactions in water. Brønsted acid-surfactant-combined catalyst for ester, thioether, and dithioacetal formation in water, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 11971.
- [14] Amantini D., Fringuelli F., Piermatti O., Pizzo F., Vaccaro L., Water, a clean, inexpensive and re-usable reaction medium. One-pot synthesis of *E*-2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes, *Green Chem.*, **2001**, *3*, p. 229.
- [15] Gupta M., Wakhloo B.P., Tetrabutylammonium bromide mediated Knoevenagel condensation in water: synthesis of cinnamic acids, *Arkivoc*, **2007**, *1*, p. 94.
- [16] Holmberg K., Organic reactions in microemulsions, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, p. 731.
- [17] Rusling J.M., Green synthesis via electrolysis in microemulsions, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, *73*, p. 1895.
- [18] Hamza K., Touati A., Ait Yahia A., Moulay S., Baltas M., Study of the reactivity of aromatic nitrones towards acrylonitrile in microemulsions, *Asian J. Chem.*, **2010**, *22*, p. 1231.
- [19] Zhuang W., Jørgensen K.A., Friedel-Crafts reactions in water of carbonyl compounds with heteroaromatic compounds, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2002**, p. 1336.
- [20] Sinha J., Layek S., Mandal G.C., Bhattacharjee H., A green Hunsdiecker reaction: synthesis of β -bromostyrenes from the reaction of α,β -unsaturated aromatic carboxylic acids with KBr and H_2O_2 catalyzed by $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ in aqueous media, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2001**, p. 1916.
- [21] Naskar D., Chowdhury S., Roy S., Is metal necessary in the Hunsdiecker-Borodin reaction?, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, p. 699.
- [22] Dambacher J., Zhao W., El-Batta A., Anness R., Jiang C., Bergadhi M., Water is an efficient medium for Wittig reactions employing stabilized ylides and aldehydes, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, p. 4473.
- [23] Nishiyama T., Miyazawa M., A useful synthesis of alkylidenesuccinic acids by Wittig reaction in aqueous media, *J. Oleo. Sci.*, **2006**, *55*, p. 151.
- [24] Cho S.H., Chang S., Rate-accelerated non conventional amide synthesis in water: a practical catalytic aldol-surrogate reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 1897.
- [25] Yoshida K., Grieco P.A., Aqueous intermolecular Diels-Alder chemistry: vernolepin revisited, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, p. 5257.
- [26] Drewes S.E., Grieco P.A., Huffman J.C., A short synthesis of *d*-*epi*-pyroangolensolide and *d*-*l*-pyroangolensolide: confirmation of the structures of pyroangolensolide and calodendrolide, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, p. 1309.
- [27] Nicolaou K.C., Xu H., Wartmann M., Biomimetic total synthesis of gambogin and rate acceleration of pericyclic reactions in aqueous media, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 756.
- [28] Yamada Y.M.A., Takeda K., Takahashi H., Ikegami S., Highly active catalyst for the heterogeneous Suzuki-Miyaura reaction: assembled complex of palladium and non-cross-linked amphiphilic polymer, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, p. 7733.
- [29] *Les latex synthétiques: Élaboration-Propriétés-Applications*, J.-C. Daniel, C. Pichot (eds), Tec & Doc., Lavoisier, **2006**.
- [30] Quintero C., Mendon S.K., Smith O.W., Thames S.F., Miniemulsion, polymerization of vegetable oil macromonomers, *Prog. Org. Coatings*, **2006**, *57*, p. 195.
- [31] Russum J.P., Jones C.W., Schork F.J., Continuous living polymerization in miniemulsion using reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) in a tubular reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, p. 2484.
- [32] Saito K., Tago T., Masuyama T., Nishide H., Oxidative polymerization of 2,6-dimethylphenol to form poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 730.
- [33] Kotzabasakis V., Georgopoulou E., Pitsikalis M., Hadjichristidis N., Papadogianakis G., Catalytic conversions in aqueous media: a novel and efficient hydrogenation of polybutadiene-1,4-*block*-poly(ethylene oxide) catalyzed by Rh/TPPTS complexes in mixed micellar nanoreactors, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2005**, *231*, p. 93.
- [34] Gao B., Liu Q., Jiang L., Studies on performing chloromethylation reaction for polystyrene by micellar catalysis in aqueous surfactant solutions, *Chem. Eng. Proc.*, **2008**, *47*, p. 852.
- [35] Bhattacharjee M., Patra B.N., $[Cp_2TiCl_2]$ catalyzed polymerization in water: polymerization of methylmethacrylate to a high molecular weight polymer, *Polymer*, **2004**, *45*, p. 3111.
- [36] Nicolaou K.C., Synder S.A., The essence of total synthesis, *PNAS*, **2004**, *101*, p. 11929.



Saad Moulay

est professeur à l'Université Saâd Dahlab de Blida (Algérie)*.

* Laboratoire de Chimie-Physique moléculaire et macromoléculaire, Département de Chimie industrielle, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Saâd Dahlab de Blida, BP 270, Route de Soumâa, 09000 Blida (Algérie).
Courriel : saadmoulay@univ-blida.dz



Le CNRS | Annuaire | Mots-Clefs CNRS | Autres sites

CNRS Formation Entreprises

Le 7 février 2011 à GIF SUR YVETTE (91) **Le nouvel étiquetage des produits chimiques dangereux**

du 8 au 11 mars 2011 à PARIS (75) **Outils de caractérisation de particules colloïdales en suspension**

du 14 au 18 mars 2011 à TOULOUSE (31) **Introduction aux techniques de résonance magnétique nucléaire à une et à deux dimensions**

Le 22 mars 2011 à PARIS (75) **Le mouillage**

Le 23 mars 2011 à PARIS CEDEX 05 (75) **Colloïdes et nanoparticules**

Le 25 mars 2011 à PARIS (75) **Adhésion d'objets mous**

du 31 mars au 1 avril 2011 à GIF SUR YVETTE (91) **Le risque chimique : connaissance et prévention niveau I**

du 4 au 8 avril 2011 à CHATENAY MALABRY (92) **Fabrication, caractérisation et utilisation des liposomes et des nanoparticules lipidiques**

Centre de ressources en formation

Un problème de formation particulier ?

N'hésitez pas à nous consulter :

- par mail à ressources@cf.cnrs-gif.fr

- par téléphone au 01.69.82.44.96

Catalogue, programmes et inscriptions : CNRS Formation Entreprises Avenue de la Terrasse Bât. 31 91198 Gif-sur-Yvette Cedex
Tél. : 01 69 82 44 55 - Fax : 01 69 82 44 89 <http://cnrsformation.cnrs-gif.fr>

La diffraction des rayons X

Principes et applications d'une méthode de caractérisation des arrangements atomiques dans les solides cristallisés

Christophe Aronica

Résumé La diffraction des rayons X sur monocristaux est une technique puissante d'analyse des solides cristallisés. Cet article, qui présente quelques éléments théoriques pour mieux appréhender les phénomènes mis en jeu, vise surtout à présenter cette technique expérimentale comme quelque chose d'accessible pour des étudiants ou chercheurs non spécialistes.

Mots-clés Diffraction, rayons X, structure, cristal.

Abstract **X-ray diffraction: principles and applications to characterize atomic distributions in crystallized solids**
X-ray measurement is a very powerful analytic method for crystallized compounds. This article main goal is to expose some theoretical tools in order to understand phenomena involved and how this experimental technique is easy to use for student or non specialized researchers.

Keywords Diffraction, X-ray, structure, crystal.

L'une des questions fréquemment posée par les collégiens est : « Est-il possible de voir les molécules chimiques ? » C'est finalement une question récurrente chez les chercheurs qui souhaitent caractériser au mieux une molécule, un complexe ou un matériau nouveau. Il est bien entendu impossible d'utiliser un microscope, si puissant soit-il. Par contre, on peut utiliser les propriétés physiques des solides cristallisés en appliquant la diffraction. Cette méthode permet de remonter à la structure moléculaire si souvent convoitée. Le but de cet article est de présenter les grandes lignes d'une résolution de structure cristalline ; l'idée étant que chaque chimiste, physicien ou biologiste puisse savoir quelles informations pourront lui être apportées en utilisant cette technique.

Découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques se situent dans une gamme spectrale dont les longueurs d'ondes sont de l'ordre de l'angström (Å). En 1912, Max von Laue mit en évidence que la similitude des longueurs d'ondes des rayons X et des distances interatomiques supposées jouait le même rôle que la lumière vis-à-vis des réseaux optiques et devait donner lieu à un phénomène de diffraction basé sur les mêmes lois que les interférences. En effet, un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions de l'espace. Les distances interatomiques étant de l'ordre de l'angström, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X, un cristal constitue un réseau tridimensionnel qui peut diffracter les rayons X. C'est ainsi qu'en 1913, William Henry et William Lawrence Bragg (père et fils) ont pu déterminer la structure cristalline du chlorure de sodium, et de nombreuses autres structures de sels métalliques suivirent.

Interaction des rayons X avec la matière

Production des rayons X pour la diffraction

La production des rayons X se fait suivant le même processus que pour l'imagerie médicale. Des électrons arrachés à un filament de tungstène chauffé électriquement sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (50 kV) pour bombarder une anticathode (ou anode) qui peut être de nature différente suivant les applications visées (figure 1).

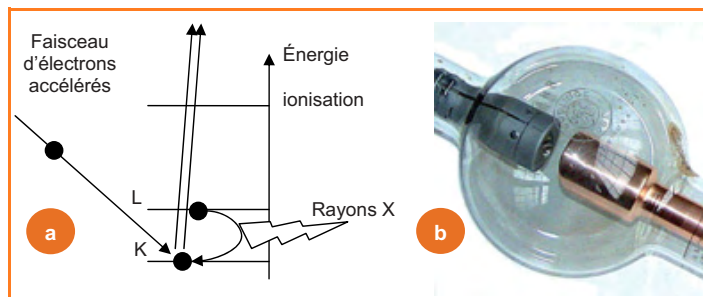


Figure 1 - (a) Phénomènes mis en jeu lors de la production des rayons X dans un tube (b).

Les deux métaux les plus communément utilisés en diffraction des rayons X sont le cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) et le molybdène ($\lambda = 0,709 \text{ \AA}$). Pour avoir une diffraction optimale, il faut utiliser une longueur d'onde ayant le même ordre de grandeur que la taille du réseau (ici l'espace interatomique). Aussi, compte tenu de leur longueur d'onde respective, les sources à base de molybdène sont particulièrement adaptées à la résolution de structures sur monocristal de petites molécules, alors que dans le cas des macromolécules (type

protéine), c'est le cuivre qui est utilisé car il permet une meilleure séparation des tâches de diffraction.

Une autre source de rayonnement X est le synchrotron. En effet, toute particule chargée et accélérée (en mouvement circulaire comme c'est le cas dans un synchrotron) émet un rayonnement électromagnétique continu (le rayonnement synchrotron) qui couvre une large gamme de fréquences, allant de l'ultraviolet lointain au rayon X, avec à chaque fois une intensité dépassant largement celle des autres sources. L'usage d'un tel instrument est réservé aux cas les plus difficiles nécessitant soit une très bonne résolution pour mettre en évidence des détails très fins, soit pour caractériser des cristaux aux dimensions très faibles (de l'ordre du micromètre).

Diffraction des rayons X

Réseau cristallin et réseau réciproque

Un solide cristallisé peut être vu comme un réseau infini se propageant dans les trois directions de l'espace. Ce réseau peut donc être défini par ce qui est appelé une maille en cristallographie, c'est-à-dire l'association d'un trièdre de vecteurs et de nœuds qui définissent la position des motifs chimiques se répétant dans l'espace. Ainsi, une maille élémentaire d'un cristal est déterminée par un trièdre formé par trois vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} faisant entre eux les angles α , β et γ (figure 2a).

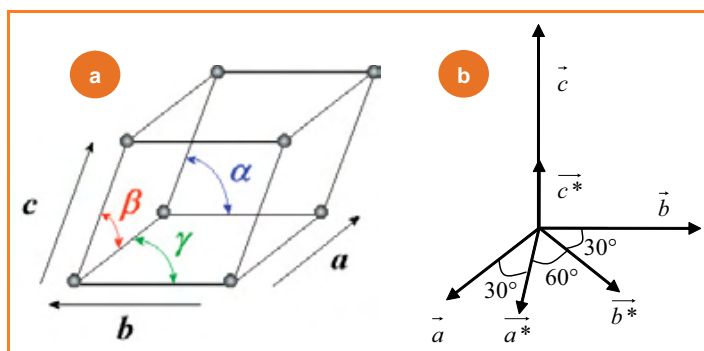


Figure 2 - (a) Maille cristalline (a , b , c , α , β , γ), (b) réseau direct associé \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} et réseau réciproque \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* dans le cas d'un système hexagonal ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$).

Le pavage des nœuds dans l'espace est représenté par les vecteurs « rangées » définis par $\vec{n} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ (u , v et w étant des entiers). À ce réseau direct correspond un réseau réciproque : les vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* tels que $\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1$, $\vec{b} \cdot \vec{a}^* = 0$, $\vec{c} \cdot \vec{a}^* = 0$, $\vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0$, $\vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1$, $\vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0$, $\vec{a} \cdot \vec{c}^* = 0$, $\vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0$, $\vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$. De la même manière, les vecteurs « rangées » du réseau réciproque sont $\vec{n}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ (h , k et l étant des entiers, appelés indices de Miller). En conséquence, un vecteur « rangée » du réseau réciproque est normal à un plan réticulaire (c'est-à-dire un plan passant par plusieurs nœuds) du réseau direct. Ce sont ces plans réticulaires que nous allons ensuite considérer dans le phénomène de diffraction.

Les différents vecteurs des deux réseaux sont représentés figure 2b pour le cas particulier d'un système hexagonal. On peut vérifier par exemple que le vecteur \vec{a}^* est perpendiculaire au plan réticulaire (\vec{b} , \vec{c}).

Loi de Bragg

La figure 3 représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres des éléments (atomes ou molécules),

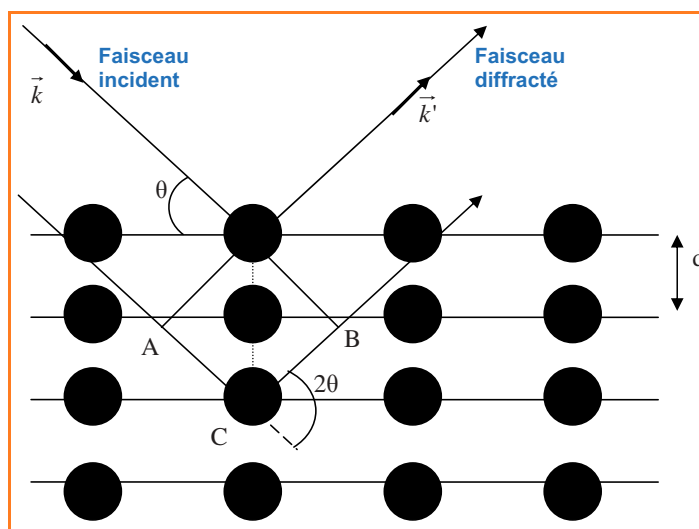


Figure 3 - Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés de la distance d .

espacés d'une distance d . La répétition périodique tridimensionnelle de ces éléments appelés nœuds y est symbolisée par les disques noirs. L'angle de Bragg, θ , détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur les plans réticulaires. Notons que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2d \sin\theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier p de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = p\lambda \quad (1)$$

Conditions de Laue

Dans le cas général, on détermine un rayon incident arrivant sur un nœud par son vecteur d'onde \vec{k} (de norme $1/\lambda$). Le rayon diffusé par ce nœud dans la direction d'observation (vecteur unitaire \vec{u}) a un vecteur d'onde $\vec{k}' = \|\vec{k}\|\vec{u}$. Comme l'interaction entre un photon X et la particule du nœud est élastique, les photons diffusés sont de même énergie que les photons incidents et les vecteurs d'onde \vec{k} et \vec{k}' ont la même norme. Le vecteur de diffusion est défini par $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$. La différence de chemin optique entre deux rayons X émergents après diffusion sur deux nœuds différents localisés en \vec{r}_1 et \vec{r}_2 est égale à $\vec{K} \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$. En remarquant que tous les vecteurs qui ont des nœuds aux deux extrémités \vec{r}_1 et \vec{r}_2 constituent justement l'ensemble des vecteurs \vec{n} du réseau direct, on traduit la condition d'interférences constructives en écrivant que le produit scalaire $\vec{K} \cdot \vec{n}$ est un entier.

Autrement dit, il faut que \vec{K} soit un vecteur \vec{n}^* du réseau réciproque : $\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$. C'est ce qu'expriment les conditions de diffraction de Laue :

$$\begin{aligned} \vec{K} \cdot \vec{a} &= h \\ \vec{K} \cdot \vec{b} &= k \\ \vec{K} \cdot \vec{c} &= l \end{aligned} \quad (2)$$

Expérimentalement, la position des pics de diffraction observés nous permet de déterminer les vecteurs du réseau réciproque, et donc de décrire la maille cristalline.

Analyse des taches de diffraction

L'intensité du signal lumineux diffracté est importante à analyser. En effet, cette intensité est le carré d'une fonction

complexe appelée facteur de structure, dont la valeur est directement liée aux coordonnées et à la nature atomique de tous les atomes présents dans la maille.

Les taches de diffraction contiennent donc à chaque fois plusieurs informations. Tout d'abord, leurs positions permettent de remonter aux paramètres de maille (a , b , c , α , β , γ), et ainsi à la symétrie générale du problème. Il sera donc possible de définir quels sont les éléments de symétrie présents dans la maille tels que les miroirs, un centre d'inversion, un plan de glissement... L'association de ces éléments de symétrie entre eux s'appelle le groupe d'espace ; il en existe 230 au total. Dans un second temps, les intensités sont corrélées à la nature des atomes et permettent donc de caractériser le motif constitutif du réseau cristallin.

Détermination structurale

Nature de l'échantillon

Les outils théoriques de description d'un cristal et de ses interactions avec les rayons X ayant été mis en place, nous allons maintenant montrer en détail la mise en œuvre expérimentale pour la résolution de structures. Selon la nature de l'échantillon à analyser, on parle soit de monocristal (dimension de l'ordre de 0,1 mm), soit de poudre cristalline (ensemble de cristaux microscopiques). L'exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X produit une image constituée de taches de diffraction bien définies (*figure 4a*). Les nombreuses orientations des petits cristaux d'une poudre produisent un très grand nombre de taches groupées en cercles concentriques autour du point $\theta = 0$, du fait de la symétrie de révolution autour de la direction du faisceau incident (*figure 4b*).

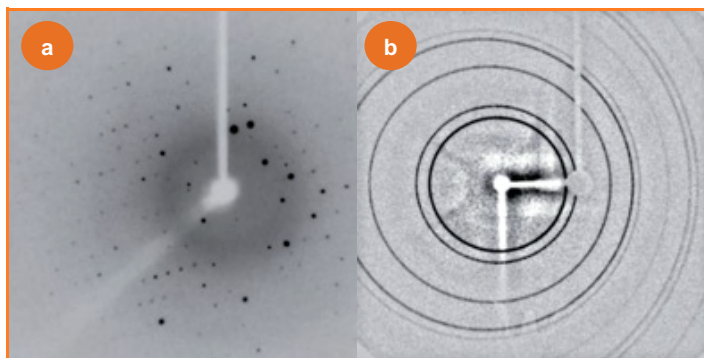


Figure 4 - Images obtenues lors de l'exposition (a) d'un monocristal et (b) d'une poudre cristalline à un faisceau de rayons X.

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre sont actuellement très répandues dans les laboratoires de recherche et de caractérisation. En effet, une simple mesure permet d'effectuer une reconnaissance de phase. C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (« powder diffraction file ») de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600 000 diagrammes de référence. On peut ainsi rapidement vérifier un résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés...) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé. Cette technique permet donc d'avoir la carte d'identité du produit par comparaison avec une base de

données. La diffraction des rayons X sur monocristaux permet quant à elle d'aller plus loin dans la caractérisation des solides cristallisés.

Les monocristaux

Un monocristal est composé d'un seul arrangement périodique du même motif, tandis que les cristaux usuels sont constitués d'un amoncellement irrégulier de nombreux monocristaux.

Les cristaux étant des systèmes anisotropes compte tenu de leurs paramètres de maille différents (hormis dans le cas du cubique qui est isotrope), ils ont une direction privilégiée pour la propagation de la lumière : c'est ce qui provoque le phénomène de biréfringence. Par exemple, la *figure 5* montre que la lumière polarisée est déviée à la traversée d'un monocristal.

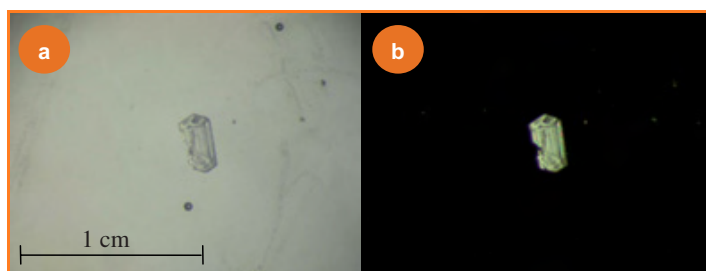


Figure 5 - Monocristal vue en transmission sous lumière normale (a) et polarisée (b).

Nous nous servons du phénomène de biréfringence pour faire une première sélection parmi les cristaux synthésés et déterminer visuellement les monocristaux les plus adaptés à la mesure.

La technique

Le cristal sélectionné est monté sur le diffractomètre, soit à l'aide d'un lasso (*figure 6a*), soit à l'aide de pâte à modeler pour les plus gros monocristaux (de l'ordre du cm) (*figure 6b*). L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les trois dimensions et ainsi de faire varier l'angle θ . Si le cristal est sensible à l'air, on l'insère dans un tube capillaire rempli de sa solution mère afin d'éviter tout contact avec l'oxygène et l'humidité de l'air. On peut également envoyer un flux d'azote liquide grâce à une canne de réfrigération pour travailler à la fois à basse température et sous atmosphère inerte (*figures 6b et 7*).

La résolution de structure

Les taches de diffraction observées correspondent à l'ensemble des directions des vecteurs \vec{k} satisfaisant les conditions de Laue (voir précédemment). Dans l'espace du réseau réciproque, on définit une sphère de rayon $1/\lambda$ centrée sur le cristal, appelée sphère d'Ewald. Selon la direction de diffraction par rapport au réseau du cristal, la sphère d'Ewald intercepte différents nœuds du réseau réciproque. À chaque coïncidence, le vecteur de diffusion \vec{K} est égal à un vecteur $n\vec{s}$ du réseau réciproque et il se forme alors une tache de diffraction dans la direction correspondante (*figure 8*).

Le traitement numérique des positions observées des taches de diffraction et de leurs intensités permet de remonter

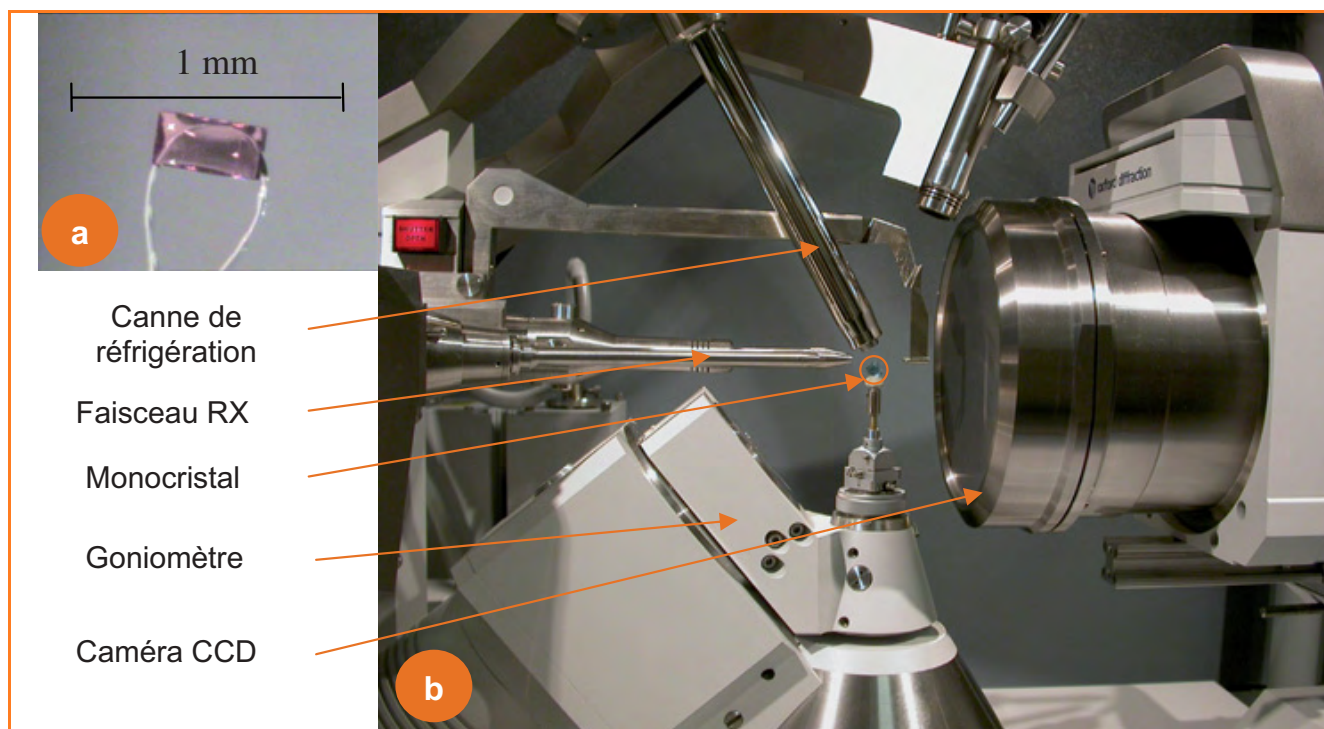


Figure 6 - Monocrystal monté sur un lasso (a) ou sur de la pâte à modeler (b) sur le diffractomètre.

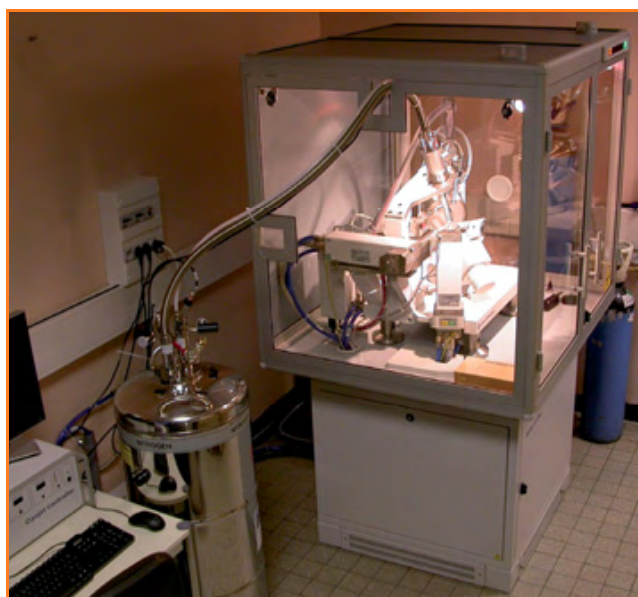


Figure 7 - Vue d'ensemble du dispositif.

à la structure complète de la molécule. Il faut donc enregistrer un grand nombre de taches pour couvrir au maximum l'ensemble des directions de diffraction.

La distribution des taches de diffraction permet de caractériser les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), et donc de déterminer la nature du système cristallin ainsi que le groupe d'espace. De l'intensité des différentes taches lumineuses, on déduit le module du facteur de structure, ce qui permet de remonter à la structure du motif de diffraction. Toutefois, l'information liée à la phase du nombre complexe est inaccessible en pratique, c'est ce que l'on appelle le problème des phases. La résolution n'est donc possible que parce que le système est surdimensionné, c'est-à-dire qu'il y a plus d'équations (qui sont ici les intensités diffractées) que

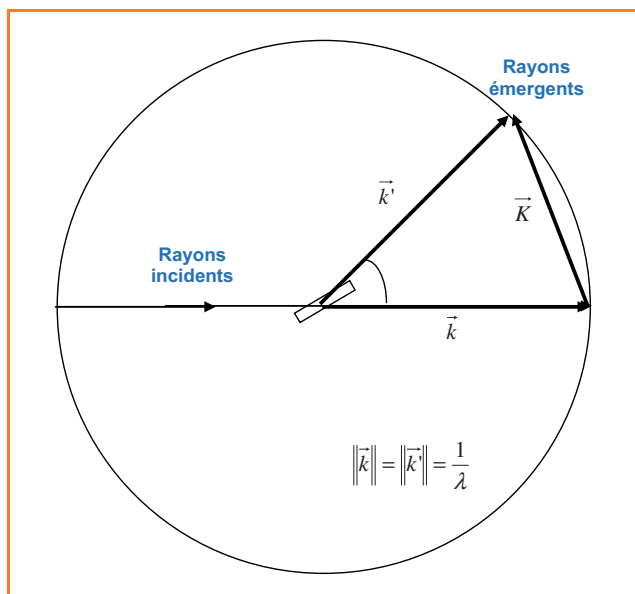


Figure 8 - Sphère d'Ewald et vecteur de diffusion \vec{K} .

d'inconnues (les coordonnées de chaque atome dans la maille et leur nature). Dans le cas de petites molécules, la quantité d'informations mesurées (intensité et position des taches) est suffisante pour s'affranchir de ce problème via des calculs directs ou la méthode de Patterson. Ces modes de traitements permettent d'associer aux figures de diffraction observées des cartes de répartition des densités électroniques qui reflètent la topologie structurale sans qu'apparaissent les liaisons chimiques. L'association de cette topologie à la nature et la position des atomes présents dans la maille se fait grâce à des logiciels de représentation graphique.

L'exemple présenté *figure 9* montre comment on peut ainsi dessiner en trois dimensions la structure d'une molécule constituant un motif cristallin.

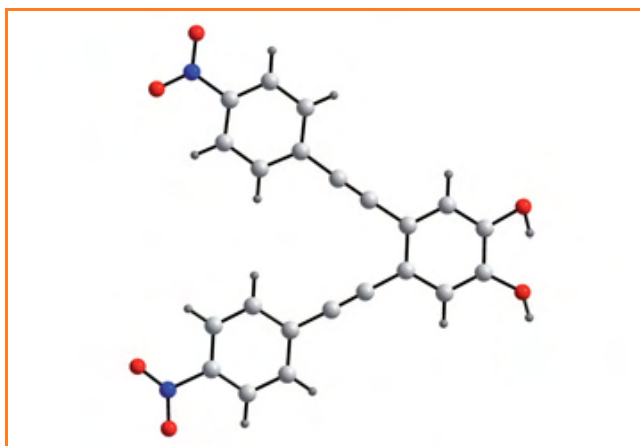


Figure 9 - Structure complète d'une molécule de type catéchol.
En gris : atomes d'hydrogène ; en blanc : carbone ; en rouge : oxygène ; en bleu : azote.

Il faut alors avoir un avis critique sur la qualité de la mesure en comparant les facteurs de structure observés (F_o) et calculés (F_c). Pour ce faire, on cherche à minimiser l'écart $R(F)$ qui doit atteindre environ 5 %.

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

Il est bien entendu nécessaire de toujours garder un sens chimique pour discuter de la vraisemblance des agencements de la structure déterminée.

En résumé, les étapes de résolution complète d'une structure sont les suivantes :

- sélectionner un cristal de bonne qualité,
- centrer le cristal pour pouvoir explorer toutes les directions de l'espace,
- déterminer la maille élémentaire en enregistrant environ dix images,
- acquérir les données complètes,
- traiter numériquement les mesures,
- générer le fichier des informations cristallines (« crystallographic informations file », appelé fichier CIF).

L'avènement de l'informatique a permis de considérablement optimiser cette technique. Là où il y a 40 ans il fallait un an pour déterminer une structure relativement simple (une dizaine d'atomes), nous pouvons aujourd'hui résoudre une structure par jour pour des molécules de plusieurs dizaines d'atomes. Les structures plus complexes comme les protéines nécessitent toujours un travail plus approfondi et des diffractomètres présentant certaines spécificités.

L'ensemble des étapes de résolution d'une structure, ainsi que différentes animations et illustrations en trois dimensions sont disponibles en ligne*.

Conclusion

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet de déterminer la position atomique, mais très lourde car elle nécessite l'obtention de monocristaux. À l'heure actuelle, différents groupes de recherche dans le monde résolvent des structures à partir de poudres cristallines et non de monocristaux. Cependant, à l'inverse d'une mesure faite sur monocristal dont on peut aisément extraire la structure, dans le cas des mesures sur poudre le travail de traitement dépend de nombreux paramètres dont

l'issue n'est pas prévisible. Cette technique n'est pas encore utilisable pour la résolution de structures trop grosses, même s'il est aujourd'hui possible de résoudre des structures comptant 55 sites cristallographiques. Elle n'en est donc plus à ses balbutiements mais en développement constant, ce qui montre que la cristallographie, loin d'être une science morte traitée de manière routinière, est au contraire une science à part entière au service de différentes communautés de scientifiques.

Une autre technique de diffraction est également employée sur les poudres : la diffraction électronique à haute résolution. Dans ce cas, il est possible de résoudre des structures à partir de nanoparticules. Le problème de l'obtention de monocristaux se pose donc de moins en moins, même si cette technique est réservée à quelques spécialistes. C'est en tout cas une perspective pour accéder à la structure cristalline des solides qui reste une étape indispensable à tous pour comprendre des propriétés physico-chimiques.

Toutefois, cela ne s'applique qu'aux composés cristallins. Aussi, des techniques de résolution à partir de poudre amorphe par mesure RMN sont en voie de développement mais nécessitent encore l'utilisation des paramètres mesurés par diffraction des rayons X. De plus, les séquences RMN ne sont pas encore systématiques et chaque nouveau composé est un nouveau défi à relever qui, là encore, reste l'affaire de spécialistes. La contrainte est cette fois d'avoir au sein des édifices à caractériser de noyaux détectables en RMN, et la restriction réside ici dans le fait que seules les interactions à courtes distances sont prises en compte, rien n'étant mesuré à longues distances.

Le développement de ces techniques, si pointues soient-elles, permet aux utilisateurs de garder l'espoir d'avoir des résolutions de structure sur des systèmes de plus en plus complexes. Cependant, elles ne permettront certainement pas au plus grand nombre de pouvoir résoudre seuls leurs problèmes structuraux.

Aussi la détermination des structures par diffraction des rayons X sur monocristaux peut être vue comme une étape vers des techniques encore plus performantes, mais surtout, elle n'est plus réservée aux seuls cristallographes. L'automatisation des appareillages ainsi que leur puissance de détection font qu'il est maintenant possible de se former à cette technique avec un minimum de connaissances théoriques. Alors que cette matière est trop souvent présentée comme ardue et nécessitant une bonne vision dans l'espace, tous les chimistes et physiciens peuvent actuellement se former à la cristallographie et résoudre de manière autonome beaucoup de leurs propres structures • ce qui est toujours très satisfaisant.

Il est donc aujourd'hui possible pour ceux qui s'en donnent la peine, d'apprendre comment en partant d'un cristal, on arrive à une visualisation tridimensionnelle des édifices atomiques.

*http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/XML/db/csp physique/metadata/LOM_CSP_Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml
<http://cdalpha.univ-lyon1.fr>



Christophe Aronica

est enseignant en classe préparatoire intégrée de l'École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon*, ancien agrégé préparateur de l'École Normale Supérieure de Lyon.

* Lycée des Chartreux, Classe préparatoire intégrée à CPE Lyon, 8 place Abbé Larue, F-69005 Lyon.
Courriel : christophe.aronica@gmail.com

Séparation du cobalt et du nickel à l'aide du Cyanex® 272 par extraction liquide-liquide

Alexandre Chagnes et Gérard Cote

Résumé

Les procédés d'extraction par solvant sont couramment utilisés en hydrométallurgie pour extraire et purifier des métaux issus des minerais. La mise en œuvre d'un procédé d'extraction par solvant nécessite les compétences des chimistes pour identifier les extractants potentiellement intéressants, comprendre les phénomènes physico-chimiques intervenant au cours de l'extraction liquide-liquide et acquérir les données nécessaires. Cet article est consacré à l'extraction des ions cobalt(II) par le Cyanex® 272, un extractant utilisé industriellement pour l'extraction sélective du cobalt issu de minerais contenant du nickel. La partie expérimentale est un exemple des travaux menés pour étudier les équilibres d'extraction mis en jeu et pour tester un extractant à l'échelle du laboratoire avant de réaliser des essais en pilote.

Mots-clés

Extraction par solvant, cobalt, nickel, Cyanex® 272, hydrométallurgie, enseignement.

Abstract

Selective extraction of cobalt by Cyanex® 272 by solvent extraction

Solvent extraction is commonly used in hydrometallurgy for the recovery of metals from more or less complex ores. The implementation of a solvent extraction process needs the skills of chemists for the identification of relevant extractants, the understanding of the physicochemical phenomena involved in liquid-liquid recovery and the acquisition of useful data for the process. This educational paper is focused on the extraction of cobalt(II) by Cyanex® 272, an extractant which is commonly used in industry for selective recovery of cobalt from nickel-containing ores. The experiment part of this paper is an example of the first studies performed at the laboratory scale for designing a solvent extraction process.

Keywords

Solvent extraction, cobalt, nickel, Cyanex® 272, hydrometallurgy, teaching.

L'extraction liquide-liquide

Généralités

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants en jouant sur leur distribution inégale entre deux liquides quasiment non miscibles. On met généralement en contact intime la *solution d'alimentation*, contenant les constituants à séparer (*solutés*) avec un autre *solvant* qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'*extrait* et la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée *raffinat* (figure 1) [1].

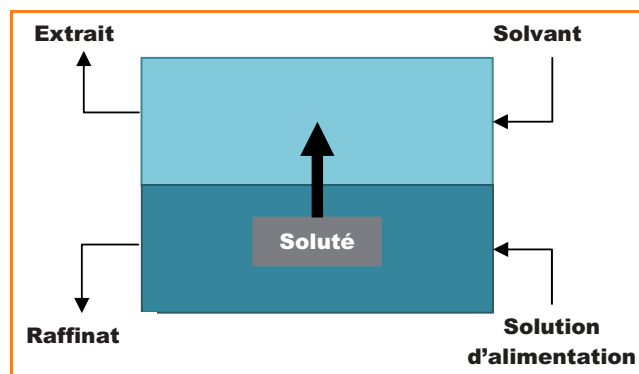


Figure 1 - Principe de l'extraction liquide-liquide.

En pratique, l'utilisation d'un procédé liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- Une mise en contact intime des deux liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre, pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation dans le solvant. À l'équilibre, le rapport de la concentration du soluté dans l'extrait à sa concentration dans le raffinat, appelé *coefficient de distribution ou de partage*, traduit la force relative de ses interactions au sein de chacune des deux phases en équilibre.
- Après leur contact, une séparation des deux liquides (extrait et raffinat) est réalisée.

Même si le principe de l'extraction liquide-liquide paraît simple, sa mise en œuvre est assez complexe. Le soluté et la solution d'alimentation sont généralement imposés par un procédé amont, mais il convient de choisir successivement le schéma de procédé et l'appareillage conduisant à des performances optimums. Le solvant d'extraction est le cœur du procédé. Il doit avoir une capacité d'extraction maximale, être sélectif, c'est-à-dire permettre d'extraire uniquement l'élément ciblé parmi tous les éléments présents dans la solution d'alimentation, et il doit également permettre une dés extraction facile du soluté. La dés extraction consiste à récupérer le soluté préalablement extrait par le solvant d'extraction lors de l'étape d'extraction. Elle peut avoir lieu soit en contrôlant le pH de la solution de dés extraction, généralement en utilisant une solution acide ou alcaline concentrée, soit encore par effet de masse à l'aide d'une solution saline fortement concentrée.

Le solvant d'extraction est constitué d'un diluant organique, d'un extractant et souvent d'un modificateur de phase [2] :

- Le diluant doit être économique et avoir des propriétés physico-chimiques intéressantes (un point éclair élevé, une masse volumique très différente de celle de la solution d'alimentation...). Les kérosènes sont généralement utilisés comme diluant.
- L'extractant assiste le transfert du soluté de la phase aqueuse vers la phase organique en augmentant le caractère hydrophobe du cation métallique.
- Le modificateur de phase évite la formation d'une troisième phase et améliore ainsi la séparation des phases. Il s'agit souvent d'alcools à longue chaîne ou d'alkylphénols.

Les extractants ne peuvent pas être utilisés directement dans les procédés d'extraction mais doivent être dilués à l'aide d'un diluant car la viscosité de la plupart d'entre eux est trop importante pour une utilisation dans les mélangeur-décanteurs et leur masse volumique est souvent proche de l'unité, ce qui engendre des problèmes de décantation.

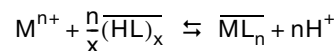
Cet article à but pédagogique concerne l'extraction sélective des ions cobalt(II) vis-à-vis des ions nickel(II) par le Cyanex® 272 qui est capable de discriminer ces deux ions bien que ces derniers aient une structure électronique de la dernière couche semblable. Le Cyanex® 272, dont le composé actif est l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphine, est un extractant de la famille des échangeurs de cations (voir *tableau I*) utilisé dans l'industrie pour séparer le cobalt(II) du nickel(II) contenus dans les gisements. Après une brève description des principaux extractants de la famille des échangeurs d'ions et des équilibres d'extraction impliqués, nous présenterons le formalisme adopté dans l'extraction par solvant, puis nous déterminerons l'isotherme d'extraction (rendement d'extraction en fonction du pH après mise en contact de la phase aqueuse avec la phase organique) du cobalt(II) par le Cyanex® 272. La modélisation de cette isotherme nous permettra d'en déduire la nature de l'espèce métallique extraite dans le solvant d'extraction. Nous comparerons alors cette isotherme avec celle de l'extraction du nickel par le Cyanex® 272, et en déduirons les conditions expérimentales optimales pour la séparation du cobalt et du nickel.

Tableau I - Exemples d'extractants utilisés en hydrométallurgie [3].

Échangeurs de cations (extractants acides)	
Nom ou famille chimique et marque commerciale	Structure chimique
Acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique : Cyanex® 272	
Acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique : Cyanex® 301	
Acide 2-éthylhexylphosphonique mono(2-éthylhexyl ester) : PC88A	
7-(4-éthyl-1-méthyl-octyl)-8-hydroxyquinoléine : Kelex 100	

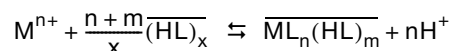
Les équilibres d'extraction

Le transfert de matière à l'interface liquide-liquide assistée par le Cyanex® 272 fait intervenir un mécanisme d'échange de cation. Le plus souvent, les échangeurs cationiques sont des molécules acides (ou leurs sels) capables de former des complexes ou des chélates, où les espèces surlignées sont en phase organique et les autres en phase aqueuse. Nous utiliserons ce formalisme dans la suite de cet article :



Lorsque l'extractant est sous sa forme acide (H^+), la distribution du métal entre la phase aqueuse et la phase organique dépend généralement du pH. Par contre, lorsque l'échange est intermétallique, la distribution est indépendante du pH.

Dans ce mode de réaction d'échange cationique, HL peut agir comme un solvate :

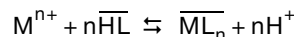


Le *tableau I* rassemble quelques exemples d'extractants échangeurs cationiques d'intérêt pour l'hydrométallurgie [3].

Formalisme

Constante d'extraction

D'un point de vue thermodynamique, les équilibres d'extraction peuvent être décrits par une constante notée K_{ex}° . Prenons par exemple le cas de l'extraction d'un métal M^{n+} par un extractant échangeur de cation HL :



On associe à cet équilibre d'extraction la constante thermodynamique d'extraction :

$$K_{ex}^{\circ} = \frac{a_{H^+}^n a_{\overline{ML}_n}}{a_{HL}^n a_{M^{n+}}}, \text{ avec } a_i \text{ l'activité de l'espèce } i.$$

On définit également une constante d'extraction apparente K'_{ex} :

$$K'_{ex} = \frac{[H^+]^n [\overline{ML}_n]}{[HL]^n [M^{n+}]} \quad (1)$$

On a donc :

$$K_{ex}^{\circ} = \frac{\gamma_{H^+}^n \gamma_{\overline{ML}_n}}{\gamma_{HL}^n \gamma_{M^{n+}}} K'_{ex} \quad (2)$$

qui est une constante à température, pression et force ionique constantes (γ étant les coefficients d'activité).

Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution (aussi appelé coefficient de partage) décrit la distribution d'une espèce entre deux phases non miscibles.

On définit le coefficient de distribution d'un métal (D_M) par la relation suivante :

$$D_M = \frac{[M]}{[M]} \quad (3)$$

où $[M]$ représente la concentration totale en métal sous toutes ses formes en phase aqueuse à l'équilibre et $\overline{[M]}$, la

concentration totale en métal sous toutes ses formes dans la phase organique à l'équilibre.

Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction est défini comme la quantité de soluté transférée dans le solvant d'extraction ramenée à la quantité de soluté initiale :

$$\rho_M = \frac{\bar{V}[\overline{M}]}{V[M] + \bar{V}[\overline{M}]} = \frac{vD_M}{1 + vD_M} \quad (4)$$

où v est le rapport du volume de la phase organique sur le volume de la phase aqueuse.

Partie expérimentale

L'objectif de ce travail est de tracer le rendement d'extraction du cobalt(II) par le Cyanex® 272 en fonction du pH à l'équilibre. Il est donc nécessaire de déterminer les concentrations en cobalt(II) dans la phase aqueuse et dans la phase organique après extraction, ainsi que le pH de la phase aqueuse à l'équilibre. La compréhension des phénomènes d'extraction et le choix de l'extractant passent par la connaissance de la spéciation en phase aqueuse des espèces à extraire. Après des calculs de spéciation, nous modéliserons l'évolution du rendement d'extraction en fonction du pH dans le but d'en déduire la constante d'extraction.

Mode opératoire

Le solvant d'extraction est constitué de Cyanex® 272 (Cytec, pureté : 80 %) dilué dans du *n*-heptane (Aldrich). La concentration en Cyanex® 272 est de 0,5 mol/L.

Préparation des phases aqueuses

- Dans une fiole jaugée de 50 mL, préparer une solution mère de cobalt à 60 g/L en sulfate de cobalt(II) ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, Aldrich) dans de l'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L.
- Dans une fiole jaugée de 100 mL, préparer une solution de chlorure de sodium à 0,1 mol/L dans l'eau.
- Dans une fiole de 150 mL, mélanger 60 mL d'une solution de chlorure de sodium à 0,1 mol/L avec 60 mL d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L et 30 mL de la solution mère de sulfate de cobalt préparée précédemment. Le chlorure de sodium permet de fixer la force ionique.

- Répartir 10 mL de la solution précédente dans 12 flacons, puis ajouter 10 mL du solvant d'extraction dans chaque flacon.
- Afin d'ajuster le pH de chacun des échantillons entre 2 et 5, ajouter de l'hydroxyde de sodium à 1 mol/L dans chacun des flacons (ceci entraîne une légère dilution de la phase aqueuse qu'il faudra prendre en compte dans l'exploitation des résultats).
- Agiter à l'aide d'une table d'agitation pendant 30 minutes, puis laisser décanter.
- Mesurer le pH des phases aqueuses à l'équilibre.

Détermination de la concentration en ions cobalt par spectrophotométrie UV-visible

Avant de déterminer la concentration en ions cobalt(II) dans les phases aqueuses et dans les phases organiques à l'équilibre, il est nécessaire de déterminer la relation mathématique entre l'absorbance mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible et la concentration en ions cobalt :

- Dans une fiole jaugée, préparer 50 mL d'une solution mère de sulfate de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, Aldrich) à 60 g/L dissout dans de l'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L.
- À partir de la solution mère et par dilutions successives avec de l'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L, préparer, dans des fioles jaugées de 10 mL, 6 solutions filles dont la concentration en cobalt varie de 0 à 6 g/L.
- Enregistrer les spectres UV-visible de 400 à 600 nm de chacune des solutions étalons et en déduire la relation entre l'absorbance et la concentration en cobalt.

La courbe d'étalonnage a été tracée en reportant l'évolution de l'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ en fonction de la concentration en ions cobalt dans la phase aqueuse (figure 2). Pour le milieu HCl 0,1 mol/L, on trouve une relation linéaire entre l'absorbance à 510 nm et la concentration en ions cobalt :

$$A_{510} = 7,86 \times 10^{-2} [\text{Co}] \quad (5)$$

où $[\text{Co}]$ est exprimée en g/L de cobalt. La même courbe d'étalonnage a été obtenue dans le cas d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L.

Détermination de la concentration en ions cobalt dans les phases aqueuses et organiques après contact

Les phases organiques et les phases aqueuses ont été mises en contact et agitées pendant 30 minutes à l'aide d'un agitateur « va et vient ». Après décantation, les phases aqueuses et organiques ont été séparées.

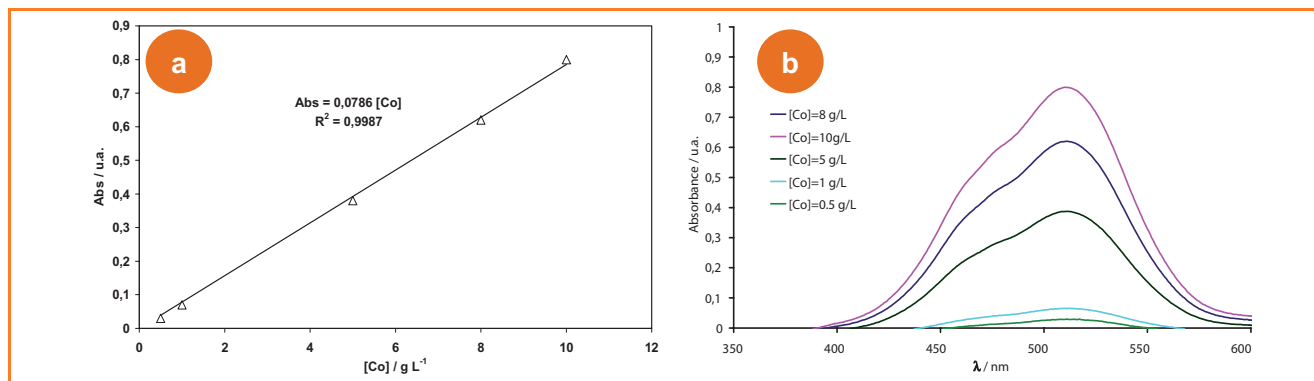


Figure 2 - (a) Courbe d'étalonnage par spectrophotométrie UV-visible : absorbance à 510 nm en fonction de la concentration en cobalt(II) dans l'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L ; (b) Spectre UV-visible du cobalt(II) dans l'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L (largeur des cuves = 1 cm).

Pour déterminer la concentration en ions cobalt dans les phases aqueuses après extraction, il suffit de mesurer l'absorbance des phases aqueuses à 510 nm et d'utiliser l'équation (5). Pour la phase organique, il est nécessaire de désextraire les ions cobalt de la phase organique par une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L. Pour cela, il suffit de mettre en contact 5 mL de chaque phase organique avec 5 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol/L. La mesure de l'absorbance à 510 nm de la solution de dés extraction permet alors de déterminer, à l'aide de la relation (5), la concentration en ions cobalt dans la phase organique.

Résultats et discussion

Spéciation du cobalt(II) en phase aqueuse

Le diagramme de spéciation du système cobalt(II)-chlorure-sulfate de la *figure 3* a été calculé à l'aide du logiciel libre Medusa [4]. Les données thermodynamiques utilisées sont celles de la base de données de Medusa et sont en parfait accord avec les données rapportées par Plyasunova et col. [5] qui ont réalisé un travail d'évaluation critique des constantes thermodynamiques de formation de complexes de cobalt(II). Les valeurs utilisées pour le calcul de spéciation sont reportées dans le *tableau II*. Les calculs ont été réalisés au plus proche des conditions expérimentales, c'est-à-dire pour une concentration de 0,1 mol/L en ions chlorure et de 0,043 mol/L en ions sulfate et en ions cobalt.

Ce diagramme de spéciation (*figure 3*) montre que le cobalt(II) commence à précipiter en $\text{Co(OH)}_{2,\text{cr}}$ à partir de pH 7, donc à un pH bien supérieur à celui auquel nous travaillons ($1 < \text{pH} < 4$). Pour des pH compris entre 1 et 4, le cobalt(II) se trouve à la fois sous forme des complexes CoCl^+ et CoSO_4 et des ions Co^{2+} non complexés. En milieu fortement acide, typiquement $\text{pH} = 0$, les ions Co^{2+} sont majoritaires ; en revanche, pour un pH supérieur à 1,9, CoSO_4 devient l'espèce prédominante dans le milieu. Dans la mesure où le Cyanex® 272 est un échangeur cationique, on peut s'attendre à ce que ce soit les ions Co^{2+} et/ou CoCl^+ qui participent directement à l'extraction, sachant qu'il y a un équilibre entre les trois formes du cobalt en phase aqueuse et que l'extraction des ions Co^{2+} et/ou CoCl^+ s'accompagnera d'une dissociation du complexe CoSO_4 .

Nous allons maintenant nous intéresser à la spéciation du Cyanex® 272 dans le *n*-heptane afin de modéliser par la suite l'isotherme d'extraction du cobalt(II) par le Cyanex® 272.

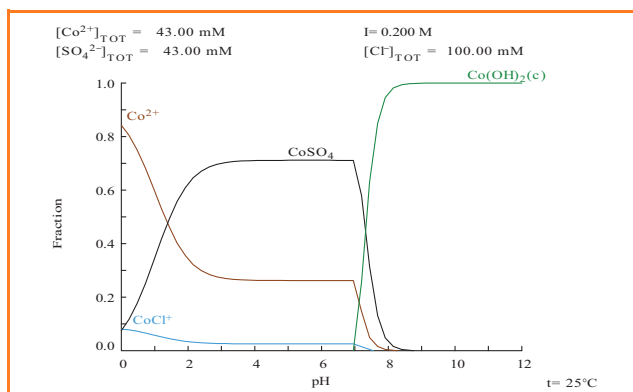


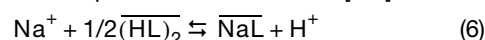
Figure 3 - Diagramme de spéciation du cobalt(II) en milieu chlorure à 25 °C ([cobalt] = 0,043 mol/L ; [chlorure] = 0,1 mol/L ; [sulfate] = 0,043 mol/L).

Tableau II - Constantes thermodynamiques à 25 °C utilisées pour le calcul du diagramme de spéciation du système Co-Cl-SO₄ de la *figure 3* [4-5].

Équilibres	Constantes de dissociation à 25 °C
$\text{Co}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CoCl}^+$	4,17
$\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoSO}_4$	4,6
$\text{Co}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CoOH}^+$	5,9
$\text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_{2,\text{s}}$	6,31
$\text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_2$	2,51
$\text{Co}^{2+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_3^-$	2,00
$\text{Co}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_4^{2-}$	3,8
$2 \text{Co}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}_2\text{OH}^{3+}$	1,48
$4 \text{Co}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$	1,32

Spéciation du Cyanex® 272 en phase organique

Le Cyanex® 272 existe dans les solvants apolaires de faible constante diélectrique comme le *n*-heptane sous forme de monomère (HL), de dimère $(\text{HL})_2$ ou d'agrégat $(\text{HL})_n$. L'utilisation de NaCl pour fixer la force ionique de la phase aqueuse (voir partie expérimentale) et d'hydroxyde de sodium pour fixer le pH de la phase aqueuse peuvent entraîner l'existence d'autres espèces en phase organique provenant de la co-extraction des cations Na^+ par le Cyanex® 272. Par exemple, l'équilibre d'extraction suivant peut être observé à un pH suffisamment élevé [6-8] :



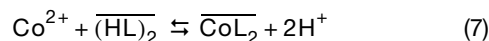
Afin de comprendre les phénomènes conduisant à l'extraction du cobalt de la phase aqueuse vers la phase organique, il est nécessaire de bien connaître la spéciation dans la phase organique. Les calculs de spéciation sont détaillés en annexe sur le site de *L'Actualité Chimique** ainsi que le programme permettant de réaliser ces calculs.

La *figure 4* montre que le Cyanex® 272 est principalement sous forme de dimère jusqu'à pH 5. La saponification du Cyanex® 272 débute pour des pH supérieurs à 5, et au-delà, ce dernier se trouve à 70 % sous forme d'agrégat $(\text{NaL})_{13}$ et à 27 % sous forme de NaL à partir de pH 9, alors que 3 % du Cyanex® 272 déprotoné se sont solubilisés en phase aqueuse.

Évolution du rendement d'extraction en fonction du pH

L'étude de la spéciation en phase aqueuse nous a montré que le cobalt pouvait être extrait sous forme dissocié (Co^{2+}), sous forme de complexe chlorure (CoCl^+), ou sous ces deux formes à la fois. L'étude de la spéciation en phase organique nous a montré que la co-extraction de sodium conduisant à la saponification du Cyanex® 272 n'a pas lieu dans la gamme de pH où nous nous situons.

Dans le cas où seule l'extraction du Co(II) dissocié a lieu, on peut écrire l'équilibre d'extraction suivant :



HL représente le Cyanex® 272 qui a tendance à former des dimères dans les milieux à faible constante diélectrique comme le *n*-heptane (*figure 4*).

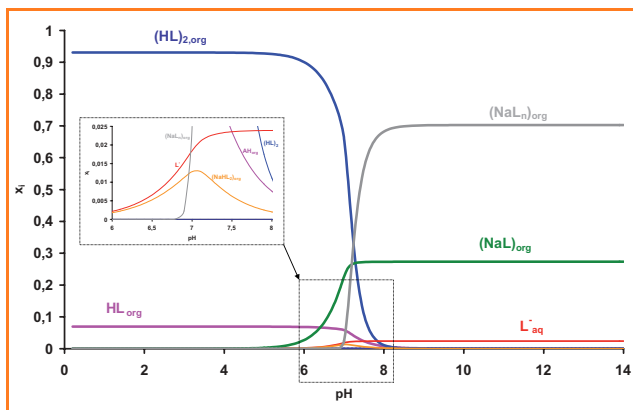


Figure 4 - Diagramme de spéciation du Cyanex® 272 dans le *n*-heptane à 25 °C après mise en contact avec une solution d'hydroxyde de sodium pour ajuster le pH. Cyanex® 272 = 0,5 mol/L ; [Cl⁻] = 0,1 mol/L. L'indice « org » correspond à une espèce en phase organique et l'indice « aq » à une espèce en phase aqueuse.

L'équilibre d'extraction (7) conduit à la définition d'une constante apparente d'extraction K'_{ex} :

$$K'_{ex} = \frac{[H^+]^2 [CoL_2]}{[(HL)_2][Co^{2+}]}$$

On peut réécrire l'équation précédente à partir du bilan de masse et des constantes de formation β_{Cl} et β_{SO_4} définies comme suit :

$$\beta_{Cl} = \frac{[CoCl^+]}{[Co^{2+}][Cl^-]} \quad \text{et} \quad \beta_{SO_4} = \frac{[CoSO_4]}{[Co^{2+}][SO_4^{2-}]}$$

$$\text{donc } [Co] = [Co^{2+}] + [CoCl^+] + [CoSO_4] \\ = [Co^{2+}](1 + \beta_{Cl}[Cl^-] + \beta_{SO_4}[SO_4^{2-}])$$

où $[Co^{2+}]$ est la concentration en ions cobalt non complexé en phase aqueuse.

On obtient alors :

$$K'_{ex} = \frac{[H^+]^2 [CoL_2]}{[(HL)_2][Co]} (1 + \beta_{Cl}[Cl^-] + \beta_{SO_4}[SO_4^{2-}]) \quad (8)$$

À partir de la définition du coefficient de distribution d'un métal entre deux phases immiscibles en contact (voir équation (3)), on peut réécrire l'équation (8) :

$$K'_{ex} = \frac{[H^+]^2 D_{Co}}{[(HL)_2]} (1 + \beta_{Cl}[Cl^-] + \beta_{SO_4}[SO_4^{2-}]) \quad (9)$$

où D_{Co} représente le coefficient de distribution du cobalt entre la phase aqueuse et la phase organique : $D_{Co} = [CoL_2]/[Co]$. Soit encore :

$$\text{Log}(D_{Co}) = \text{Log}(K'_{ex}) + \text{Log}([(HL)_2]) \\ + 2 \text{pH} - \text{Log}(1 + \beta_{Cl}[Cl^-] + \beta_{SO_4}[SO_4^{2-}]) \quad (10)$$

L'équation (10) peut ensuite être écrite en fonction du rendement d'extraction ρ_{Co} :

$$\text{Log}\left(\frac{\rho_{Co}}{1 - \rho_{Co}}\right) = \text{Log}(K'_{ex}) + 2 \text{Log}([HL]) + \text{Log}(v) \\ - \text{Log}(1 + \beta_{Cl}[Cl^-] + \beta_{SO_4}[SO_4^{2-}]) + 2 \text{pH} \quad (11)$$

avec $v = \bar{V}/V$, le volume de la phase organique divisé par le volume de la phase aqueuse.

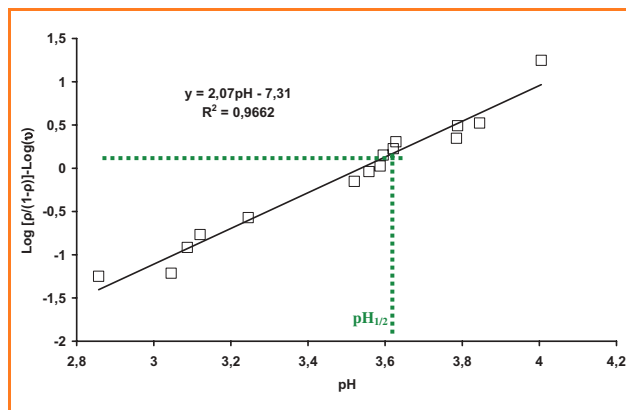


Figure 5 - $\text{Log}[p/(1-p)]$ en fonction du pH à l'équilibre (p : rendement d'extraction).

Ainsi, si l'équilibre d'extraction (7) est valide, la variation de $\text{Log}(\rho_{Co}/(1 - \rho_{Co}))$ en fonction du pH devrait conduire à une pente égale à 2. De la même façon, si le cobalt est extrait sous la forme $CoCl^+$, nous devrions avoir une pente égale à 1. Dans le cas où le cobalt est extrait à la fois sous forme dissociée et sous forme de complexe de chlorure, la pente devrait être comprise entre 1 et 2.

On peut voir sur la figure 5 que la pente est proche de 2, ce qui montre que l'équation (7) décrit bien l'équilibre thermodynamique conduisant à l'extraction du Co(II) en milieu chlorhydrique + sulfate par le Cyanex® 272 et que le cobalt(II) est extrait sous sa forme non associée.

On notera qu'entre pH 2,8 et 6, l'équilibre entre les trois formes Co^{2+} , $CoSO_4$ et $CoCl^+$ reste inchangé, ce qui signifie que le terme $1 + \beta_{Cl}[Cl^-] + \beta_{SO_4}[SO_4^{2-}]$ reste constant. On peut aussi en déduire la valeur du pH de demi-extraction ($pH_{1/2}$) défini comme le pH pour lequel 50 % d'extraction est obtenu (soit $\text{Log}(p/(1-p)) = 0$ à $pH_{1/2}$) : pour l'extraction du Co(II) en milieu chlorure + sulfate par le Cyanex® 272, $pH_{1/2} = 3,6$.

On peut facilement démontrer la relation suivante entre le rendement d'extraction, le pH et le $pH_{1/2}$:

$$\rho_{Co} = \frac{1}{1 + 10^{(pH_{1/2} - pH)}} \quad (12)$$

Cette relation nous a permis de simuler l'isotherme d'extraction (trait plein de la figure 6, courbe bleue). On voit

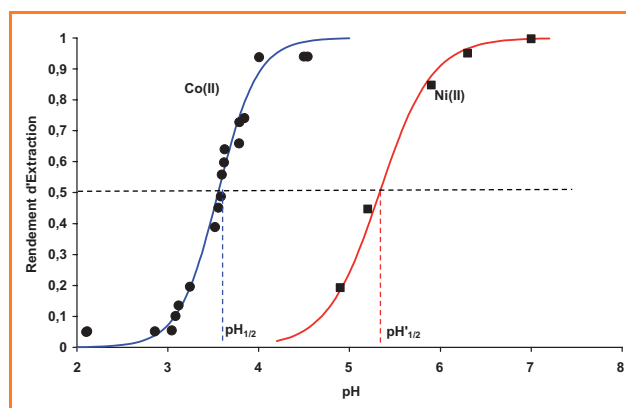


Figure 6 - Isotherme d'extraction du cobalt(II) (courbe bleue) et du nickel(II) (courbe rouge) en milieu chlorure (rendement d'extraction en fonction du pH).

● : résultats expérimentaux ; ■ : données provenant de Cytec [9] ; — : courbe simulée avec l'équation (12).

qu'il y a une bonne adéquation entre la courbe simulée et les points expérimentaux.

La figure 6 montre également l'isotherme d'extraction du nickel(II) par le Cyanex® 272 (courbe rouge) [9]. Le pH de demi-extraction dans le cas du Ni(II) est de 5,3. On voit clairement l'importance des $pH_{1/2}$ dans la séparation d'éléments métalliques par extraction liquide-liquide. Une différence de deux ou trois unités pH entre les pH de demi-extraction permet de s'assurer que la séparation pourra être réalisée sans problème. Ainsi, en se plaçant vers $pH = 4$, il est possible de récupérer une grande partie du cobalt avec une très bonne pureté. Ensuite, il sera facile de désextraire le cobalt chargé dans la phase organique en mettant en contact le solvant d'extraction avec une solution d'acide sulfurique dont le pH est inférieur à 1,5. Le cobalt(II) ainsi obtenu sous forme de sel pourra être transformé en métal en réalisant un électrodépôt (aussi appelé « electrowinning ») sur cathode de plomb.

Remerciements

Les auteurs remercient la société Cytec Industries France (1 rue Le Corbusier, F-94150 Rungis) pour leur avoir fourni le Cyanex® 272.

Note et références

* Les annexes sont téléchargeables librement en format pdf sur www.lactualitechimique.org via la page liée à cet article.

- [1] Cote G., Extraction liquide-liquide - Présentation générale, *Techniques de l'Ingénieur*, 1987, J2760.

- [2] Cote G., Extraction liquide-liquide - Base physicochimique des procédés, *Techniques de l'Ingénieur*, 1987, J2761.
- [3] Cote G., Extraction liquide-liquide - Réactifs industriels, *Techniques de l'Ingénieur*, 1987, J2762.
- [4] Puigdomenech I., Hydra Medusa, KTH University, Suède, www.kemi.kth.se/medusa.
- [5] Plyasunova N.V., Zhang Y., Muhammed M., Critical evaluation of complex formation of metal ions in aqueous solutions. V. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Co^{2+} at 298.15 K, *Hydrometallurgy*, 1998, 48, p. 153.
- [6] SciLab, Copyright© 1989-2005, INRIA ENPC, www.scilab.org.
- [7] Swain B., Jeong J., Lee J.-C., Lee G.-H., Separation of cobalt and lithium from mixed sulphate solution using Na-Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, 2006, 84, p. 130.
- [8] Sarangi K., Reddy B.R., Das R.P., Extraction studies of cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272. Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures, *Hydrometallurgy*, 1999, 52, p. 253.
- [9] Cytec Industries Inc., 5 Garret Mountain Plaza, Woodland Park, New Jersey 07424, États-Unis.



A. Chagnes

Alexandre Chagnes est maître de conférences et Gérard Cote est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire d'Électrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Énergie*.



G. Cote

* ENSCP, Laboratoire d'Électrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Énergie (UMR CNRS 7575), 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05.
Courriels : alexandre-chagnes@ens.chimie-paristech.fr
gerard-cote@chimie-paristech.fr

Internships Engineers

THE CORPORATE RESEARCH CENTER OF LHOIST, one of the leaders in the production of lime and dolomite for the industry, based in Nivelles (Belgium), is made up of approximately 35 people, structured primarily by industrial application, each type of application, typically representative of an industry served by the group. R&D Engineers work in close interaction with their equivalent in Product Development. The Corporate Research Center includes a Laboratory / Technical Assistance team and a Documentation, Patents & Licensing team, both providing support across all applications / industries. In addition, the Nivelles center interacts closely with smaller research units, one based in Germany, the others in the US and Brazil.

Over the last few years a series of improvement initiatives have been defined and implemented in order to evolve towards a more modern, innovative and entrepreneurial R&D organization.

We are looking at offering internship opportunities to scientific students especially coming from abroad so as to enhance multicultural exchanges.

Interested? All cvs should be addressed to marie-france.weichselbaum@lhoist.com
You will find more information on the group on www.lhoist.com





Protection  des cultures

La science pour une vie meilleure

Lucia Rosano voudrait que le monde soit plus accueillant, pour tous. En tant que biologiste chez Bayer, Lucia sait que c'est justement ce en quoi consiste son travail. Rechercher des solutions et ne jamais abandonner.

C'est la Passion qui nous unit tous chez Bayer. Nous appelons ça "l'esprit Bayer". Si vous ressentez également cet esprit, alors il est grand temps que nous parlions ensemble d'une carrière chez nous.

www.myBayerjob.com

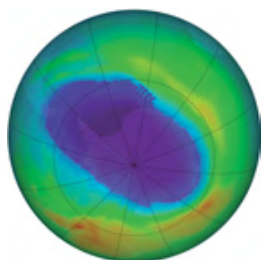
La découverte de l'ozone atmosphérique

Une histoire marseillaise...

Maurice Santelli

Résumé	Cet article relate la découverte de la couche d'ozone en 1913 par Charles Fabry et Henri Buisson à la Faculté des sciences de Marseille. Fabry prédit de plus que cette couche d'ozone devait être dans la troposphère. En complément, quelques données modernes expliquent la génération d'ozone qui est un gaz à effet de serre.
Mots-clés	Histoire, ozone, couche d'ozone, pollution.
Abstract	The ozone layer discovery: a Marseilles story... The ozone layer discovery occurred at the Faculty of sciences of Marseilles in 1913 by Charles Fabry and Henri Buisson. Moreover, Fabry predicted that this ozone layer was present in the troposphere. A short comment concerning the ozone generation as a greenhouse gas is given.
Keywords	History, ozone, ozone layer, pollution.

Depuis les années 1970, la disparition partielle en Antarctique de l'ozone de la stratosphère souligne les effets de la pollution chimique. La mise en évidence de cette couche d'ozone a été une aventure scientifique qui s'est concrétisée en grande partie à la Faculté des sciences de Marseille au début du siècle dernier.



En 1879, Alfred Cornu, professeur à l'École Polytechnique, montrait que la lumière solaire ne comporte pas de rayonnement ultraviolet (le spectre solaire est limité au-dessous de 3 000 Å) [1]. Il en déduisit que l'absence de la lumière ultraviolette était due à son absorption par l'atmosphère

terrestre. Afin de le prouver, il fit des mesures en altitude à 2 570 m dans le massif du mont Rose (Suisse), mais il constata que les résultats étaient comparables à ceux observés à Paris [2]. Parallèlement, en 1881, le physicien anglais Hartley mettait en évidence l'existence d'une forte bande d'absorption de l'ozone dans l'ultraviolet (raie Hartley à 2 536 Å [3]). Cette observation le conduisit à émettre l'hypothèse que la limitation du spectre solaire était due à la présence d'ozone dans l'atmosphère. Mais il fallut attendre 1913 pour que cette hypothèse soit démontrée par des mesures physiques effectuées par Charles Fabry⁽¹⁾ et Henri Buisson à la Faculté des sciences de Marseille [4]. Ils observèrent que l'ozone est particulièrement opaque au rayonnement ultraviolet : vers 2 550 Å, « à égalité de masse, l'ozone est plus absorbant que les métaux dans le spectre visible », et « une couche de gaz de seulement 25 µm d'épaisseur réduit l'intensité de moitié. » Pour la radiation solaire à 3 000 Å, la proportion de lumière transmise est de l'ordre du centième. Ils calculèrent que la présence d'une couche de 5 mm d'ozone pur à la pression atmosphérique justifie cette absorption. Comme preuve supplémentaire, ils constatèrent que le spectre solaire était similaire à celui de l'arc au fer photographié à travers une couche de 5 mm d'épaisseur d'ozone pur [5]. Autre illustration, si la quantité d'ozone était uniformément répartie dans l'atmosphère, la proportion en volume serait de 0,6 mL par m³

d'air. Ils émirent alors l'hypothèse (en 1913 !) que « l'ozone existe seulement dans la très haute atmosphère, où il serait produit par la partie extrême du rayonnement ultraviolet solaire, qui, étant fortement absorbée par l'oxygène, ne peut agir que sur les premières couches de l'atmosphère. » Cette idée a été confirmée en 1918 par Lord Rayleigh⁽²⁾, qui montra qu'à basse altitude, l'atmosphère était transparente à la lumière ultraviolette. Pour cela, il analysa la lumière émise par une lampe à vapeurs de mercure en quartz et située à 6,4 km de l'analyseur [6].

Les travaux de Fabry et Buisson ont été reconnus aux États-Unis dès 1914 [7] : « *Recently, Fabry and Buisson have measured the absorption coefficient α , [...] over the region between wave-lengths 3,500 and 2,200 and have applied their results to explain the form of the empirical relation of Cornu [...] Fabry showed that an expression of the same form as the empirical equation of Cornu results. In fact, not only is the form the same but the numerical constants are nearly identical.* » De même, une bibliographie sur l'ozone atmosphérique publiée en 1981 rend hommage à leurs travaux de pionniers : « *It is now almost 100 years since the discovery of the strong UV-absorption of ozone suggested that this gas was responsible for the cutoff of the solar spectrum near 300 nm, and some 60 years have passed since Fabry and Buisson proved this beyond doubt and provided at the same time a convenient method for measuring the total ozone content overhead -thus really getting research on atmospheric ozone started (after some scattered preceding efforts).* » [8].

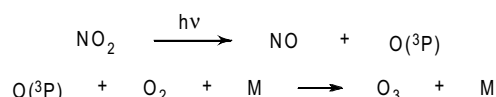
Après un arrêt dû à la Grande Guerre, l'étude de l'absorption de l'atmosphère terrestre s'est poursuivie à la Faculté de Marseille. En 1930, H. Buisson, C. Jausseran et P. Rouard⁽³⁾ mesurèrent la transparence de la basse atmosphère sur une distance de 2,5 km dans la vallée particulièrement sèche de l'Ouvèze (Vaucluse) et calculèrent la densité optique d'une

couche de 1 km d'air en fonction de la longueur d'onde de 5 780 à 2 482 Å. Ils constatèrent que l'absorption très faible s'accroît régulièrement à partir de 2 550 Å (mais sans la présence d'un maximum), et ils l'attribuèrent au commencement de la grande bande de l'oxygène [9]. À partir de ces données, Fabry et Buisson ont montré qu'à une absorption uniforme s'ajoute celle que produirait une couche d'ozone de 0,022 mm par kilomètre d'air [10].

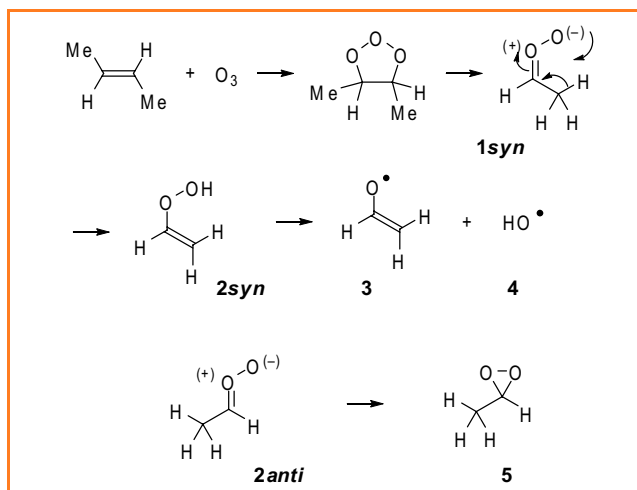
Ce bref rappel historique peut être complété par les données modernes qui indiquent que dans une troposphère normale, l'ozone est présent avec une concentration de 10 à 40 ppb (40 ppb ~ 1×10^8 molécules par mL sous 1 atm et à 20 °C) qui augmente avec l'altitude pour atteindre entre 30 et 100 ppb dans la stratosphère, à une altitude de 10 km suivant la saison et la latitude.

L'ozone de la haute atmosphère est produit par la recombinaison entre une molécule de dioxygène et un atome d'oxygène [11] avec l'aide d'un troisième corps qui peut être un atome ou une molécule. Mais cette recombinaison présente un très fort effet isotopique, de l'ordre de 50 %, en faveur des isotopes lourds de l'atome oxygène. De ce fait, l'ozone est enrichi en isotopes lourds par rapport au dioxygène [12].

L'ozone issu de la pollution proviendrait de la décomposition photochimique de NO₂, selon (M étant une molécule quelconque) [13] :



Par ailleurs, l'atmosphère contient des hydrocarbures éthyléniques faisant partie des composés organiques volatils (COV). Ainsi, l'isoprène, qui provient en particulier du métabolisme des arbres à feuilles caduques, peut être présent à la concentration de ~ 500 ppb dans les forêts durant les mois d'été [14]. Ces hydrocarbures éthyléniques réagissent en phase gazeuse avec l'ozone (chimie de l'atmosphère), le carbonyle-oxyde formé **1** est très activé (en phase condensée, il se désactive par chocs thermiques avec les molécules de solvant). Suivant sa géométrie, il va évoluer pour conduire à des espèces très réactives [15]. L'isomère **1syn**, à la suite d'un transfert intramoléculaire d'hydrogène, conduit à un hydroperoxyde **2** qui est dans un état excité (son excès d'énergie serait de l'ordre de 10-12 kcal/mole). Il se décompose spontanément en radical acyle **3** et radical hydroxyle **4** [16], tandis que l'isomère **1anti** se cycliserait en dioxirane **5** [17].



La formation du radical hydroxyle la nuit à partir d'ozone et d'hydrocarbures éthyléniques est ainsi expliquée. Le rendement en radical hydroxyle est bien dépendant du nombre d'atomes d'hydrogène disponibles en α de l'oxyde de carbonyle. Le radical hydroxyle, très réactif, contribue à la pollution en oxydant les autres polluants comme NO_x, SO₂ et les hydrocarbures. L'isomère **1anti** pourrait conduire également à la formation du radical hydroxyle **4** par isomérisation du dioxirane **5** et fragmentation [18].

Ainsi, l'existence de la couche du « bon » ozone était confirmée il y a presque un siècle, et c'est malheureusement le progrès technique qui a donné naissance au « mauvais » ozone qui est le résultat de l'activité anthropique.

Notes et références

- (1) Charles Fabry (Marseille, 1867-Paris, 1945) a été professeur à la Faculté des sciences de Marseille de 1894 à 1921. Membre du laboratoire d'Alfred Pérot auquel il succéda en 1904, il a participé à la création de l'interféromètre de Pérot-Fabry. Il vint ensuite à Paris comme titulaire de la chaire de physique à la Faculté des sciences.
- (2) Robert John Strutt, 4^e Baron Rayleigh, était le fils de Lord Rayleigh, prix Nobel en 1904.
- (3) Le professeur Pierre Rouard sera doyen de la Faculté des sciences de 1958 à 1968 et élu à l'Académie des sciences en 1971 ; voir Aillaud G., Georgelin Y., Tachoire H., *Marseille, 2 600 ans de découvertes scientifiques*, publication de l'Université de Provence, 2002.
- [1] Cornu A., Sur la limite ultra-violette du spectre solaire, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1879**, *88*, p. 1101.
- [2] Cornu A., Observation de la limite ultra-violette du spectre solaire à diverses altitudes, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1879**, *89*, p. 808 ; Cornu A., Sur la limite ultra-violette du spectre solaire, d'après des clichés obtenus par le Dr O. Simony au sommet du pic de Ténériffe, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1890**, *111*, p. 941.
- [3] Hartley W.N., On the absorption spectrum of ozone, *J. Chem. Soc.*, **1881**, *39*, p. 57 et On the absorption of solar rays by atmospheric ozone, *J. Chem. Soc.*, **1881**, *39*, p. 111.
- [4] Fabry C., Buisson H., Sur l'absorption de l'ultra-violet par l'ozone et l'extrémité du spectre solaire, *C.R. Acad. Sci.*, **1913**, *156*, p. 782.
- [5] Fabry C., Buisson H., L'absorption de l'ultra-violet par l'ozone et la limite du spectre solaire, *J. de Physique*, **1913**, *série 5, t. III*, p. 196.
- [6] Strutt R.J., Ultra-violet transparency of the lower atmosphere and its relative poverty in ozone, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1918**, *94*, p. 260.
- [7] Lyman T., The absorption of the atmosphere for ultraviolet light, *Monthly Weather Review*, **1914**, *42*, p. 487.
- [8] Düttsch H.U., Ozone research-past-present-future, *Bulletin of the American Meteorological Society*, **1981**, *62(2)*, p. 213.
- [9] Buisson H., Jausseran C., Rouard P., Sur la transparence de la basse atmosphère, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1930**, *190*, p. 808.
- [10] Fabry C., Buisson H., Sur l'absorption des radiations dans la basse atmosphère et le dosage de l'ozone, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1931**, *192*, p. 457.
- [11] Schinke R., Fleurat-Lesard P., The transition-state region of the O(³P)+O₂(³Σ_g⁻) potential energy surface, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, p. 5789.
- [12] Babikov D., Kendrick B.K., Walker R.B., Pack R.T., Fleurat-Lesard P., Schinke R., Metastable states of ozone calculated on an accurate potential energy surface, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*, p. 6298.
- [13] Atkinson R., Carter W.P.L., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.*, **1984**, *84*, p. 437.
- [14] Gutbrod R., Kraka E., Schindler R.N., Cremer D., Kinetic and theoretical investigation of the gas-phase ozonolysis of isoprene: carbonyl oxides as an important source of OH radicals in the atmosphere, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 7330.
- [15] Horie O., Moortgat G.K., Gas-phase ozonolysis of alkenes. Recent advances in mechanistic investigations, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, p. 387.
- [16] Kroll J.H., Clarke J.S., Donahue N.M., Anderson J.G., Demerjian K.L., Mechanism of HO_x formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 2. Prompt versus thermal dissociation of carbonyl oxides to form OH, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, p. 4446.
- [17] Adam W., Curci R., Edwards J.O., Dioxiranes: a new class of powerful oxidants, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, *22*, p. 205.
- [18] Kroll J.H., Donahue N.M., Cee V.J., Demerjian K.L., Anderson J.G., Gas-phase ozonolysis of alkenes: formation of OH from anti carbonyl oxides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 8518.



Maurice Santelli

est professeur à l'Université Paul Cézanne (Aix-Marseille 3) et membre du Laboratoire Chimie Provence (Aix-Marseille 1)*.

* Laboratoire Chimie Provence, associé au CNRS n° 6264, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, F-13397 Marseille Cedex 20.
Courriel : m.santelli@univ-cezanne.fr

Distinctions, nominations

Prix de l'Académie des sciences 2010

- **Médaille Berthelot** (pour un chercheur ayant obtenu un prix de chimie la même année) : **Jean-Marie Beau**, professeur à l'Université Paris Sud, Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN, Gif-sur-Yvette), lauréat du **Prix Jaffé**.
- **Prix Charles-Léopold Mayer** : **Robert Tjian**, professeur de biochimie et de biologie moléculaire à l'Université de Californie (Berkeley, États-Unis).
- **Prix Clavel-Lespiau** (récompensant tous les 4 ans des travaux en synthèse organique) : **Marc Taillefer**, directeur de recherche au CNRS, Institut Charles Gerhardt, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, vice-président de la SCF. Les recherches récompensées ici concernent les travaux pionniers ayant permis la découverte de nouveaux catalyseurs métalliques recyclables et non polluants permettant la synthèse de composés d'intérêt dans le domaine de la santé et de l'agrochimie.
- **Prix Jean Protas** (décerné depuis 2008 alternativement en physique et en chimie pour des travaux remarquables accomplis par de jeunes chercheurs travaillant dans des laboratoires français, les lauréats eux-mêmes n'étant soumis à aucune condition de

nationalité) : **Olivier Perez**, chercheur au CNRS, Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (CRISMAT) de l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen.

- **Prix Gustave Ribaud** : **Gérard Riess**, professeur émérite à l'Université de Haute-Alsace.
- **Prix de l'Institut Français du Pétrole** : **Clément Sanchez**, directeur de recherche au CNRS, Laboratoire Chimie de la matière condensée (Collège de France, Paris).
- **Prix Pierre Desnuelle** : **Frédéric Dardel**, professeur des universités, directeur du Laboratoire de Cristallographie et RMN Biologiques et directeur de l'Institut Médicament, toxicologie, chimie et environnement, Université Paris Descartes.
- **Prix Philippe A. Guye** (dans le domaine de la chimie physique) : **Hubert Le Bozec**, directeur de recherche au CNRS, Sciences chimiques de Rennes, Université de Rennes 1.

Prix Rhodia Pierres-Gilles de Gennes 2010



Créé en 2008, le prix Rhodia Pierres-Gilles de Gennes pour la science et l'industrie, doté de 200 000 €, est destiné à financer les travaux de recherche du lauréat. Lors de la première édition, il avait été décerné à Sir Richard

Friend* (Chaire Cavendish de l'Université de Cambridge).

Cette année, ce prix revient à **Avelino Corma**, professeur à l'Université de Valence en Espagne, pour sa remarquable contribution dans le domaine de la catalyse hétérogène appliquée à la synthèse en chimie fine, au raffinage du pétrole, à la transformation des matières premières renouvelables et à la protection de l'environnement.

Leur connaissance sur la synthèse et la structure des zéolites a permis aux équipes du professeur Corma de développer de nouveaux catalyseurs qui ont trouvé des applications dans de nombreux procédés liés à l'amélioration de la qualité des essences – teneur en octane dans l'essence, indice de cétane dans les diesels – ou encore à l'augmentation du rendement en oléfines – matières premières indispensables à la chimie – dans le craquage catalytique. Aujourd'hui, après avoir mis au point des catalyseurs destinés aux procédés de décontamination en nitrate des eaux usées, Avelino Corma développe des catalyseurs intervenant dans la transformation chimique des matières premières renouvelables issues de végétaux ou de la biomasse.

Ses travaux dans le domaine de la catalyse jouent un rôle de premier plan en permettant d'améliorer l'efficacité énergétique, de remplacer des réactifs ou des intermédiaires toxiques par des versions plus écologiques ou encore



Le Chemical World Tour, ou l'innovation en chimie vue par cinq étudiants

Dans le cadre du Comité Ambition Chimie*, l'Union des Industries Chimiques et la Fondation internationale de la Maison de la Chimie ont lancé en partenariat avec l'agence de presse CAPA Entreprises le Chemical World Tour (CWT) : une série de reportages destinés à faire connaître le rôle moteur de la chimie dans le développement durable de la planète. Une occasion de découvrir également la diversité des métiers et des opportunités professionnelles offertes par ce secteur.

Pour en témoigner, cinq étudiants ont été sélectionnés et sont entrés dans la peau de reporters à la découverte d'innovations qui vont changer le monde de demain :

- Jorge Ballester, 25 ans, doctorant en chimie. Son thème : l'efficacité énergétique ;
- Aïcha El Hammar Castano, 24 ans, étudiante en école de journalisme, partie découvrir la maison du futur et en particulier les murs « sonores » ;
- Romain Esteban, 19 ans, étudiant en 2^e année de DUT Génie chimique. Son enquête : le stockage de l'énergie ;
- Florent Lahmeri, 21 ans, étudiant en 2^e année d'école d'ingénieur chimiste. Sa mission : la préservation des ressources en eau de la planète ;
- Pablo Leroy, 21 ans, étudiant en BTS chimie et titulaire d'un Bac pro Industries de procédés, parti enquêter sur les nouveaux solvants « verts ».

Après avoir été formé aux techniques du journalisme, chacun est parti vers la destination qui lui a été attribuée par les organisateurs du CWT, accompagné d'un réalisateur de l'agence CAPA, d'un ingénieur du son et d'un chef opérateur (technicien de l'image). Les reportages, d'une durée de 3 à 7 jours, ont été tournés entre le 23 octobre et le 4 novembre 2010. Chaque jeune envoyé spécial a réalisé des interviews de professionnels travaillant sur l'innovation et raconté son aventure sur son blog, accessible sur le site** et sur une page Facebook dédiée. Les cinq reportages seront disponibles et soumis à votre vote à partir du 6 décembre.

* Le Comité Ambition Chimie (CAC) regroupe le CNRS, le Comité national de la chimie (Académie des sciences), la Fédération Française pour les sciences de la Chimie, la Fédération Gay-Lussac, la Fondation internationale de la Maison de la Chimie, la Société Chimique de France et l'Union des Industries Chimiques. Il est l'organisateur de l'Année internationale de la chimie.

**www.chemicalworldtour.fr

de simplifier des procédés complexes. Ils contribuent en particulier à améliorer les rendements des réactions chimiques en réduisant la formation de coproduits, illustrant ainsi parfaitement le rapprochement entre la recherche académique et le monde industriel, tout en prenant en compte les principes du développement durable.

Notons qu'en 2006, Avelino Corma avait reçu le Prix franco-espagnol de la SCF pour ses contributions dans les domaines de la catalyse hétérogène et de la science des matériaux poreux et leurs applications en pétrochimie et chimie fine.

* Voir la brève « Rhodia investit dans le photovoltaïque de 3^e génération ».

• Source : Rhodia, 22 octobre 2010.

Giorgio Squinzi, nouveau président du Cefic



En octobre dernier, l'Italien Giorgio Squinzi a été élu président du Conseil européen des industries chimiques (European Chemistry Industry Council, Cefic).

Il succède à Christian Jourquin, directeur exécutif de Solvay, dont le mandat de deux ans a pris fin. Giorgio Squinzi est président du groupe italien Mapei – fondé à Milan en 1937 et devenu leader mondial dans la production d'adhésifs et de produits chimiques pour le bâtiment ; la recherche et développement s'y concentre actuellement sur la formulation de produits et de systèmes éco-compatibles sans solvants ni polluants. Il préside également la Federchimica, équivalent italien de notre Union des Industries Chimiques.

Créé en 1972 et basé à Bruxelles, le Cefic représente l'industrie chimique européenne, soit 29 000 industries qui produisent un quart de la production mondiale en chimie, et emploie environ 1,2 million de personnes.

www.cefic.org

• Source : Cefic, 1^{er} octobre 2010.

Recherche et développement

Stabiliser l'extrêmement instable

De nombreuses stratégies de synthèse et des calculs théoriques prédisant la structure du cyclobutadiène, molécule organique ultra-réactive, ont fait l'objet de plus de 2 000 articles durant ces 40 dernières années. Des chercheurs de l'équipe « Nanosystèmes supra-moléculaires adaptatifs » de l'Institut Européen des Membranes (CNRS/ Université de Montpellier 2/École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier), conduits par Mihail Barboiu, ont montré que le confinement

de molécules extrêmement instables au sein de matrices cristallines poreuses pouvait les piéger suffisamment longtemps pour conduire à la détermination de leur structure cristalline. Ils ont ainsi, pour la première fois, déterminé expérimentalement la structure du cyclobutadiène. Ces travaux font l'objet d'une publication dans *Science**. Ils ouvrent la voie à la stabilisation d'autres molécules très instables en choisissant la matrice adaptée. On pourrait alors contrôler la réactivité de ces molécules, rendant possibles d'autres réactions chimiques actuellement inenvisageables.

* Legrand Y.-M., van der Lee A., Barboiu M., Single-crystal X-ray structure of 1,3-dimethylcyclobutadiene by confinement in a crystalline matrix, *Science*, 2010, 329, p. 299.

• Source : CNRS, 10 septembre 2010.

Pour en savoir plus :

www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/barboiu3.htm.

Un laboratoire sur puce pour détecter les cellules tumorales dans des micro-biopsies

L'équipe de Jean-Louis Viovy (unité Physicochimie Curie, Institut Curie/CNRS/UPMC) vient de mettre au point un « laboratoire sur puce », baptisé Ephesia, pour détecter, capturer et analyser de façon automatisée et avec une très grande efficacité les cellules tumorales dans des « micro-biopsies » de patients atteints de différents types de leucémies. Ces cellules, qui ont quitté la tumeur d'origine pour envahir d'autres sites, marquent le début d'une dissémination tumorale. Les repérer est une tâche délicate mais essentielle pour évaluer les risques d'évolution d'un cancer. Un très petit nombre de cellules tumorales suffit à ce prototype de détection par microfluidique, présenté dans *PNAS**, pour caractériser ces cellules et ainsi choisir le traitement le plus adapté. Les chercheurs et médecins de l'Institut Curie travaillent actuellement sur un système de nouvelle génération pour détecter, cette fois-ci, des cellules tumorales dans le sang.

« Dans notre système, le « tamis à cellules » est constitué d'un réseau de colonnes formées de microbilles magnétiques portant des anticorps dirigés contre des protéines de surface des cellules tumorales, en l'occurrence la molécule CD19 » explique Jean-Louis Viovy. Cet anticorps capture les lymphocytes B qui peuvent être à l'origine de plusieurs types de lymphomes en cas de mutations anormales dans leur génome. « Les microbilles magnétiques forment des canaux microfluidiques dont les dimensions

sont de l'ordre du micromètre, soit plus fin qu'un cheveu. Quelques microlitres d'échantillon nous suffisent ; ils peuvent être prélevés avec une micro-aiguille sous anesthésie locale, ce qui permet aux médecins d'éviter un acte chirurgical plus lourd » précise-t-il.

* Saliba A.-E. et al., Microfluidic sorting and high content multimodal typing of cancer cells in self-assembled magnetic arrays, *PNAS*, 2010, 107(33), p. 14524.

• Source : CNRS, 9 septembre 2010.

Pour en savoir plus :

www2.cnrs.fr/presse/communiquer/1974.htm?&theme=5.

Antidouleur, antidépresseur : une molécule « tout-en-un »

Opiorphine : c'est ainsi que Catherine Rougeot et son équipe de l'unité de Biochimie structurale et cellulaire (Institut Pasteur/CNRS) ont baptisé la molécule aux étonnantes propriétés qu'ils ont découverte chez l'homme. Dans deux articles du *Journal of Physiology and Pharmacology**, les scientifiques présentent les résultats de leurs recherches visant à caractériser le pouvoir antidouleur et antidépresseur de cette molécule.

En collaboration avec l'équipe ETAP du Technopôle de Nancy-Brabois, les scientifiques de l'Institut Pasteur ont montré *in vivo* que l'Opiorphine a, pour les mêmes doses, un pouvoir analgésique aussi puissant que celui de la morphine, aussi bien pour une douleur thermique et mécanique que pour une douleur tonique et chronique (qui « lance »). Les effets secondaires sont bien moindres que pour la morphine : pas d'accoutumance – il n'est pas nécessaire d'augmenter les doses pour obtenir un même effet antinociceptif (« antidouleur ») –, pas de constipation, et un pouvoir addictif – faculté à induire une dépendance psychologique – très réduit.

Les propriétés antidépresseuses de l'Opiorphine sont aussi particulièrement puissantes : chez l'animal, la molécule a, pour les mêmes doses, la même efficacité que l'imipramine, un principe actif utilisé pour le traitement de syndromes dépressifs. Elle ne provoque pour autant aucune réaction secondaire d'hyperexcitation, n'a pas d'effet sédatif, et n'affecte pas la mémoire à long terme, comme il est parfois reproché à certains médicaments antidépresseurs.

Douleur et dépression sont souvent associées : les patients dépressifs présentent généralement une sensibilité accrue à la douleur, et réciproquement une douleur chronique induit souvent un syndrome dépressif. Un médicament

à base d'Opiorphine, efficace aux mêmes doses contre la douleur et la dépression, présenterait ainsi l'avantage de pouvoir être utilisé en traitement des deux types d'affection. Dans cette perspective d'application thérapeutique, les scientifiques travaillent à présent à optimiser l'Opiorphine de synthèse qu'ils ont produite pour la rendre plus stable, de manière à augmenter sa biodisponibilité et sa durée d'action. C'est seulement après ces étapes indispensables que les premiers essais cliniques pourront être envisagés et permettront de réellement évaluer le potentiel thérapeutique de l'Opiorphine ou de son dérivé synthétique.

* Javelot H., Messaoudi M., Garnier S., Rougeot C., Human Opiorphin is a naturally occurring antidepressant acting selectively on enkephalin-dependent delta-opioid pathways, *Journal of Physiology and Pharmacology*, 2010, 61(3), p. 355 ; Rougeot C., Robert F., Menz L., Bisson J.-F., Messaoudi M., Systemically active human Opiorphin is a potent yet non-addictive analgesic without drug tolerance effects, *Journal of Physiology and Pharmacology*, 2010, 61(4), p. 483.

• Source : CNRS, 1^{er} septembre 2010.

Rhodia et l'Université de Bordeaux développent la chimie du végétal

Dans le cadre de la nouvelle Fondation de l'Université de Bordeaux, Rhodia soutiendra la chaire intitulée « la chimie du pin et des ressources naturelles », dont les travaux ont pour vocation d'augmenter la part des matières premières d'origine végétale dans l'industrie chimique. Le pin, ressource renouvelable disponible en France en grande quantité, est utilisé pour fabriquer des tensio-actifs ainsi que des produits entrant dans la composition de peintures et vernis. Rhodia, déjà présent dans la région avec son « Laboratoire du futur », UMR Rhodia/CNRS/Université de Bordeaux, compte sur la collaboration des laboratoires d'excellence de l'Université de Bordeaux pour développer des innovations marquantes et valorisables sur ces marchés ou procédés de fabrication.

• Source : Rhodia, 11 juin 2010.

Prix FutuRIS 2011 : appel à contributions

Pilotée par l'Association nationale de la recherche et de la technologie (ANRT), la plate-forme de prospective FutuRIS, qui anime des réflexions collectives et publie des travaux au sujet des interactions entre la recherche, l'innovation et la société, lance un appel à contributions dans le cadre de son programme

de travail 2010-2011. Cette 4^e édition du prix, doté de 8 000 €, vise d'une part à recueillir et publier dans l'ouvrage annuel *FutuRIS 2011* ou sous d'autres formats des textes rédigés par des experts ou des acteurs de la recherche et de l'innovation, et d'autre part à nourrir les interactions de FutuRIS avec son environnement. Il s'agit notamment d'analyser l'organisation et le fonctionnement du système français de recherche et d'innovation (SFRI), son positionnement international et son évolution probable, alors que ce système est aujourd'hui en pleine évolution.

• **Date limite de réception des résumés : 15 décembre 2010.**

www.anrt.asso.fr/fr/futuris/pdf/

Appel-a-contributions-Prix-FutuRIS-2011.pdf

Industrie

20 ans de Responsible Care® en France



Le Responsible Care® est né d'une initiative de l'industrie canadienne en 1985 et s'est installé en France en 1990. Depuis sa création, le concept s'est enrichi et s'est étendu à travers le monde pour être développé aujourd'hui par 54 fédérations, fédérées par le Conseil international des associations de la chimie (International Council of Chemical Associations, ICCA), avec l'ambition notamment d'apporter une réponse aux questions de développement durable.

Le 26 octobre dernier, l'Union des Industries Chimiques (UIC) a réuni plus de 110 industriels de la chimie et leurs parties prenantes à la Maison de la Chimie pour fêter les 20 ans du Responsible Care® autour d'un dîner-débat. Dans son discours d'ouverture, le président de l'UIC, Olivier Homolle, a rappelé qu'en 1990, les industriels de la chimie en France s'étaient engagés dans l'Engagement de Progrès, nom de baptême français de l'initiative, avec neuf principes orientés vers l'amélioration continue des performances en santé, sécurité et environnement, la communication de ces performances et la coopération avec les pouvoirs publics et les parties prenantes. Il a cité les apports de la Charte mondiale du Responsible Care®, soutenue par l'UIC et plusieurs de ses adhérents, en 2006 : accent sur une meilleure gestion des produits avec le développement de la stratégie mondiale des produits ;

www.maisondelachimie.com

Venez découvrir le nouveau visage du site de la Fondation de la Maison de la Chimie. La page d'accueil, tout en offrant des informations générales sur la Fondation, vous orientera sur la section dite des « Actions de la Fondation », qui présente ses multiples opérations menées en faveur de la promotion de la chimie, et sur la section dite du « Centre des congrès », qui présente les capacités d'accueil très prisées de la Maison de la Chimie.

ouverture vers le développement durable ; vérification extérieure de l'application des principes du Responsible Care®. Il a également rappelé les engagements pris en 2007 par la profession dans le cadre du Grenelle de l'Environnement : bilans carbone ou d'efficacité énergétique, accroissement des matières premières renouvelables dans les approvisionnements, développement des certifications environnementales et mise en place d'un dialogue régulier entre l'industrie chimique et la société. Il a enfin appelé l'ensemble des entreprises de la chimie à se rassembler autour de Responsible Care® qui doit devenir la « marque » de la chimie mondiale et à utiliser massivement le logo de l'initiative afin de lui donner de la visibilité.

Lors de cette soirée « spéciale 20 ans », de nombreux industriels sont ensuite venus témoigner de leur parcours pour faire partager leur expérience de la mise en œuvre du Responsible Care®. Parmi eux, un invité « d'honneur » : Michel Fourez, président de NOF Metal Coatings, PME de Picardie leader dans le domaine de la fabrication de produits à base aqueuse et de technologies pour revêtements anticorrosion à faible épaisseur respectant l'environnement, qui vient de se voir décerner le Responsible Care-Cefic Award 2010 parmi 53 dossiers en provenance de dix pays. Notons que cette société avait déjà reçu le Prix Pierre Potier « pour l'innovation en chimie en faveur du développement durable » en 2009 !

Sont également intervenus Frank Garnier, président de Bayer France, Pascal Juery, directeur général adjoint de Rhodia, Thierry Le Hénaff, PDG d'Arkema, et Jean-Marc Rieger, directeur de site de CHIMIREC-PPM. Pour tous, cet engagement est source d'innovations, ce principe vertueux au départ devient un principe d'action ! Jean-Marc Rieger a aussi souligné

l'importance de cet engagement pour une société comme la sienne, dont la mission est de collecter et de recycler les déchets dangereux : « *Nous ne pouvons pas vendre de la protection de l'environnement si nous travaillons comme des cochons.* »

D'autre part, Jean-François Renucci, secrétaire général de la Fédération CFDT de la chimie et de l'énergie (FCE-CFDT), a appelé à ce que le Responsible Care® soit au centre d'un dialogue social construit, avec une démarche suffisamment vulgarisée auprès des employés, ce qui n'est pas toujours le cas aujourd'hui même si l'on note une véritable évolution depuis 2005. Il faut notamment que les emplois visés par la « chimie nouvelle » soient pris en compte.

Deux jeunes étudiantes de l'École de chimie de Rennes, qui fêtaient également leurs 20 ans en 2010, ont apporté leur vision. Pour elles, « *l'avenir de la chimie passe forcément par la chimie plus verte ; c'est dans les mœurs de [leur] génération.* » Cette science doit être « *plus ouverte sur le monde* » ; « *il faut que ça se déploie dans les petites entreprises.* »

Giorgio Squinzi, le nouveau président du Cefic, a conclu cette table ronde en rappelant que le modèle français était heureusement très loin d'être un « modèle hors-série » et que cet engagement est également un enjeu majeur pour la chimie européenne.

Séverine Bléneau-Serdel

CHIMIREC et la valorisation des déchets pâteux avec solvants

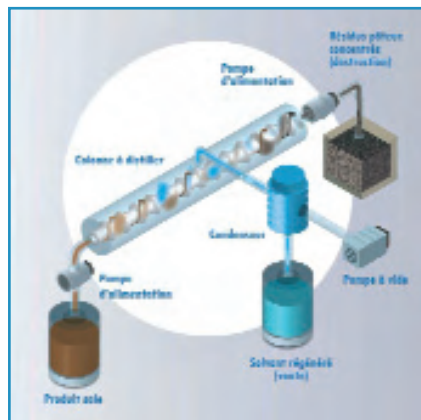


Schéma du nouveau procédé (© CHIMIREC).

Le volume de déchets pâteux en France est estimé à 200 000 tonnes. Traditionnellement, le traitement de ce type de déchets se fait par incinération. En septembre dernier, le groupe CHIMIREC a fait une démonstration de son procédé innovant qui permet de valoriser des déchets pâteux avec solvants (boues de peintures, vernis,

encres, colles, culots de distillation...). L'outil a été conçu et développé par le service R & D du groupe et deux ans de développement auront été nécessaires.

Le procédé élaboré est axé sur la production de matières premières régénérées (à hauteur de 60 %), sur la réutilisation des ressources et sur la diminution des rejets des composés organiques volatiles (COV). Une centaine de solvants différents peut ainsi être régénérée. Après traitement, le solvant récupéré sera revendu en tant que solvant régénéré et 40 % du produit initial restant partiront en valorisation énergétique.

Le système, qui fonctionne 24 h sur 24, permet de faire une séparation liquide/solide des produits épais. L'unité de valorisation est constituée de trois éléments horizontaux d'environ 7 m de long, de plusieurs condenseurs et d'un ensemble de pompes de transfert. Les trois éléments sont chauffés à une faible température et soumis à un vide poussé.

Spécialiste de la collecte et du traitement de déchets industriels issus de tous secteurs d'activités (administrations, automobile, collectivités, transport, aéronautique, énergie, BTP, chimie, pharmacie...), le groupe CHIMIREC est présent en France, en Pologne, en Turquie et au Canada. Il dispose de nombreuses plates-formes, de centres de traitement et de dépôts d'huiles offrant un service quotidien de proximité (www.chimirec.fr).

• Source : CHIMIREC, 30 septembre 2010.

Arkema et Purac s'accordent pour développer des copolymères à base de lactides

Arkema et Purac, société spécialisée dans les bioplastiques à base d'acide lactique, ont signé un accord de collaboration dans le domaine des copolymères à blocs fonctionnels à base de lactides, dans le but d'améliorer les propriétés thermomécaniques et physiques des polymères issus de bioressources comme l'acide polylactique (PLA) et d'envisager de nouvelles applications. Ces copolymères sont obtenus en combinant la technologie de catalyse organique de polymérisation par ouverture de cycle développée par Arkema et les monomères L-lactide et D-lactide de Purac.

• Source : Arkema, 13 septembre 2010.

Rhodia investit dans le photovoltaïque de 3^e génération

Rhodia a annoncé une prise de participation dans le capital de la start-up Eight19, issue du département de physique de l'Université de Cambridge (Cavendish Laboratory). Cet investissement permettra au groupe

de contribuer au développement de la technologie « photovoltaïque organique » en apportant son savoir-faire industriel et son expertise en matière de R & D. Sir Richard Friend, l'un des trois chercheurs fondateurs d'Eight19, a été le 1^{er} lauréat du prix Rhodia Pierre-Gilles de Gennes en 2008, récompensé pour ses travaux dans le domaine de l'électroluminescence des polymères semi-conducteurs. Ce prix a permis à Rhodia et Sir R. Friend de maintenir des liens forts qui ont abouti à cette collaboration.

Le photovoltaïque organique utilisera des polymères organiques semi-conducteurs pour offrir une énergie solaire à un coût inférieur aux technologies de 1^{ère} et 2^e générations. Les capteurs solaires se présenteront sous forme de films de type photographique, souples, légers et très faciles à installer, ouvrant l'accès à de nouveaux marchés tels que les modules intégrés au bâti, les textiles intelligents, ou encore les équipements électriques et électroniques mobiles. On s'attend à ce que le marché du photovoltaïque connaisse une forte expansion, avec un taux annuel de croissance de 20 à 30 %.

• Source : Rhodia, 14 septembre 2010.

Enseignement et formation

L'emploi des ingénieurs chimistes en 2009

Les premiers résultats de l'enquête menée par l'Union nationale des associations françaises d'ingénieurs chimistes (UNAFIC) viennent d'être publiés. Ils montrent notamment que la féminisation se poursuit : les femmes sont majoritaires dans les promotions les plus récentes de plusieurs écoles. 7 diplômés sur 10 sont passés par les classes préparatoires (CPGE et intégrées) et moins de 3 sur 10 ont bénéficié d'une bourse. Les stages de longue durée (3 mois minimum) sont généralisés, majoritairement à l'étranger pour les moins de 30 ans. Ces moins de 30 ans expriment trois souhaits : améliorer la formation en économie et en finances, la pratique de l'anglais et la formation à la gestion de projet et de processus. 8 diplômés sur 10 sont salariés (CDI) et cadres. Le taux de recherche d'emploi global est de 6 % ; il s'élève à 11,8 % pour les moins de 30 ans dont plus de 13 % poursuivent leur formation (thèse, 2^e diplôme...). Les entreprises qui emploient les ingénieurs chimistes sont

principalement des grandes entreprises de plus de 2 000 salariés (2/3 industries et 1/3 services), relevant du secteur privé, dont les établissements sont situés en Région parisienne, Rhône-Alpes, Alsace-Lorraine ou PACA. Les emplois pour les moins de 30 ans, essentiellement en recherche/production, se diversifient vers le commercial/ marketing et la gestion au-delà (plus de 25 % des diplômés de 45 ans et plus ont des fonctions de direction générale).

Si seulement un ingénieur chimiste sur deux n'a pas connu de changement dans sa situation en 2009, la plupart ont évolué (établissement, activité, niveau hiérarchique, affectation à l'étranger, nouvel employeur...) au cours de la période 2005/2009. Seulement un ingénieur sur deux déclare n'avoir aucune cause d'insatisfaction majeure dans son travail.

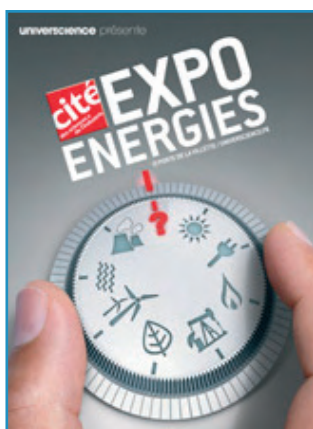
Les salaires sont conformes à ceux de l'ensemble des ingénieurs : le salaire médian (36 800 €) pour les moins de 30 ans évolue au bénéfice des ingénieurs chimistes pour les plus de 30 ans. La différence homme/femme inexistante pour les moins de 30 ans se manifeste au-delà. Les rémunérations de l'industrie sont toujours supérieures à celles des services (à l'exception des banques, assurances, finances).

Pour 2010, une augmentation de plus de 4 % est attendue par la majorité des ingénieurs chimistes ainsi que l'ensemble des ingénieurs. La crise n'a pas eu d'impact sur la vie professionnelle d'un ingénieur sur deux. Au niveau des entreprises : réduction d'effectif, gel des salaires et diminution de la sous-traitance sont les conséquences les plus fréquemment citées.

• Source : UNAFIC, octobre 2010.

Des Français aux Olympiades internationales de chimie

La délégation française aux Olympiades internationales a presque fait aussi fort que les champions d'Europe de natation cet été puisque les quatre étudiants sont revenus de ces 42^e Olympiades internationales qui se déroulaient à Tokyo du 19 au 28 juillet 2010 avec des médailles : une Médaille d'argent pour Rémi Patin (BCPST, Bordeaux, lycée Montaigne), 72^e/278, et Baptiste Couët (PCSI, Nantes, lycée Clémenceau), 88^e/278, et une Médaille de bronze pour Anton Curutchet (PCSI, lycée Cassin, Bayonne), 139^e/278, et Cédric Martin



© eppdCSI/csUPER

Expo Énergies

Aujourd'hui, la croissance démographique, le développement des pays émergents, le réchauffement climatique et l'épuisement de certaines ressources énergétiques comme le pétrole et le gaz naturel obligent à penser l'énergie autrement : c'est ce que propose la Cité des sciences et de l'industrie de Paris avec cette nouvelle exposition.

Pour approfondir ce sujet complexe, on peut lire les dossiers documentaires « Les défis de l'énergie, d'hier et à demain » sur le site de la Cité, et « Consommons moins et mieux : énergie et développement durable » sur le portail de la bibliothèque des sciences et de l'industrie (BSI).

Deux conférences sur le thème « Énergie : l'heure des choix » (accès libre et gratuit dans la mesure des places disponibles) viendront également enrichir le sujet : « La gestion de l'énergie : vers des réseaux intelligents ? », par Daniel Clément, directeur scientifique de l'Ademe (le 24 novembre à 18 h 30) ; « Énergie et géopolitique », par Claude Mandil, ancien directeur exécutif de l'Agence internationale de l'énergie (le 1^{er} décembre à 18 h 30), ainsi qu'une table ronde sur le thème « Consommation d'énergie : quelles responsabilités les entreprises ont-elles pour l'avenir ? (le 8 décembre à 18 h 30), avec J.-F. Minster (directeur scientifique de Total), P. Garderet (directeur scientifique d'Areva), P. Criqui (directeur de recherche au CNRS et directeur du Laboratoire d'économie de la production et de l'intégration internationale, LEPII) et F. Moisan (directeur scientifique de l'Ademe).

Sans oublier la bibliothèque des sciences et de l'industrie qui propose de nombreux dossiers sur « Les défis de l'énergie, d'hier à demain ».

Le livre de l'exposition « *Vers une énergie durable ?* » (coédition Universcience éditions/Le Pommier, rédigé par les deux commissaires scientifiques de l'exposition, Daniel Clément et Pierre Papon, est disponible en librairie.

• Jusqu'au 15 juin 2011.

www.cite-sciences.fr/francais/ala_cite/expositions/energie

www.universcience.fr/fr/bibliotheque-bis/content/c/1248109128150/les-defis-de-l-energie-d-hier-a-demain

(PCSI, Marseille, lycée Thiers), 140^e/278. Toutes nos félicitations aux jeunes lauréats !

• Les Olympiades internationales de chimie (IChO) sont organisées sous l'égide de Sciences à l'école (www.sciencesalecole.org). Le comité d'organisation est présidé par Daniel Secrétan, Inspecteur général de l'Éducation nationale. www.olympiades-de-chimie.org www.icho2010.org

(AB ou Cosmébio), ce label s'inscrit comme la nouvelle référence sur le marché de la peinture, qui pourra être étendue à d'autres domaines liés aux produits de décoration (enduits, colles, apprêts...).

Sécurité-Environnement

Du côté

des « peintures naturelles »

L'Association PURE (Peinture responsable et Respectueuse de l'Environnement), fondée en 2009 et soutenue par les Laboratoires Natura – lauréat du Prix Pierre Potier 2008 pour leur gamme de peintures 100 % écologique – lance *Peinture Nature*, un nouveau label écologique qui distingue deux niveaux de naturalité. Contrôlé par Ecocert, le référent en France et en Europe des labels environnementaux



Les deux labels « Peinture Nature » : produit de décoration à base d'au moins 90 % d'ingrédients naturels (à gauche), et produit de décoration exclusivement à base d'ingrédients naturels (à droite).

Par ailleurs, le marché des peintures naturelles (ou prétendues telles) étant devenu confus, un petit guide explicitant clairement comment décrypter les étiquettes de ces peintures a été mis en ligne, accessible à tous.

• www.peintures-natura.fr
<http://www.ipharos.fr/Guide-des-peintures-naturelles.html>

Livres



Matière sensible
Mousses, gels, cristaux liquides
et autres miracles

M. Mitov

186 p., 18 €

Science ouverte, Seuil, 2010

Un nouvel état de la matière ? Pas de tout : il s'agit bien de ce que les scientifiques ont coutume d'appeler la matière « molle » – amphiphiles, colloïdes, polymères... Insatisfait par ce qualificatif, l'auteur propose une autre traduction de « soft matter » qui souligne la susceptibilité d'icelle à l'environnement. Les neuf premiers chapitres présentent des exemples classiques tirés de la vie courante : la réussite d'une mayonnaise, l'importance de la vulcanisation du caoutchouc, la formation des bulles de champagne, la stabilité des mousses, le rôle du surfactant pulmonaire dans la respiration, l'encre du scribe. Les quatre chapitres suivants évoquent brièvement la pertinence de la « matière sensible » dans de larges domaines qui préoccupent nos sociétés : la cuisine, le vivant, le médicament, la matière en grains. Tous ces sujets ont déjà fait l'objet de bien des ouvrages, pourquoi donc celui-là ?

Il s'agit d'un essai qui s'adresse à un large public et l'originalité serait donc à chercher dans les choix de « vulgarisation ». Ceux-ci sont clairs : pas question d'ennuyer le lecteur avec les lois de la physique ou les créations moléculaires de la chimie. Il faut l'amuser, par des anecdotes, l'émerveiller, par des exemples spectaculaires. Et si l'on trouve ici ou là des mots barbares comme « transition de phase » ou « pression osmotique », l'explication des phénomènes utilise largement l'analogie, par exemple entre une phase nématique et un banc de poissons, ou la personnification, l'amphiphile est un médiateur, un conciliateur. Il n'est pas facile, dans ces conditions, de distinguer ce qui appartient à la science, c'est-à-dire à la connaissance des phénomènes et à ses applications, de ce qui découle des pratiques courantes, du savoir-faire, voire du hasard.

Le contraste avec le dernier chapitre n'en est que plus saisissant. Il est cette fois question de ce que l'usage qualifie de « miracle » : la liquéfaction du sang de Saint Janvier, qui se reproduit à Naples trois fois l'an et pour laquelle les mécréants aimeraient trouver une explication rationnelle. Et voilà que, face à ce phénomène inexplicable, l'auteur redevient

scientifique, enquêteur, expérimentateur. Il fait un autre choix de vulgarisation, plus classique, en entraînant le lecteur avec lui dans sa démarche. Avec prudence, il examine diverses hypothèses, autour de changements d'états de la « matière » contenue dans l'ampoule du reliquaire de Saint Janvier. La présentation met en relief les incertitudes, les difficultés et les tentatives de contournement grâce au raisonnement. C'est sur cette analyse rigoureuse et sensible d'un sujet, ô combien sensible pour les Napolitains, que se termine cet ouvrage. Félicitons l'auteur pour être revenu à cet « autre choix de vulgarisation ».

Annette Tardieu



Le Soleil, la Terre... la vie
La quête des origines

M. Gargaud, H. Martin, P. López-García,
 T. Montmerle, R. Pascal

300 p., 26,50 €

Belin, Pour la science, 2009

Astrophysique, astronomie, géologie biologique et chimie : chacune de ces sciences a son mot à dire sur la formation de l'Univers, la naissance de notre planète et sur les diverses formes de vie qui se sont développées depuis les origines. Mais croiser les regards que les spécialistes de ces sciences portent sur ces sujets et en faire émerger autre chose qu'une nouvelle nébuleuse est un pari original et audacieux !

Le défi a été relevé par un groupe de chercheurs qui ont abordé le problème en organisant une série de rencontres scientifiques ayant pour objectif d'établir, par une approche largement interdisciplinaire, la chronologie des événements qui se sont déroulés sur environ 4 milliards d'années (4 Ga), depuis la formation du système solaire jusqu'à l'apparition, il y a 540 millions d'années, des grandes espèces animales. Les conclusions sont présentées par les auteurs dans ce magnifique ouvrage, auquel une vingtaine de chercheurs français ont activement participé, en essayant de les rendre accessibles à un large public de culture scientifique.

Tout commence avec la naissance des étoiles et des planètes. On nous fait assister en direct à leur apparition ou à leur mort et on nous montre comment les astrophysiciens peuvent déterminer leur masse, leur âge et même prévoir leur destin, à partir des observations et des données spectrales fournies par les télescopes et satellites. On apprendra que la naissance de notre Soleil, il y a de cela 4,57 Ga, aurait été particulièrement rapide (quelques dizaines de milliers

d'années seulement), alors que la Terre n'aurait commencé sa vie de planète autonome qu'après un temps de gestation de quelques dizaines de millions d'années.

Les auteurs nous font découvrir cette Terre « hadéenne », durant la longue période qui s'étend de - 4,6 à - 4,0 Ga. On y voit le noyau terrestre se différencier du manteau, faisant ainsi apparaître le champ magnétique ; puis on nous décrit l'« océan magmatique » primitif, son atmosphère d'hydrogène et d'hélium et les divers événements successifs qui ont ensuite conduit à une situation où seront réunies des conditions géologiques et physico-chimiques compatibles avec l'émergence de la vie.

La partie la plus passionnante est sans doute celle qui traite de la « transition du non-vivant au vivant », que l'on situe entre - 3,5 et - 2,7 Ga. C'est la période « archéenne » durant laquelle sont apparues d'importantes masses continentales dont des reliques restent visibles de nos jours et occupent une surface encore non négligeable de la planète.

Malgré une atmosphère dépourvue d'oxygène, le passage d'une « soupe prébiotique » de matières organiques d'origine terrestre (synthèses activées par les UV en milieu gazeux, catalysées par les espèces minérales près des cheminées hydrothermales en milieu marin) ou extraterrestre (synthèses dans le milieu interstellaire et transfert *via* les météorites) à des organismes vivants, parfaitement organisés, capables de transformer de la matière et de l'énergie et de s'auto-réplicuer, pose encore bien des questions tant d'ordre scientifique que philosophique : qu'est-ce que la vie ? Où est-elle née ? Quels ont été les processus impliqués dans les métabolismes primitifs ? Comment s'est mise en place la machinerie d'échange et de traduction de l'information qui gouverne en particulier les processus de l'évolution des espèces ?

Multiplés sont les hypothèses et les scénarios proposés par les chimistes et les biologistes pour tenter d'apporter des réponses. Il en est fait une présentation détaillée et nous sommes ramenés aux concepts darwiniens avec une ébauche du portrait robot du « cenancêtre », le dernier ancêtre commun de tous les êtres vivants, puis lors de la description des processus de diversification qui ont conduit aux procaryotes (bactéries et archées) et, plus récemment (- 2 Ga), aux eucaryotes.

Une autre question intéressante est associée à l'apparition de la vie sur Terre : est-elle apparue en une seule fois ou a-t-elle émergé et disparu à de multiples reprises, en particulier à la fin de la période hadéenne au cours de laquelle un épisode de bombardement météoritique « tardif » très intense, ayant affecté la

Terre et la Lune, aurait pu détruire toute forme de vie si elle était déjà apparue ? Les auteurs nous font entrevoir toutes les difficultés auxquelles se heurtent les recherches de traces de vie dans des roches très anciennes contemporaines de ces cataclysmes, pour tenter d'élucider cette énigme toujours d'actualité.

La dernière partie du livre nous transporte sur une Terre plus proche de celle que nous connaissons aujourd'hui : on y aborde la période « protérozoïque » qui fait suite à l'archéenne à partir de - 2,5 Ga. On assiste à la dislocation du super-continent de la Pangée et surtout à un phénomène majeur : l'apparition de l'oxygène atmosphérique. Cet événement, dont l'origine est attribuée à l'activité des cyanobactéries qui réalisent la photosynthèse oxygénique à partir d'eau et de CO₂, ouvre pour les êtres vivants la possibilité d'une stratégie métabolique nouvelle : la respiration aérobie.

Malgré des perturbations ponctuelles associées à des événements tels que des périodes de glaciation ou des impacts de météorites, il est montré comment la population des organismes vivants se diversifie et s'adapte aux nouvelles conditions liées à l'oxygénation de l'atmosphère. L'apparition des eucaryotes se situe probablement vers - 2,0 Ga ; elle est le prélude à l'« explosion cambrienne » qui verra le jour vers - 0,5 Ga avec l'émergence de plusieurs grandes lignées d'organismes plus complexes : algues, plantes, champignons et animaux, dont l'âge peut être maintenant estimé grâce aux méthodes de « datation moléculaire ».

L'épilogue de cette longue histoire nous renvoie aux interrogations des scientifiques et des philosophes sur les possibilités de vie sur d'autres planètes du système solaire ou de systèmes extrasolaires, en particulier après la découverte en 2009 de deux « exoplanètes » où l'eau pourrait être présente à l'état liquide et qui sont ainsi considérées comme « habitables au sens astronomique » !

Le rapide survol esquissé ci-dessus ne donnera qu'une idée de la masse impressionnante d'informations qui ont été rassemblées et proposées ici au lecteur. Il serait en outre très réducteur si nous ne soulignons pas les extraordinaires efforts prodigués par les auteurs et l'éditeur pour faire un magnifique ouvrage didactique, constellé de photos et surtout de diagrammes et schémas très explicites. Le lecteur est ainsi remarquablement accompagné dans ce parcours exploratoire sur le fleuve du temps pour découvrir le panorama fantastique de l'évolution de l'Univers et du monde vivant sur notre Terre.

Tout cela fait de cet ouvrage un superbe livre de référence qui honorera aujourd'hui la bibliothèque de tout « honnête homme » !

Jean-Claude Daniel



Alternative solvents for green chemistry

F.M. Kerton
226 p., 89 £
RSC Publishing, 2009

Ce livre propose un survol rapide des nouvelles tendances en matière de solvants alternatifs pour le domaine en vogue de la chimie verte. L'ouvrage est écrit par un seul auteur, ce qui permet une homogénéité dans le discours. Cependant, on peut noter une aisance contrastée selon les chapitres qui se traduit parfois par des imprécisions, comme par exemple dans la description de la polymérisation en émulsion aqueuse. On trouve aussi quelques confusions comme lorsque le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) est présenté comme un polymère soluble dans le CO₂ supercritique (le PTFE n'est pas soluble dans le scCO₂, sauf pour de très faibles masses molaires). Le texte repose beaucoup sur quelques revues clés, citées en références, généralement récentes (jusqu'à 2008) et vers lesquelles le lecteur est à juste titre renvoyé pour plus de précisions.

Il ne faut pas chercher dans ce livre une analyse pointue de spécialistes du domaine, mais plutôt une bonne présentation générale des différentes opportunités offertes aux chimistes pour être plus en phase avec les douze principes de la chimie verte grâce à un choix judicieux de solvants. En ce sens, il s'agit d'un bon ouvrage à vertu éducative pour inciter la communauté des chimistes à s'intéresser à ces nouveaux solvants, à mieux les connaître, et finalement à participer au développement du domaine.

L'ouvrage est constitué de dix chapitres. Le premier concerne principalement les critères disponibles pour sélectionner un solvant plus vert (ex : analyse du cycle de vie). La meilleure alternative aux solvants étant de ne pas en utiliser, le deuxième chapitre traite de la chimie « sans solvant ». Le troisième présente comment l'eau peut être utilisée comme solvant alternatif de premier choix. Comme dans chaque chapitre, une série d'exemples chimiques illustratifs est proposée. Le quatrième chapitre traite des fluides supercritiques, parmi lesquels le CO₂ supercritique est le plus utilisé, en synthèse organique, en extraction, mais aussi en synthèse et modification de matériaux. L'eau sous-critique et supercritique est aussi présentée avec

d'énormes potentialités mais également des difficultés à résoudre en termes de procédés (ex : résistance des matériaux). Le cinquième chapitre s'intéresse aux solvants renouvelables tels que le glycérol. Leur développement est lié à la bioraffinerie, c'est-à-dire à la conversion de la biomasse, domaine en très forte progression actuellement en raison des enjeux de politique énergétique (ex : biodiesel). Le sixième présente les caractéristiques des liquides ioniques. Il s'agit d'un domaine très dynamique là aussi, encore en essor, quoique plus controversé en raison du manque de données sur la toxicité de ces solvants. Le septième s'attache à décrire les spécificités des solvants fluorés ; il s'agit d'une chimie assez spécifique plutôt réservée à des marchés de haute valeur ajoutée. Le huitième chapitre présente l'utilisation de polymères liquides comme solvants, parmi lesquels le poly(éthylène glycol) (PEG) et le poly(diméthylsiloxane) (PDMS) sont les plus utilisés. Il s'agit d'un domaine émergent, quelque peu exotique, qui reste largement à explorer. Le neuvième concerne les solvants ajustables et stimulables ; il s'agit par exemple des liquides expansés par du CO₂ ou des tensioactifs stimulables. Ce domaine, original et innovant, est à première vue un peu restreint car peu mature, mais il pourrait rapidement mener à de nouvelles avancées. Finalement, le livre clôt sur un chapitre qui met en exergue quelques études de cas industriels. On y retrouve l'eau, le CO₂ et les liquides ioniques, avec des exemples plus ou moins récents qui montrent que ces solvants ont déjà pu s'imposer avec succès sur le plan industriel.

Ce livre sera utile aux ingénieurs R & D, aux enseignants et aux chercheurs et doctorants désireux d'acquérir une vision générale des solvants alternatifs pour la chimie verte.

Patrick Lacroix-Desmazes



Art et science de la couleur Chevreul et les peintres, de Delacroix à l'abstraction

G. Roque
657 p., 16,90 €
Gallimard, 2009

Les chimistes associent Eugène Chevreul à ses travaux sur les corps gras, considérant que ses recherches sur les couleurs étaient des « productions chimériques ». Cependant, sa mémoire est restée plus vivante chez les artistes que chez les chimistes.

Dans une nouvelle édition mise à jour de son ouvrage paru en 1997 (éd. Jacqueline Chambon), issu de sa thèse, Georges Roque nous dit pourquoi. Son propos, dit-il, était de combler une lacune « *du point de vue tant de l'histoire des sciences que de l'histoire de l'art en rendant à Chevreul la place qui lui revient parmi les théoriciens de la couleur.* » L'auteur avait organisé en 1989 un colloque international au Muséum national d'histoire naturelle à l'occasion du centenaire de la disparition de Chevreul (« Michel-Eugène Chevreul : un savant, des couleurs », MNHN/EREC, 1997). Il consacre ici 470 pages à l'analyse *De la loi du contraste simultané des couleurs, et de l'assortiment des objets colorés, considéré d'après cette loi dans ses rapports avec la peinture, les tapisseries des Gobelins, les tapisseries de Beauvais pour meubles, les tapis, la mosaïque, les vitraux colorés, l'impression des étoffes, l'imprimerie, l'enluminure, la décoration des édifices, l'habillement et l'horticulture* (Pitois-Levrault, 1839), suivies d'environ 80 pages d'appendices : chronologie parallèle entre la biographie de Chevreul et les événements artistiques contemporains, lexique des termes utilisés par Chevreul, bibliographie, notes des différents chapitres, index analytique et index des noms, table des illustrations.

L'ouvrage est structuré en deux parties : la première, Chevreul et les couleurs, occupe dix chapitres, et la seconde, la réception de la loi du contraste simultané, les huit chapitres suivants. La démarche conjugue histoire, philosophie et esthétique. L'auteur définit la perception des couleurs comme une activité culturelle, collective et historique, avec des lois et des règles (couleurs complémentaires), interactive et cognitive.

Par « système chromatique », propre à chaque peintre, il entend l'ensemble des facteurs, conscients ou non, qui organisent sa perception chromatique et sa façon de la rendre, certains partagés, d'autres personnels. L'auteur tente ici cette analyse pour Delacroix, Van Gogh, Gauguin, Seurat, Signac et Delaunay, afin d'examiner la part qu'a pu prendre la théorie de Chevreul dans leur construction chromatique. Il nous invite à distinguer les théories scientifiques (elles visent à expliquer les phénomènes chromatiques en termes de mécanismes physiques, physiologiques, etc.) des théories artistiques (dont l'objectif est de fournir des règles aux artistes) : Chevreul a constaté que deux couleurs complémentaires juxtaposées s'exaltent l'une l'autre (théorie scientifique), les artistes feront de cette exaltation un principe d'harmonie chromatique (théorie artistique).

Au départ de l'histoire de Chevreul avec les peintres, il y a un intérêt commun pour les « couleurs accidentelles » avec des objectifs bien différents : lui, pour les

corriger ; eux, pour en tirer parti. Nous devons à Chevreul d'avoir compris que les différences de bleu observées lorsqu'on regarde un même bleu juxtaposé à du jaune ou à du noir n'avaient rien d'accidentel, mais étaient au contraire universelles et permanentes, et donc susceptibles d'être étudiées scientifiquement et exprimées sous forme de loi.

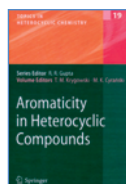
Georges Roque analyse le *Mémoire sur l'influence que deux couleurs peuvent avoir l'une sur l'autre quand on les voit simultanément* (1828) et son développement (*De la loi...*) en soulignant la richesse du concept de propriétés organoleptiques, créé par Chevreul, la vigueur de sa méthode scientifique *expérimentale a posteriori*, sa puissance de généralisation et la liberté intellectuelle qui l'a fait sortir des classements disciplinaires académiques convenus, sans cesser d'être chimiste. Il s'attache à faire ressortir des expressions de Chevreul audacieuses comme des prophéties : « *l'œil a un plaisir incontestable à voir les couleurs, abstraction faite de tout dessin.* »

Dans les chapitres 3 à 5, il clarifie la définition des couleurs complémentaires, véritable paradigme depuis deux siècles, dans lequel se situe la pensée de Chevreul et celles de contraste et de mélange telles qu'il les entendait. La loi de Chevreul, dit-il, est une loi structurale qui examine les combinaisons chromatiques plutôt que les couleurs individuelles. De cette loi découlent des règles d'harmonie qui devaient retenir l'attention des artistes. Chevreul ne décrit pas des expériences de « *cabinet de curiosités* », ses recherches sont « *en vue de l'application* », ce qui l'amène à concevoir une représentation graphique classificatoire des couleurs.

Dans la seconde partie de l'ouvrage, G. Roque analyse comment les peintres ont utilisé son enseignement à défaut de le bien comprendre.

Les chimistes apprendront beaucoup à suivre l'auteur dans cet exposé patient et clair sur Chevreul et l'unité de sa pensée et de sa méthode, sur la couleur et sur l'histoire de l'art.

Josette Fournier



Aromaticity in heterocyclic compounds

Topics in heterocyclic chemistry, vol. 19

T.M. Krygowski, M.K. Cyranski (eds)

344 p., 294,35 €

Springer, 2009

La chimie hétérocyclique joue un rôle majeur en synthèse organique-organo-métallique, pharmacie, science des matériaux. Pour le praticien de la chimie hétérocyclique, les questions d'aromaticité et de réactivité prennent une grande importance et ont un impact majeur en chimie organique moderne. Dans la série « Topic in heterocyclic chemistry », ce volume traite de l'aromaticité de différents composés hétérocycliques mais les méthodes de synthèse et les connaissances actuelles concernant leurs structure et propriétés chimiques, réactivité, stabilité et intérêt biologique y sont également présentées.

Le premier chapitre est consacré aux données récentes de thermo-chimie des dérivés oxygénés, azotés et soufrés en séries indanique et indénique – l'analyse de ces données permettant de discuter de la stabilisation par aromaticité et des contraintes stériques, en particulier dans le cas de molécules contenant un fragment saturé.

Le chapitre II traite de la chimie et des données physico-chimiques des composés hétérocycliques à 3, 4, 5 et 6 chaînons possédant un atome de phosphore, avec une présentation claire de la contribution du phosphore sur ces molécules. Par exemple, les données collectées pour le cyclopentadiène et le phosphole indiquent que ce dernier est plus aromatique que le cyclopentadiène.

Le chapitre III traite, à l'aide des données spectroscopiques RMN ¹H et UV-visible, de la délocalisation des électrons π en relation avec la tautomérisation et les propriétés chimiques des porphyrines et porphyrinoïdes. La partie majeure de ce chapitre concerne l'aromaticité locale (un ou quelques cycles) ou sur la totalité du macrocycle. Compte tenu du rôle clé des porphyrines d'un point de vue biologique, une meilleure compréhension de leur structure électronique est importante. Cette présentation devrait aider les chimistes du domaine à élaborer de nouveaux systèmes porphyriniques originaux possédant de nouvelles propriétés.

Le chapitre IV concerne principalement trois domaines des hétérocycles aromatiques : calculs théoriques, tautomérisation et spectroscopie RMN. Les problèmes d'analyse conformationnelle, d'équilibre acido-basique et de liaisons hydrogène y sont également discutés, essentiellement à l'aide des méthodes théoriques.

Dans le 5^e chapitre, Balaban présente les composés hétérocycliques à six chaînons avec un seul hétéroatome : arsabenzènes, borabenzènes, sylabenzènes, pyridiniums, pyriliams, etc. (N, O, S, Se, Te, PR₃, Sb, Bi...). En complément de l'aromaticité, d'autres aspects qualitatifs de ces composés sont étudiés, comme la réactivité, la géométrie moléculaire et les propriétés magnétiques. Krutošiková et Gracza y présentent des études récentes

Vient de paraître !



FutuRIS 2010 La recherche et l'innovation en France

Sous la direction de
J. Lesourne et D. Randet
464 p., 27 €
Éditions Odile Jacob, 2010

Quelle création de valeur pour sortir de la crise ? Quels sont les nouveaux enjeux socio-économiques ?

Cet ouvrage s'adresse à ceux qui souhaitent se repérer dans le paysage mouvant de la recherche ou suivent avec intérêt les mutations contemporaines des politiques publiques.

et surtout les préparations d'hétéro-analogues du pentalène dianion dans lequel le fragment CH est remplacé par un atome d'oxygène, NH, S, Se et Te. Ce chapitre est clairement présenté et le lecteur pourra ainsi facilement trouver les réactions et les méthodes clés utilisées pour leurs préparations. Enfin, le 6^e chapitre est dédié aux compo-

sés aromatiques et aux dérivés parents séléniés, à leurs préparations (séléno-hétérocycles, sélénadiazoles, etc.) ainsi qu'à leurs applications en chimie des matériaux (électroconducteurs) et des composés bioactifs (antioxydants, antiviraux, antitumoraux).

Cet ouvrage, qui contient une bibliographie conséquente (724 références), devrait être utile et stimuler les chimistes spécialisés en chimie hétérocyclique.

Jean-Pierre Genet



Terre & eau, air & feu Histoires de sciences

P. Laszlo
277 p., 8 €
Éditions Le Pommier, 2009

Cette édition de poche est une édition augmentée et mise à jour de l'ouvrage paru en 1999 dans une version illustrée. Reprenant en quatre parties distinctes les

quatre « éléments » du monde distingués par Empédocle et Aristote, Pierre Laszlo donne pour chacun d'eux, sous forme de très courts chapitres, des réponses aux questions triviales ou complexes que se pose le grand public à propos des phénomènes observés dans ces quatre éléments. C'est ainsi que les notions de géologie et de biologie dans la partie Terre, de physique et de chimie dans la partie Eau, de météorologie et d'astrologie dans la partie Air et à nouveau de physique et de chimie dans la partie Feu, nécessaires pour l'explication des phénomènes naturels (la mémoire ou l'odeur de la Terre, la couleur de l'eau, celles du ciel, la flamme) ou créés par l'homme (le travail de l'argile, la purification de l'eau, les traînées dans l'air, les feux d'artifice) nous sont données sous une forme accessible au plus grand nombre. Les données scientifiques sont accompagnées de digressions philosophiques, notamment sur les rapports qu'entretiennent la science et la société, et par une bibliographie très documentée. Ce petit livre, de lecture aisée, apprendra bien des choses aux non-scientifiques, et même parfois aux scientifiques qui les ont oubliées.

Yves Dubosc

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

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



N° 927 (octobre 2010)

Le laser, 50 ans de découverte

Au sommaire de ce numéro spécial élaboré avec la Société Française de Physique :

- L'UdPPC et la SFP célèbrent ensemble le cinquantenaire de la découverte du laser, par M. Izbicki, M. Ducloy.

Introduction

- Le laser : 50 ans de dialogue entre science et applications, par G. Dupuis, C. De Novion, F. Bretenaker.

Histoire et principe des lasers

- Souvenirs de la genèse du laser, par C.H. Townes.

- Le laser : principe de fonctionnement, par C. Schwob, L. Julien.

- Les différents lasers : un tour d'horizon, par S. Forget, I. Robert-Philip, P. Balcou.

Les lasers de l'extrême

- Les nanolasers, par I. Abram, A. Beveratos, I. Robert-Philip.

- Sources cohérentes de laboratoire dans l'extrême ultraviolet, par T. Ruchon, P. Salières, P. Zeitoun, S. Sebban.

- La fusion thermonucléaire par laser, par M. Decroisette.

Mesures de grande précision

- Des lasers à impulsions femtosecondes pour mesurer les fréquences, par A. Amy-Klein.

- Atomes froids : réseaux optiques et horloges, par M. Leduc, P. Lemonde.

- Le laser : un outil de choix pour l'interférométrie atomique, par A. Landragin, F. Pereira dos Santos.

Quelques exemples d'application des lasers

- La cohérence de la lumière et l'imagerie des tissus du corps humain, par A.C. Boccara.

- Applications médicales du laser, par S. Mordon.

- Des lasers pour les télécommunications optiques par fibres, par M. Alouini.

- Les lidars atmosphériques, par J.-P. Cariou, L. Sauvage.

- Deux exemples d'applications industrielles des lasers, par P. Aubourg, F. Fariaut, P. Mauchien, F. Salin.

- Faire de la physique autour des fontaines lasers, par S. Forget, C. Daussy, P.-E. Pottie.



N° 928 (novembre 2010)

- Enseignement technologique, quel avenir ?, par le Bureau national.

- Théorie cinétique de la pesée d'un gaz, par M. Devaud, J. Treiner.

- Difficultés d'apprentissage liées aux représentations en chimie, par J.-F. Le Maréchal, D. Cross.


- L'amplification iodométrique ou comment doser de faibles quantités de réducteur ?, par C. Canlet, J.-P. Bayle.

- Année internationale de la chimie 2011 :


Centième anniversaire de l'attribution du prix Nobel de chimie à Marie Skłodowska Curie

Inauguration à la Sorbonne pour le centième anniversaire de Marie Skłodowska Curie.

Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr

25 novembre 2010 
**Journée du groupe
 Électrochimie**
*Nanomatériaux pour les batteries
 lithium et les superconducteurs*
 Grenoble
 • <http://www.omnt.fr/index.php/fr/seminaire/afficher/15>

26 novembre 2010 
Journée Grand Sud-Ouest
 Montpellier
 • <http://event.enscm.fr/gso2010>

2 décembre 2010 
**Journée du Club Histoire
 de la chimie**
 Paris
 La chimie allemande face à l'affirmation
 d'une industrie française concurrente à
 la veille de la Seconde Guerre mondiale
 (journée initialement prévue le 23 sep-
 tembre).
 • danielle.fauque@u-psud.fr

2-3 décembre 2010 
Chimiométrie 2010
 Paris
 • <http://www.chimiometrie.fr/chemom2010>

6-10 décembre 2010 
ElecMol'10
*5th International meeting
 on molecular electronics*
 Grenoble
 • <http://www.elecmol.com>

2-3 février 2011 
25^e Forum Horizon Chimie
 Paris
 • <http://www.horizon-chimie.fr>

3-4 février 2011 
JCC 2011
Journées Chimie de coordination
 Angers
 • [http://moltech-anjou.univ-angers.fr/
 JCC2011/Site/accueil.htm](http://moltech-anjou.univ-angers.fr/JCC2011/Site/accueil.htm)


6-10 mars 2011 
Hybrid materials 2011
*2nd International conference
 on multifunctional, hybrid
 and nanomaterials*
 Strasbourg
 • <http://www.hybridmaterialsconference.com>

13-18 mars 2011
Pittcon 2011
*Conference and exhibition
 for laboratory science*
 Atlanta (GA, États-Unis)
 • <http://www.pittcon.org>

28-30 mars 2011
Intersol'2011
Sol, sédiments et eau
 Lyon
 • <http://www.intersol.fr>

30-31 mars 2011
WMP 2011
World materials perspectives
 Nancy
 • <http://www.wmp-roadmaps.org>

11-14 avril 2011
EICC-1
*1st EuCheMS inorganic chemistry
 conference*
 Manchester (Royaume-Uni)
 • [http://www.rsc.org/ConferencesAndEvents/
 RSCConferences/EICC1/index.asp](http://www.rsc.org/ConferencesAndEvents/RSCConferences/EICC1/index.asp)


11-15 avril 2011 
Carbohydrate chemistry
*From synthesis to applications
 European young investigators
 workshop*
 Lyon
 • <http://www.euroglycoscience2011.gwdg.de>

25-28 avril 2011
XXXI^e JIES
*Journées internationales
 de l'éducation scientifique*
 Chamonix
 • <http://www.jies-chamonix.org>

27-29 avril 2011
EuroPACT 2011
*2nd European conference on process
 analytics and control technology*
 Glasgow (Royaume-Uni)
 • [http://events.dechema.de/Tagungen/
 EuroPACT+2011.html](http://events.dechema.de/Tagungen/EuroPACT+2011.html)

29-30 avril 2011
Renacom 2011
*6^e Symposium international
 sur la chimie organométallique
 et la catalyse*
 Errachidia (Maroc)
 • <http://www.fst.ac.ma/renacom2011>

22-26 mai 2011
ICAS 2011
*International congress on analytical
 sciences*
 Kyoto (Japon)
 • <http://icas2011.com>

23-26 mai 2011 
ElecNano4-7th ECHEMS
*Electrochemistry in nano-
 structuration of substrates
 and energy*
 Paris
 • <http://elecnano.univ-paris-diderot.fr>

19 janvier 2011

Dans le cadre des colloques
 « Chimie et... »
 de la Fondation de la Maison de la Chimie :

Chimie et habitat

Au programme :
 Efficacité énergétique, confort intérieur,
 éco-toxicologie des produits et matériaux...

Inscription gratuite mais obligatoire

• www.maisondelachimie.com




© andrzej/Fotolia.

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique **Manifestations**.

Pionnière dans la caractérisation de combine la SPRi et le MALDI-ToF sur

Elodie Ly-Morin¹, Wilfrid Boireau^{2a}, Patrick Ducoroy^{2b}, Sophie Bellon³, Chiraz Frydman¹

1 HORIBA Scientific, Chilly-Mazarin, France, 2 Clinical-Innovation / Proteomic Platform (CLIPP), a Institut FEMTO-ST, CGFL – 1 rue du Pr Marion – 21000 Dijon, France, 3 GenOptics – HORIBA Scientific, Orsay, France

La résonance plasmonique de surface (SPR) est une technologie optique permettant d'étudier les processus de cinétique (association et dissociation) et d'affinité d'une interaction, la détermination de concentration d'analyte ainsi que la détection en temps réel de molécules interagissant entre elles. La SPR est devenu un outil puissant pour l'analyse des interactions moléculaires et pour l'aide au développement de médicaments, au criblage d'anticorps et à la recherche contre le cancer (compréhension de la signalisation moléculaire), ...

Le phénomène de SPR se produit quand la lumière interagit à l'interface de la surface métallique d'une biopuce et d'un milieu liquide. Ceci permet de mesurer les modifications de l'indice de réfraction en surface de la biopuce qui peuvent être corrélées à des variations de masse. De telles variations peuvent être induites lors d'une interaction biomoléculaire à la surface de la puce entre les ligands immobilisés (molécules sondes) et les analytes capturés (molécules cibles). La technique de SPR permet de caractériser en temps réel les affinités biomoléculaires se produisant au voisinage de la surface de la biopuce sans marquage préalable des analytes.

L'approche innovante d'imagerie (SPRi) offerte par HORIBA Scientific-GenOptics apporte à la SPR une nouvelle dimension. Elle permet de visualiser la surface entière de la biopuce en temps réel à l'aide d'une caméra vidéo CCD. Grâce à cette configuration, les biopuces peuvent être préparées sous un format matriciel où chaque plot correspond à un ligand particulier immobilisé. Plusieurs centaines de molécules différentes peuvent être déposées à l'aide d'un robot (« spotter » ou « arrayer »), permettant d'accéder à des informations à haut débit. Les fonctionnalités de multiplexage de la SPRi s'adaptent à n'importe quel plan d'expérience sans concession. La sensibilité de la SPRi n'est toutefois pas compromise car des concentrations en analyte aussi faibles que le nano-molaire peuvent être détectées dans des milieux biologiques complexes.

Les applications de la SPRi dans les domaines de la biologie et de la santé sont vastes, on recense notamment les interactions protéines -protéines¹, ADN -ADN^{2,3}, peptide-protéine⁴, polysaccharides -protéines⁵ ou encore protéine -cellule^{6,7}. La flexibilité des appareils HORIBA Scientific-GenOptics permet d'analyser des échantillons complexes tels que des extraits cellulaires ou du plasma pour des applications cliniques.

La combinaison des biocapteurs SPRi en format « array » avec la spectrométrie de masse par désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI-MS) est une approche innovante pour la caractérisation de marqueurs dans les fluides biologiques. Les analytes capturés par SPRi peuvent être identifiés et caractérisés par l'analyse des masses et des séquences des peptides générés après traitement. Le principal challenge clinique étant d'utiliser les modifications moléculaires comme potentiel nouveaux marqueurs spécifiques. La SPRi-MS ouvre une voie nouvelle de détection, de quantification et de caractérisation fine des structures des protéines d'intérêt. Sa finalité est de permettre une meilleure discrimination des sous-espèces protéiques au sein d'une famille de marqueurs.

Dans ce contexte, l'innovation repose sur le couplage de ces deux techniques sans réduire les performances de chacune d'entre elles⁸. La plupart des stratégies de SPR-MS utilisées dans la dernière décennie imposaient d'éluer l'analyte capturé et de l'analyser par spectrométrie de masse ESI (ionisation electrospray) ou MALDI de manière découplée. Cette procédure comporte de nombreuses limitations (durées d'analyses augmentées, perte de la capacité d'analyse en multiplex, perte de sensibilité, risque de contamination etc...) qui ont freiné le développement de la SPR-MS dans le domaine du diagnostic.

Le format ouvert des appareils HORIBA Scientific-GenOptics rend le couplage à la spectrométrie de masse plus facile et rapide⁹. La plateforme SuPRa-MS (Surface Plasmon Resonance in arrays coupled with Mass Spectrometry) combine la SPRi et la MS sur une même biopuce. La biopuce (SPRi-Slide) est utilisée comme support à la fois pour la capture par SPRi, pour le prétraitement de l'analyte (digestion enzymatique et déposition de la matrice) et comme cible MALDI pour l'analyse en spectrométrie de masse. Il n'est donc plus nécessaire d'éluer l'analyte capturé. (Figure 2).

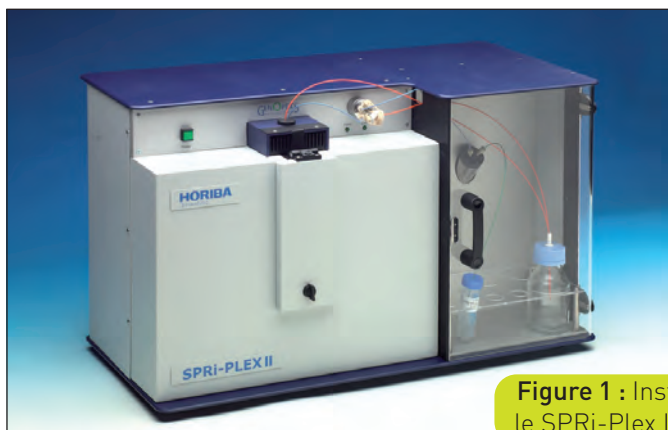


Figure 1 : Instrument d'HORIBA Scientific : le SPRi-Plex II

biomarqueurs, la plateforme SuPRa-MS une même biopuce

Université de Franche-Comté, CNRS, ENSMM, UTBM - F-25044 Besançon, France, b Centre Hospitalier Universitaire Dijon -



Figure 2 : La plate-forme SuPRa-MS

Une preuve de concept du couplage SPRi-imagerie MS a été effectuée pour la détection de la protéine recombinante LAG3 dans le plasma. La fraction soluble de cette protéine est considérée comme un biomarqueur potentiel du cancer du sein¹⁰. Pour cela, un anticorps de souris (IgG2A) dirigé contre LAG3 a été immobilisé sur une SPRi-Slide grâce à une chimie de surface compatible avec la MS (chimie de type NHS). L'albumine de sérum de rat (RSA) a été utilisée comme agent bloquant pour éviter les fixations non-spécifiques à la surface de la biopuce. Les interactions spécifiques entre la protéine LAG3 (ajoutée dans du plasma) et l'IgG2A ont été mesurées par SPRi conduisant à la capture de quelques femtomoles/mm² de LAG3 au sein des spots d'analyse.

Après traitement de la SPRi-Slide (digestion enzymatique et dépôt de matrice) la surface de celle-ci est analysée par MALDI-MS et MS/MS (Ultraflex, Bruker Daltonics). En affichant la distribution des pics de masse spécifiques aux peptides de la protéine LAG3 et à la RSA respectivement, il a été possible de construire l'image par spectrométrie de masse des plots de LAG3 directement sur la SPRi-Slide (Figure 3).

La plateforme SuPRa-MS est pionnière dans le couplage de l'imagerie SPR et l'imagerie MS. Elle offre la possibilité d'avoir accès à des informations moléculaires en multiplex de biomarqueurs cliniques.

L'analyse multiplexée par SPRi avec les appareils HORIBA Scientific-GenOptics génère des informations rapides et à haut-débit en temps réel de plusieurs centaines d'interactions en parallèle. Cette technologie est sensible et ne requiert pas l'utilisation de marquages spécifiques. Elle permet de diminuer les étapes de travail et les coûts en consommables pendant les phases d'optimisation. Le couplage SPRi-MS est simple est rapide, et deviendra rapidement un outil indispensable pour la caractérisation de modifications moléculaires, modifications pouvant être utilisées comme marqueurs cliniques.

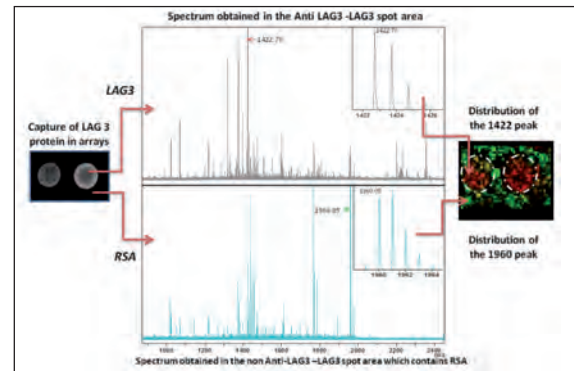


Figure 3 : Détection sur puce, identification et imagerie de la protéine LAG3 (marqueur potentiel du cancer du sein) à 10 nM dans le plasma humain à l'aide de la plateforme SuPRa-MS.

Références :

1. Uzun and al. (2009) Production of surface plasmon resonance based assay kit for hepatitis diagnosis. *Biosensors and Bioelectronics*. 24(9): 2878-2884
2. Spadavecchia and al. (2009) New cysteamine based functionalization for biochip applications. *Sensors and Actuators B*. 143(1):139-143
3. Corne and al. (2008) SPR imaging for label-free multiplexed analyses of DNA N-glycosylase interactions with damaged DNA duplexes. *Analyst*. 133: 1036-1045
4. Prieto and al. (2009) Synaptonemal complex assembly and H3K4Me3 demethylation determine DIDO3 localization in meiosis. *Chromosoma*. 118: 617-632
5. Mercey and al. (2008) Polypyrrole oligosaccharide array and surface plasmon resonance imaging for the measurement of glycosaminoglycan binding interactions. *Anal. Chem*. 80(9): 3476-3482
6. Roupioz Y. and al. (2009). "Individual Blood-Cell Capture and 2D Organization on Microarrays" *Small* 2009, 5, No. 13, 1493-1497
7. Suraniti and al. (2007) Real-time detection of lymphocytes binding on an antibody chip using SPR imaging. *Lab Chip*. 7: 1206-1208
8. Bellon and al (2009) Hyphenation of Surface Plasmon Resonance Imaging to Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry by On-Chip Mass Spectrometry and Tandem Mass Spectrometry Analysis. *Anal. Chem*. 81: 7695-7702
9. Boireau and al. (2009) Revisited BIA-MS combination: Entire "on-a-chip" processing leading to the proteins identification at low femtomole to sub-femtomole levels? *Biosensors and Bioelectronics* 24: 1121-1127
10. Triebel and al (2006) A soluble lymphocyte activation gene-3 (sLAG-3) protein as a prognostic factor in human breast cancer expressing estrogen or progesterone receptors. *Cancer Letters*. 235(1):147-53.

Prix des divisions 2010

Chimie organique

• Prix de la division : Jieping Zhu



Né en Chine, Jieping Zhu a obtenu un « Bachelor of Science » à l'École Normale Supérieure de Hangzhou et un Master à l'Université de Lanzhou. Puis il a effectué sa thèse en France à l'Institut de chimie des substances naturelles (ICSN, Gif-sur-Yvette) sous la direction des professeurs H.-P. Husson et J.-C. Quirion. Après un stage postdoctoral dans le laboratoire de Sir Derek H.R. Barton, il est recruté en 1992 comme chargé de recherche CNRS à l'ICSN et est promu directeur de recherche 2^e classe en 2000, puis 1^{ère} classe en 2006. Ses principales activités de recherche sont axées sur la synthèse totale de produits naturels, le développement de méthodes de synthèse efficaces (réactions multicomposants, dominos), ainsi que sur les réactions énantiosélectives. Auteur de plus de 200 publications, de 5 brevets et d'un livre (co-édité avec H. Bienaimé), il a reçu de nombreuses récompenses : Médaille de bronze du CNRS en 1996, puis d'argent en 2009, prix SCF-Acros (1999), prix Emile Jungfleisch de l'Académie des sciences (2006), « Liebig Lectureship of the German Chemical Society » (2004), « Novartis Chemistry Lectureship » (2008), « AstraZeneca Award in Organic Chemistry » (2002), « Japan Society for Promotion of Science (JSPS) senior research fellow » (2002).

• Prix Acros : Véronique Michelet



Véronique Michelet a effectué ses études supérieures à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (Chimie ParisTech) et obtenu son doctorat en 1996 sous la direction de Jean-Pierre Genet (Université Pierre et Marie Curie). Après deux années de post-doctorat dans les groupes des professeurs Jeffrey D. Winkler (Université de Pennsylvanie, Philadelphie, États-Unis) et Anthony G.M. Barrett (Imperial College, Londres, Angleterre), elle a été nommée chargée de recherche à l'ENSCP en 1998. En 2003, elle a obtenu son habilitation à diriger des recherches et a été promue directrice de recherche en 2007.

La France a besoin de scientifiques

Les enseignants, mais aussi les milieux scientifiques, économiques et industriels s'inquiètent des conséquences de la réforme actuelle du lycée sur l'avenir de notre pays. Devant l'urgence d'engager une réflexion digne des enjeux, le **Bureau de la SCF a signé la lettre pétition**, rédigée par la Conférence des grandes écoles (CGE), la Société Française de Physique (SFP), l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC), l'Union des professeurs des classes préparatoires aux grandes écoles agronomiques, biologiques, géologiques et aux sections correspondantes des écoles normales supérieures (UPA) et l'Association des professeurs des classes préparatoires aux grandes écoles (UPS). Après recueil des signatures, la lettre sera remise au ministre de l'Éducation nationale.

• Pour lire la lettre et signer la pétition : <http://irem.univ-lille1.fr/PetitionLycee>

Ses recherches à l'ENSCP (UMR 7223 Charles Friedel) portent sur la catalyse homogène pour le développement de nouvelles méthodologies en synthèse. Ses travaux combinent aspects fondamentaux et appliqués ; ils concernent la catalyse en milieu aqueux, la catalyse homogène pour la formation de liaisons carbone-carbone et carbone-hétéroatome, la mise au point de nouveaux systèmes catalytiques racémiques et chiraux (métaux carbophiles : platine et or) pour des réactions à économie d'atome comme les cycloisomérisations d'énynes et la métallo-organocatalyse. La synthèse d'architectures complexes fluorescentes est également développée pour la détection d'ions métalliques polluants.

• Prix Enseignant-chercheur : Olivier Baudoin



Après des études supérieures à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Olivier Baudoin a obtenu son doctorat en 1998, sous la direction de Jean-Marie Lehn et Marie-Paule Teulade-Fichou au Collège de France (Paris), sur la synthèse et l'étude de molécules de type cyclo-bisintercalands. Il a ensuite effectué un stage post-doctoral sous la direction de K.C. Nicolaou au Scripps Research Institute (La Jolla, CA, États-Unis), où il a participé à la synthèse totale de deux produits naturels. Il a rejoint l'Institut de chimie des substances naturelles (ICSN) en 1999 en tant que chargé de recherche CNRS et a obtenu son habilitation à diriger des recherches en 2004. Depuis 2006, il occupe un poste de professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1. Ses travaux de recherche se situent dans le domaine de la synthèse organique par catalyse organométallique. Il s'est intéressé en particulier aux couplages de Suzuki-Miyaura biaryliques atroposélectifs et développe actuellement des méthodes de fonctionnalisation de liaisons carbone (sp³)-hydrogène non activées par catalyse par des complexes de palladium.

Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2005, le prix Claude Dufour en 2007 et est membre junior de l'Institut Universitaire de France depuis 2009.

• Prix Industriel : Michel Perez



Après des études de chimie à l'Université d'Orléans et à Paris 11-Orsay, Michel Perez a soutenu en 1990 une thèse sur la synthèse totale d'un fragment oligosaccharidique naturel sous la direction de Jean-Marie Beau (Laboratoire de biochimie structurale). Il effectue ensuite un stage post-doctoral aux États-Unis, dans la société pharmaceutique japonaise Eisai, sous la direction du professeur Yoshito Kishi (Université d'Harvard). En 1992, il rejoint l'Institut de Recherche Pierre Fabre à Castres en tant que chercheur puis directeur d'une équipe de chimie médicinale. Durant sa carrière, il a eu l'opportunité de travailler dans plusieurs domaines thérapeutiques : en SNC (système nerveux central) avec l'étude de récepteurs de la sérotonine, en oncologie avec des inhibiteurs d'enzymes, et dans le domaine cardiovasculaire. Ses recherches actuelles portent sur l'identification de nouveaux agents antiplaquettaires et sur de nouvelles approches pour traiter le diabète de type 2. Au cours de ces années de recherche, Michel Perez a toujours cherché à concilier l'avancement de ses projets de recherche appliquée avec une recherche plus fondamentale sur de nouvelles méthodes de synthèse. Une part importante a aussi été donnée à l'évaluation de techniques innovantes de synthèse (synthèse en parallèle, sur support solide, sous micro-ondes...) et à la compréhension des mécanismes biochimiques permettant de concevoir les molécules thérapeutiques les plus pertinentes. Co-auteur de 37 publications et 23 brevets, il aime partager avec des étudiants (IUT, master, thèse...) sa passion du métier de chimiste médicinal et la manière d'élaborer et de conduire un projet de recherche.

N'oubliez pas votre adhésion 2011 !

Vous pouvez d'ores et déjà (ré)adhérer à la SCF pour l'année prochaine et même remplir votre formulaire directement en ligne sur : www.societechimiquedefrance.fr/squelettes/Cgi/Adhesion

Réservez dès maintenant
La chimie aujourd'hui dans les laboratoires
Des clés pour le futur

Numéro spécial Année internationale de la chimie en deux volumes

Les progrès de la chimie sont essentiels dans les développements modernes de notre civilisation (transports, médicaments, télécommunication, énergie...). Tout se joue donc au sein des laboratoires de recherche : ils détiennent les clés de notre futur.

À l'occasion de l'Année internationale de la chimie 2011, *L'Actualité Chimique* veut présenter un reflet de la recherche de pointe en chimie. Parmi les chimistes qui présentent leurs résultats : C. Amatore, J. Belloni, J. Cossy, P. Couvreur, R. Guillaumont, G. Ferey, L. Leibler, D. Lincot, J. Livage, J.-P. Majoral, B. Meunier, H. This, P. Ungerer, J.-F. Weissenbach, N. Winssinger et beaucoup d'autres...



Vol. 1

Nouveaux objets chimiques nouveaux concepts en chimie
janvier-février 2011, 128 p., 32 €*

- **Nouveaux concepts**
Nanoparticules, chimie ultrarapide, synapses artificielles et stress oxydant, chimie supramoléculaire, auto-assemblage.
- **Nouvelles méthodes de synthèse**
Matériaux à porosité géante, stockage et libération de médicaments, chimie bio-inspirée, métathèse d'oléfines, aimants moléculaires, synthèse asymétrique promue par le solvant, dendrimères.
- **Nouvelles méthodes instrumentales**
Microscopie électronique, IRM.



© Suprijono Suharjoto

Vol. 2

La recherche en chimie en réponse aux demandes de la société
juin-juillet-août 2011, 128 p., 32 €*

- **Chimie et radioactivité, 100 après le prix Nobel de Marie Curie**
- **Économie d'énergie et de ressources**
Chimie verte : microfluidique, fer/manganèse, économie d'atomes. Catalyse hétérogène, biotechnologies blanches et biocatalyse. Énergies nouvelles : matériaux photovoltaïques, simulation, expériences in silico, modélisation moléculaire.
- **Chimie macromoléculaire et matériaux polymères**
- **Chimie et santé**
Médicaments, lutte antipaludique, vectorisation, peptides traversant les membranes, structures des protéines.
- **Chimie et culture**
Analyse en archéologie, gastronomie moléculaire.

Bon de pré-commande

À envoyer par courrier postal ou électronique à Nadine Colliot
SCF - 250 rue Saint-Jacques - F-75005 Paris
adhesion@societechimiquedefrance.fr

Nom Prénom
Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)
Code Postal Ville Pays.....
Tél Fax Courriel
Nombre d'exemplaires réservés : Vol. 1 : Vol. 2 : 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
- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité
- Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)
- souhaite recevoir une facture acquittée

Profitez
de notre
offre spéciale :
pour toute commande
avant Noël 2010
28 €* le volume
au lieu de 32 €

2011 : Année internationale de la chimie

L'AIC célèbrera Marie Curie

Un des objectifs majeurs de l'Année internationale de la chimie, placée sous l'égide de l'UNESCO et de l'IUPAC, sera de rendre hommage aux femmes et à la science. Cette année 2011 sera donc associée à la célébration du centième anniversaire du prix Nobel de chimie attribué à Marie Skłodowska Curie.

Dans ce cadre, une séance d'inauguration dédiée à Marie Curie aura lieu le samedi 29 janvier 2011 dans le grand amphithéâtre de la Sorbonne, au cours de laquelle Marie Curie, femme scientifique et femme d'exception, sera évoquée ainsi que l'impact de son héritage scientifique dans la science contemporaine. D'une façon plus générale, cette journée sera consacrée aux femmes dans la science, à la chimie et à la société.

Placée sous le haut patronage du Président de la République française et du Président de la République polonaise, cette célébration se déroulera conjointement sous les auspices des Académies des sciences française et polonaise.

Programme de la journée

• Matinée (uniquement sur invitation) :

- 9 h 30-10 h 15 : ouverture et discours officiels.

- 10 h 15-12 h 05, deux conférences : Marie Curie, le polonium, le radium et la radiochimie (Robert Guillaumont). Les travaux de Marie Skłodowska Curie et leurs applications médicales

(Marek Krawczyk).

- 12 h 15-12 h 20 : remerciements et conclusion.

• Après-midi ouverte à tous (lycéens, professeurs et tout public), mais inscription obligatoire* :

La projection d'un diaporama sur la vie et l'œuvre de Marie Skłodowska Curie sera suivie de trois tables rondes, animées par le journaliste Éric Cachart qui conclura la journée :

1. « Marie Skłodowska Curie, une femme scientifique »

Table ronde consacrée à l'œuvre scientifique de Marie Skłodowska Curie et à son impact.

2. « Marie Skłodowska Curie, une femme d'exception »

Table ronde consacrée à la femme et à sa vie exceptionnelle, avec la participation de sa famille.

3. « Marie Skłodowska Curie, précurseur de la science contemporaine », avec trois exposés :

- De la radioactivité aux rayonnements (Pierre Radvanyi, CNRS).

- Du radium au plutonium dans l'énergie nucléaire (Anne Lauvergeon, présidente du directoire d'Areva).

- Le rayonnement α au service de la médecine, l' α -immunothérapie (André Aurengo, UPMC/Académie de médecine).

Ces trois thèmes susciteront de nombreuses questions qui seront débattues avec le public. Chacun peut également adresser des questions par Internet* ; elles seront recueillies et traitées en même temps que celles posées en direct.

* <http://msc100.eu>

L'AIC : c'est bientôt !

Un événement à suivre en direct sur

www.chimie2011.fr

29 janvier 2011
Journée consacrée
à Marie Curie

Paris

Partenaires : Académie des sciences, Areva, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS/INC), Commission Chimie et Société, Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC), Fédération Gay-Lussac, Fondation internationale de la Maison de la Chimie, Musée Curie, Institut Curie, Organisation des Nations unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO), Société Chimique de France (SCF), Union des Industries Chimiques (UIC), Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC).

Comité d'organisation : A. Aurengo, N. Baffier, J. Belloni, J.-C. Bernier, J. Campbell, J.-C. Daniel, B. Dardelet, G. Férey, M. Hasler, R. Huynh, P. Joliot, F. Lafuma, H. Langevin-Joliot, M. Leduc, S. Martrenchard, N. Moreau, J. Pielaszek, M.-P. Pileni, P. Radvanyi, B. Raffray, J.-L. Salanave, J.-P. Vairon, M.-C. Vitorge.

• <http://msc100.eu>

Dow : premier partenaire mondial de l'Année internationale de la chimie



Andrew Liveris, président-directeur général de The Dow Chemical Company, a annoncé le 3 novembre que Dow avait conclu un partenariat avec l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) au titre de premier partenaire mondial pour l'Année internationale de la chimie. Les événements organisés dans le cadre de l'AIC en 2011 fêteront les avancées scientifiques et les possibilités offertes par la chimie pour répondre aux besoins mondiaux par l'éducation, l'innovation et la collaboration internationale.

La société Dow s'est engagée à utiliser son expertise dans les domaines scientifiques et technologiques et son réseau mondial pour parer un certain nombre d'événements et d'activités démontrant le rôle que joue la chimie dans la poursuite de contributions bénéfiques à la population humaine, à la protection de l'environnement et au développement économique. Ainsi, Dow soutiendra l'AIC aux niveaux local, régional et national.

« Dow remercie les Nations unies pour avoir proclamé 2011 Année internationale de la chimie car c'est une formidable occasion de mettre l'accent sur les réalisations de la chimie et les possibilités qu'elle offre, en présentant cette science des matériaux mais aussi ses aspects humains. [...] Nous voyons un immense intérêt à établir un partenariat avec l'IUPAC et à mettre l'expérience de Dow et son leadership industriel au service de la promotion d'une coopération internationale visant à faire avancer la chimie de manière à résoudre certains problèmes mondiaux tels que l'énergie, le logement, la santé, l'alimentation et la nutrition, les infrastructures et le développement économique [...] » a déclaré Andrew Liveris.

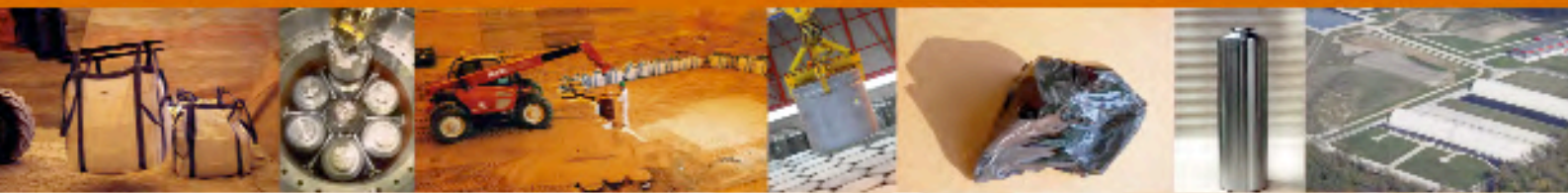
Avec ses produits chimiques de spécialité, ses matériaux de pointe, ses produits dédiés aux cultures et ses plastiques, The Dow Chemical Company est un fournisseur de premier plan d'une large gamme de produits techniques et de solutions pour ses clients dans quelque 160 pays et dans des secteurs à forte croissance tels que l'électronique, l'eau, l'énergie, les revêtements et l'agriculture. Dow fabrique plus de 5 000 produits sur 214 sites dans 37 pays à travers le monde. En 2009, la société a réalisé un chiffre d'affaires de 45 milliards de dollars et employait près de 52 000 salariés dans le monde.

• Source : Dow, 3 novembre 2010.

www.dow.com
www.chemistry2011.org

le dossier

Les déchets nucléaires et leur gestion
par P. Rigny, B. Bonin et J.-M. Gras



**l'actualité
chimique**

publié avec le n° 346 de L'Actualité Chimique, novembre 2010



Figure 1 - Conditionnement « big bag » pour des déchets de très faible activité et alvéole de stockage de déchets de très faible activité en exploitation.
© Andra/R. Leenhardt (à gauche) et © Andra/E. Gaffard (à droite).

Résumé Cet article présente les déchets radioactifs selon les catégories officielles qui les distinguent d'après notamment leur niveau d'activité et la durée de vie de la radioactivité qu'ils contiennent, puis les solutions de gestion mises en œuvre actuellement en France pour les moins dangereux d'entre eux. Pour les plus dangereux (déchets de haute activité et à vie longue), les solutions de gestion à long terme sont à l'étude : les problématiques scientifiques posées en chimie et physico-chimie par leur stockage géologique sont présentées ainsi que les recherches en cours pour définir les installations adéquates respectant les règles de la sûreté nucléaire.

Mots-clés Déchets radioactifs, classification, entreposage, stockage souterrain, migration des radioéléments, sûreté nucléaire.

Abstract **The radioactive wastes management**

The different types of radioactive waste are presented in this paper in the frame of the official categories which take into account their dangerousness and the lifetimes of their radioactivity. It is indicated how the less dangerous of them are handled in France. The ways of protecting the environment from the more dangerous ones (high activity and long lifetimes) are object of studies. Scientific questions, in the field of chemistry and physical chemistry, related to the implementation of deep underground repository facilities with full respect of nuclear safety are presented.

Keywords Radioactive waste, classification, storage, underground repository, migration of radioelements, nuclear safety.

Le dossier de *L'Actualité Chimique*

- Ce dossier est publié pour sensibiliser un grand nombre de lecteurs intéressés aux développements actuels dans le domaine des sciences chimiques. Il s'appuie sur des résultats de recherches pouvant avoir d'importantes conséquences, soit dans le domaine purement scientifique, soit par leurs applications.
- Il s'adresse à un large public de scientifiques : étudiants, chercheurs, professeurs, industriels... désireux de comprendre les évolutions scientifiques, ou tout simplement curieux.

Ce dossier est détachable : n'hésitez pas à le faire lire autour de vous !

Les déchets nucléaires et leur gestion

Paul Rigny, Bernard Bonin et Jean-Marie Gras

La gestion des déchets est la phase finale du cycle du combustible nucléaire, qui a fait l'objet du dossier publié dans notre précédent numéro (Rigny P., Le cycle du combustible nucléaire : de la mine d'uranium jusqu'au recyclage et aux déchets, 345, p. I-XII).

Les déchets radioactifs : une très grande diversité prise en compte pour leur gestion

62 % du volume des déchets radioactifs produits ont pour origine la production d'électricité. Les 38 % restants proviennent des industries non nucléaires, des hôpitaux, des universités ou de la recherche, ainsi que de la production et de l'entretien de l'armement nucléaire. Nous ne considérons ici que les premiers.

Il est parfois reproché à l'industrie nucléaire de produire des masses importantes de déchets radioactifs. Ceci doit être relativisé. Si la production française annuelle de déchets radioactifs est de l'ordre de 55 000 m³, la production des déchets hospitaliers est de l'ordre de 700 000 tonnes, celle des déchets industriels spéciaux de 18 millions de tonnes, celle des déchets ménagers (nos « poubelles ») de 30 millions de tonnes, celle des déchets industriels et banals de 130 millions de tonnes et, enfin, celle des déchets agricoles de 600 millions de tonnes.

Gérer les déchets radioactifs, c'est prendre des mesures pour les isoler de l'homme et de l'environnement aussi longtemps qu'ils présentent un risque. En effet, contrairement aux déchets classiques, leur dangerosité diminue au rythme de leur décroissance radioactive, mais cette durée est considérablement différente d'un déchet à l'autre : par exemple, le temps caractéristique est d'environ trente ans pour le césium 137 et pour le strontium 90, mais de plusieurs centaines de milliers d'années pour certains éléments actinides. Dans les déchets de l'électronucléaire, on distingue :

- Les « **déchets de procédé** » issus de la matière nucléaire fissile transformée par son utilisation en réacteur. En plus des flux non valorisables provenant des usines de retraitement et contenant principalement les produits de fission et les actinides mineurs, ils peuvent comprendre des combustibles usés, éventuellement non destinés au recyclage de la matière fissile⁽¹⁾.

- Les « **déchets technologiques** » : les composants contenant la matière fissile et les installations ou équipements (dont certains souvent banals : gants, chiffons, outils) en permettant la manipulation sont soumis au rayonnement radioactif et subissent donc une contamination ou une activation qui les rend radioactifs et non réutilisables. Les matériaux et équipements correspondants constituent les déchets technologiques.

Pour permettre une gestion adaptée pour chaque type de déchet, on utilise une classification, notamment selon la durée de vie et le niveau de la radioactivité. Le conditionnement et le stockage des déchets dépendent de :

- la période radioactive des nucléides contenus déterminant le temps de décroissance de la radioactivité, qui permet de définir la durée de dangerosité du déchet : on distingue les déchets à **vie très courte** (période inférieure à cent jours), les déchets à **vie courte** (la majorité des radionucléides contenus ont une période inférieure ou égale à trente et un ans) et les déchets à **vie longue** (la majorité des radionucléides présents ont une période supérieure à trente et un ans) ;
- le niveau de radioactivité initial du déchet, c'est-à-dire l'intensité du rayonnement qu'il émet, qui conditionne l'importance des protections à utiliser : on classe les déchets en **activités très faible (TFA)**, **faible (FA)**, **moyenne (MA)** ou **haute (HA)**.

Le *tableau I* résume la classification usuelle des différentes catégories de déchets radioactifs. À titre indicatif, le *tableau II* donne quelques ordres de grandeurs d'activité initiale des principales catégories de déchets (en GBq/m³).

Les déchets gérés industriellement de façon définitive

Les déchets de très faible radioactivité (TFA)

Il s'agit de matériaux de type gravats, conditionnés en « big bag » (*figure 1*) ou ferrailles, n'ayant pas été au contact direct des processus nucléaires ni de substances hautement

Tableau I - Classification des matières et des déchets radioactifs.

	Vie très courte (période < 100 jours)	Vie courte (période ≤ 31 ans)	Vie longue (période > 31 ans)
Très faible activité (TFA)	Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis élimination dans les filières conventionnelles	Stockage de surface (Centre de stockage des déchets de très faible activité de l'Aube)	
Faible activité (FA)		Stockage de surface (Centre de stockage des déchets de faible et moyenne activité de l'Aube)	Stockage à faible profondeur (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
Moyenne activité (MA)			Stockage profond (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
Haute activité (HA)		Stockage profond (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)	

Tableau II - Ordre de grandeur de la radioactivité des différentes catégories de déchets.

Radioactivité des déchets (en GBq/m ³)	Activité α	Activité β, γ
Très faible activité (TFA)	10 ⁻²	10 ⁻² à qq 10 ⁻¹
Faible ou moyenne activité à vie courte (FMA)	< 1	1 à 10 ²
Moyenne activité à vie longue (MA-VL)	10 ³	10 ⁶
Haute activité à vie longue (HA-VL)	10 ⁶	10 ⁸



Figure 2 - Vue aérienne des alvéoles du centre de stockage TFA de Morvilliers. © Andra/P. Bourguignon.

radioactives. La totalité des déchets de ce type, prenant en compte le parc électronucléaire actuel, sa production et le produit de son démantèlement, représentera à terme un volume de l'ordre de 1,5 millions de m³ (hors déchets miniers) et des études sont conduites pour réduire ce volume en optimisant leur traitement et leur conditionnement ou favoriser leur recyclage.

Le centre de stockage TFA (CSTFA), situé sur les communes de Morvilliers et La Chaise dans l'Aube a été ouvert par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) en juillet 2003 (figure 2). Il a une capacité de 650 000 m³ et fin 2009, le volume total stocké était de 142 990 m³. Les déchets concernés ont, pour la plupart, un niveau de radioactivité comparable à celui de la radioactivité naturelle. Ce centre a le statut d'une installation classée pour la protection de l'environnement (ICPE).

Les *déchets miniers* (DM) de l'uranium (stériles, boues de traitement stabilisées) ne sont pas concernés par ce centre de stockage. La réglementation en vigueur prévoit pour ces déchets TFA à vie longue, contenant notamment de l'uranium et du radium, le maintien sur le site de la mine sous la responsabilité de l'exploitant minier, dans des conditions garantissant l'absence d'impact sanitaire. Cela représentait pour la France, à la fin 1998, une vingtaine de sites et environ 50 millions de tonnes de matériaux.

Les déchets de faible ou moyenne activité à vie courte (FMA-VC)

Les déchets FMA-VC, autrefois désignés sous l'appellation « déchets A », représentent aujourd'hui la part la plus importante de la production de déchets radioactifs en France : en moyenne 18 000 m³/an actuellement. Grâce à une meilleure gestion (procédures, tri, compactage, incinération), elle a été réduite de près de la moitié en quinze ans malgré l'augmentation de la production d'électricité d'origine nucléaire.

Ces déchets sont très divers : filtres, résines de traitement d'eau, outils utilisés par les travailleurs, accessoires de laboratoire, gants... et proviennent principalement de l'industrie nucléaire. Pour environ 30 %, ils sont issus de laboratoires de recherche, des universités, des hôpitaux et de l'industrie.

Ils sont conditionnés pour former des « colis », c'est-à-dire rendus solides (s'ils étaient liquides au départ), enrobés dans un matériau (*matrice*) – le plus souvent du ciment mais quelquefois du bitume ou des résines thermodurcissables – et enfermés dans un conteneur en béton ou en acier, constituant ainsi un bloc solide, transportable et peu altérable : le « colis » de déchets radioactifs. Ces colis sont destinés à être stockés dans des ouvrages en béton dans un centre de stockage de surface adapté. Depuis l'arrêt des immersions en 1969, ces déchets ont été pris en charge jusqu'en 1994 dans le Centre de la Manche (aujourd'hui fermé et en surveillance), et depuis 1992, c'est dans le Centre de stockage FMA (CSFMA) de l'Andra, situé dans l'Aube, qu'ils sont stockés (figure 3). Le principe de sûreté de tels centres consiste à isoler les radionucléides de l'environnement pendant le temps nécessaire (300 ans) à la décroissance de la radioactivité jusqu'à un niveau comparable à celui de la radioactivité naturelle. L'Andra établit les spécifications auxquelles chaque type de colis doit satisfaire pour être admis en stockage. Elle prononce l'agrément d'un type de colis donné après l'examen du dossier technique de sa fabrication et de sa caractérisation que lui transmet le producteur de déchets concerné et après vérification de la mise en œuvre effective des procédés décrits (par des inspections techniques et des audits du système qualité).



Figure 3 - Le centre de stockage des déchets radioactifs de faible et moyenne activité. © Andra.

La figure montre les alvéoles de béton qui accueillent les colis de stockage (© Andra/P. Maurein), une alvéole de stockage en exploitation et un colis béton en cours de mise en place dans une alvéole (© Andra/E. Gaffard).

La capacité nominale du CSFMA est de 1 million de m³ ; fin 2009, 231 046 m³ y ont été stockés.

Les déchets dont la gestion industrielle définitive est encore à l'étude

Le *tableau III* indique les quantités existantes et prévisionnelles des différentes catégories de déchets radioactifs.

Tableau III - Volumes des déchets radioactifs, entreposés ou stockés, à fin 2007 et quantités prévisionnelles des stocks des différentes catégories de déchets en 2020 et 2030 (en m³ équivalent conditionné).

Source : Inventaire national des matières et déchets radioactifs, Andra, 2009 et PNGMDR 2010-2012.

(m ³)	fin 2007	fin 2020	fin 2030
TFA	231 688 (dont 89 331 stockés)	629 217	869 311
FMA-VC	792 695 (dont 735 278 stockés)	1 009 675	1 174 193
FA-VL	82 536	114 592	151 876
MA-VL	41 757	46 979	51 009
HA	2 293 (dont 74 de combustibles usés)	3 679	5 060
Filière de gestion à définir	1 564		
Total	1 152 533 (dont 824 533 stockés)	1 804 142	2 251 449

Les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL)

Cette catégorie recouvre deux réalités distinctes : les déchets dits « radifères » (généralement d'origine industrielle non électronucléaire) et les déchets dits « graphite », provenant des premiers réacteurs construits en France.

Les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL)

Les déchets MA-VL, autrefois désignés sous l'appellation « déchets B », sont des déchets dont la quantité de

radionucléides de longue période (transuraniens) est trop importante pour satisfaire aux conditions d'admission en stockage de surface comme les déchets FMA-VC. Ils sont produits principalement au cours des opérations de traitement des combustibles usés. Ils comprennent notamment les structures métalliques des combustibles (tronçons de gaines en alliage de zirconium, appelées « coques », et différentes pièces en acier inoxydable), et des déchets – métalliques ou non – de maintenance des installations. Ceux-ci sont puissamment compactés et enfermés dans des conteneurs en acier inoxydable pour former les colis CSD-C (colis standard de déchets compactés), de même géométrie que les colis de déchets vitrifiés (CSD-V, voir ci-après). L'entretien des installations produit également des déchets métalliques de grande taille : pompes, vannes..., non compactables, qui sont cimentés et conditionnés dans des colis en béton. Dans le passé, des boues de traitement d'effluents liquides, conditionnées dans du bitume, relevant de cette catégorie de déchets, ont été produites. Ces déchets sont entreposés par leurs producteurs (Areva et CEA). En France, la production de déchets MA-VL est de l'ordre de 500 m³ par an ; un cumul de 51 000 m³ est attendu en 2030.

Les déchets de haute activité à vie longue (HA-VL)

Les déchets HA, autrement désignés sous l'appellation de « déchets vitrifiés » ou « déchets C », représentent moins de 0,2 % des déchets radioactifs, mais concentrent près de 95 % de la radioactivité de ces déchets. En France, ils sont vitrifiés après les opérations de traitement des combustibles usés. Les colis de déchets HA se présentant sous la forme de cylindres de 43 cm de diamètre et de 1,4 m de hauteur ; leur volume externe est de 180 dm³ et ils contiennent environ 160 dm³ de verre pour une masse de 400 kg renfermant près de 11 kg de déchets (*figure 4*). Du fait de la radioactivité des produits de fission contenus dans les colis de verre – essentiellement de celle des éléments strontium 90 et césium 137 –, les colis représentent une puissance thermique élevée. Au moment de son introduction en



Figure 4 - Échantillon du matériau verre représentatif de la matrice de déchet de haute activité et à vie longue et colis agrégé pour contenir ces déchets. © Andra.

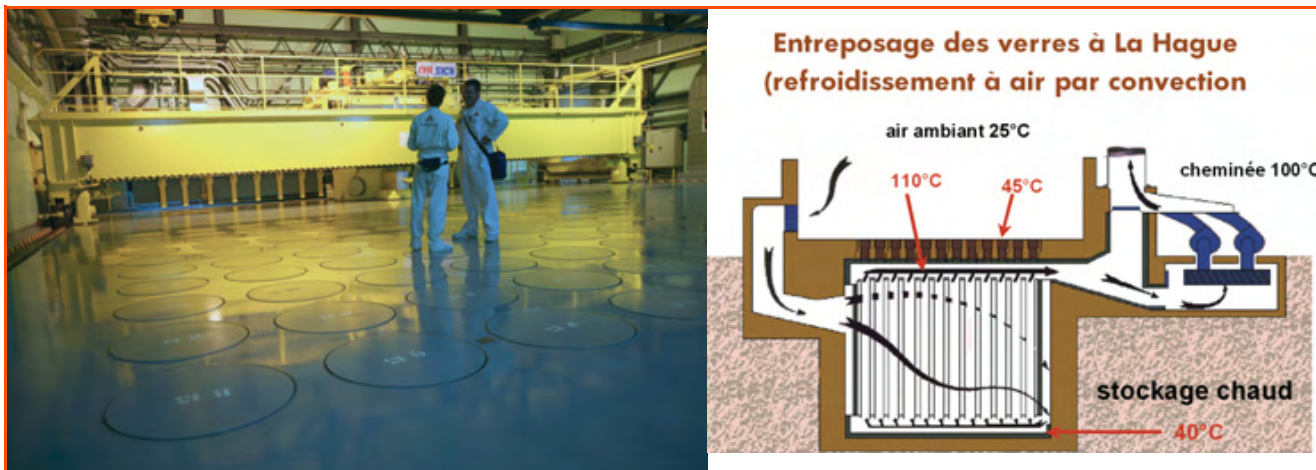


Figure 5 - À gauche : hall d'entreposage de l'atelier de vitrification (hall R7), usine de traitement des combustibles usés Areva, établissement de La Hague, © Areva/C. Dupont. À droite : schéma de principe de l'entreposage.

entreposage, un colis présente une puissance thermique de l'ordre de 2 kW.

En France, ces déchets sont aujourd'hui entreposés à La Hague (et à Marcoule pour certaines productions anciennes). Une vue du hall de l'entreposage de La Hague et le principe du fonctionnement de cet entreposage (hall T7) sont montrés sur la *figure 5*. L'entreposage dit « T7 » consiste en puits contenant neuf conteneurs de verre empilés. Une circulation d'air s'effectue de bas en haut dans l'espace annulaire situé entre les conteneurs et la paroi du puits. Les puits sont disposés selon un réseau à pas carré ; cent puits forment un module. Le caractère modulaire de l'installation en permet l'extension dans des conditions simples en fonction des besoins. La capacité de l'entreposage de La Hague est adaptée à la production du parc EDF.

Areva produit de l'ordre de 110 m³ de déchets vitrifiés par an à La Hague, ce qui représente environ 800 conteneurs ; un cumul de 5 060 m³ est attendu en 2030. Pour une partie des *combustibles usés* (CU) – 300 t sur 1 150 t annuellement déchargés, 150 t depuis 2010 –, la décision de retraitement n'est pas prise et la solution d'attente est l'entreposage sous eau. Il est prévu que ces combustibles soient traités quand se fera le déploiement des réacteurs à neutrons rapides (Génération 4), dont la date de mise en service dépend en particulier des conditions économiques et du marché de l'énergie, notamment de la disponibilité dans le futur des ressources énergétiques fossiles et fissiles. En cas d'arrêt du nucléaire et donc de non-déploiement de réacteurs rapides, ils seraient considérés comme des déchets HA.

Pour le plus long terme, il est prévu que ces déchets soient placés dans une installation de stockage en formation géologique profonde (voir ci-après). Avant de le faire, il est nécessaire de respecter une période d'attente pour refroidissement de plusieurs dizaines d'années.

Le cadre législatif et réglementaire en France

La France s'est dotée d'un cadre juridique et institutionnel pour la gestion des matières et déchets radioactifs. De 1991 à 2006, les recherches sur les méthodes possibles pour la gestion des déchets radioactifs de haute activité ou à vie longue ont été conduites sous le régime de la loi du 30 décembre 1991 (dite « loi Bataille »), qui était une loi de

recherche. Cette loi stipulait dans son article 4 que les recherches devaient être conduites simultanément selon les trois axes suivants :

- la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs, axe confié au CEA,
- l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans des formations géologiques profondes, axe confié à l'Andra,
- l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets, axe confié au CEA.

Après quinze ans d'études, les trois voies de gestion des déchets correspondant à ces axes de recherche apparaissent comme complémentaires plutôt que comme concurrentes. La transmutation des éléments ne peut s'appliquer aux produits de fission, mais seulement aux actinides mineurs. Dans le très long terme (de l'ordre de la centaine de milliers d'années), ce sont eux qui domineront l'activité des déchets après décroissance des principaux éléments des produits de fission. La transmutation des actinides mineurs est étudiée dans le cadre de la loi du 28 juin 2006, en relation avec le développement des réacteurs à neutrons rapides de Génération 4 qui pourraient voir le jour au milieu du siècle.

La loi du 28 juin 2006

sur la gestion durable des matières nucléaires

Cette loi, incluse dans le code de l'environnement, aborde trois grands sujets : (i) définition d'une politique de gestion des matières et déchets radioactifs, (ii) amélioration de la transparence et du contrôle démocratique, (iii) dispositions de financement et d'accompagnement économique.

Elle définit également un programme d'études et recherches, reprenant, avec des modifications d'objectifs calendaires, les orientations de la loi du 30 décembre 1991 (voir *encadré 1*).

En ce qui concerne la politique de gestion des déchets, la loi stipule que :

- l'on adopte la politique du traitement des combustibles usés pour, en particulier, réduire la quantité et la nocivité des déchets radioactifs ;
- l'on entrepose les matières radioactives en attente de traitement et les déchets radioactifs en attente de stockage, dans des installations spécialement aménagées à cet usage ;

Encadré 1**La loi du 28 juin 2006 sur la gestion durable des matières nucléaires : recherches et études**

Pour assurer, dans le respect des principes énoncés à l'article L. 542-1 du code de l'environnement, la gestion des déchets radioactifs à vie longue de haute ou de moyenne activité, les recherches et études relatives à ces déchets sont poursuivies selon les trois axes complémentaires suivants :

La séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue : les études et recherches correspondantes sont conduites en relation avec celles menées sur les nouvelles générations de réacteurs nucléaires.

Le stockage réversible en couche géologique profonde : les études et recherches correspondantes sont conduites en vue de choisir un site et de concevoir un centre de stockage de sorte que, au vu des résultats des études conduites, la demande de son autorisation puisse être instruite en 2015 et, sous réserve de cette autorisation, le centre mis en exploitation en 2025.

L'entreposage : les études et recherches correspondantes sont conduites en vue, au plus tard en 2015, de créer de nouvelles installations d'entreposage ou de modifier des installations existantes, pour répondre aux besoins, notamment en termes de capacité et de durée.

- les déchets ultimes de haute activité et à vie longue font, après entreposage, l'objet d'un stockage en couche géologique profonde.

Par ailleurs, la loi demande que ce stockage soit réversible pour une durée minimum de cent ans. Elle juge également utile de rappeler un certain nombre de définitions, reproduites dans l'encadré 2. Elle prévoit en outre l'élaboration tous les trois ans du Plan national de gestion des matières et des déchets radioactifs (PNGMDR), qui vise à (i) dresser le bilan

Encadré 2**Quelques définitions légales (extrait de l'article 5 de la loi du 28 juin 2006)**

Une **substance radioactive** est une substance qui contient des radionucléides, naturels ou artificiels, dont l'activité ou la concentration justifie un contrôle de radioprotection.

Une **matière radioactive** est une substance radioactive pour laquelle une utilisation ultérieure est prévue ou envisagée, le cas échéant après traitement.

Un combustible nucléaire est regardé comme un **combustible usé** lorsque, après avoir été irradié dans le cœur d'un réacteur, il en est définitivement retiré.

Les **déchets radioactifs** sont des substances radioactives pour lesquelles aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée.

Les **déchets radioactifs ultimes** sont des déchets radioactifs qui ne peuvent plus être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de leur part valorisable ou par réduction de leur caractère polluant ou dangereux.

L'**entreposage** de matières ou de déchets radioactifs est l'opération consistant à placer ces substances à titre temporaire dans une installation spécialement aménagée en surface ou en faible profondeur à cet effet, dans l'attente de les récupérer.

Le **stockage** de déchets radioactifs est l'opération consistant à placer ces substances dans une installation spécialement aménagée pour les conserver de façon potentiellement définitive dans le respect des principes énoncés à l'article L. 542-1.

Le **stockage en couche géologique profonde** de déchets radioactifs est le stockage de ces substances dans une installation souterraine spécialement aménagée à cet effet, dans le respect du principe de réversibilité.

des modes de gestion existants des matières et déchets radioactifs, (ii) recenser les besoins prévisibles d'installations d'entreposage ou de stockage, (iii) déterminer les objectifs à atteindre pour les déchets radioactifs qui ne font pas encore l'objet d'un mode de gestion définitif.

Le stockage des déchets en couche géologique profonde apparaît comme la seule des solutions envisagées à pouvoir isoler des déchets sur le très long terme (en dizaines, voire centaines de milliers d'années). Une des principales difficultés rencontrées n'est pas d'ordre technique ; elle concerne le choix d'un site où creuser et construire les installations de stockage. L'association intime des populations au processus de décision selon des méthodes de démocratie nouvelles, qui restent largement à inventer, est une préoccupation majeure dans tous les pays concernés. Comme la Suède et la Finlande, la France mettrait industriellement en œuvre le stockage vers 2025.

L'entreposage des déchets HA en surface ou proche de la surface, qui est évidemment incontournable puisque les déchets produits doivent subir une période de refroidissement de plusieurs dizaines d'années avant stockage, est un outil de flexibilité et d'optimisation de la gestion des déchets et des combustibles usés. Les installations Areva de La Hague donnent l'exemple de réalisations industrielles. C'est à notre génération d'assumer la gestion de ses déchets, même si, dans une réflexion sur les perspectives de l'ordre du siècle ou de quelques siècles, l'entretien des installations d'entreposage pourrait être compromis par de possibles instabilités de nos sociétés (qui conditionnent la pérennité des financements) et ne pourrait donc être garanti.

Gestion des déchets radioactifs et sûreté nucléaire

La sûreté nucléaire est prise en compte dès la conception des installations d'entreposage et de stockage en couche géologique profonde des déchets radioactifs : les études correspondantes sont une part importante des recherches qui sont conduites. La particularité est ici dans la durée extrêmement longue qu'il y a lieu de considérer. Les modélisations du comportement à long terme (des dizaines, voire dans certains cas des centaines de millénaires) ont conduit à s'interroger sur la description de phénomènes ultra-lents dont les mécanismes physico-chimiques ou géochimiques sont mal connus. Un outil d'étude indispensable dans ce contexte est le laboratoire souterrain de l'Andra, creusé à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne, qui permet d'étudier des phénomènes à l'origine des évolutions à long terme qu'il faut prévoir pour assurer le respect de la sûreté nucléaire. Il existe actuellement une dizaine de laboratoires souterrains dans le monde, dédiés à l'étude des stockages profonds. L'activité qui y est menée vise à valider les prédictions des modélisateurs sur l'impact d'un stockage ; des études sur les propriétés et caractéristiques de la roche et des essais technologiques (creusement, test de creusement d'alvéole HA...) y sont aussi réalisés. L'image qui se dégage de ces études en laboratoire souterrain ou sur des analogues naturels d'un stockage profond se précise au fil du temps. Citons quelques résultats marquants :

- les formations salines, argileuses et, dans une moindre mesure, granitiques, semblent convenir comme roches-hôtes pour un stockage profond ;
- les réactions chimiques entre ces roches, l'eau et les éventuels polluants qu'elle transporte contribuent à ralentir

notamment la migration de nombreux radionucléides et sont à peu près comprises ;

- la migration de l'eau à travers ces formations rocheuses peu perméables est elle aussi comprise dans ses grandes lignes ;
- l'étude des traceurs naturels permet de reconstituer l'histoire de ce voyage lors des époques géologiques passées et de montrer que les migrations dans une roche-hôte bien choisie peuvent être très lentes.

Après une période d'entreposage, les déchets, dans la solution de référence, iront en stockage profond (voir *figure 6*). Les deux phases, entreposage et stockage, présentent des risques de natures différentes pour l'environnement.

La phase d'entreposage

Un entreposage de déchets nucléaires ressemble à bien d'autres entrepôts de matières ou d'objets industriels, et les ingénieurs ne sont guère dépaysés par la durée de vie envisagée pour l'installation. L'entreposage de verres ou de combustibles usés se pratique de façon industrielle depuis de nombreuses années. En situation normale, et si l'on excepte la très faible dose reçue par les professionnels travaillant dans l'installation, un entreposage n'a aucun impact radiologique sur l'environnement puisqu'il est conçu pour confiner totalement les déchets qu'il contient. Cependant, les installations existantes ne sont pas passivement sûres, et l'entreposage présente un risque intrinsèque par rapport à l'intrusion humaine et aux actes de malveillance. Elles demandent donc une intervention pour leur maintenance, ce qui les rend fragiles vis-à-vis d'événements comme l'abandon ou le défaut de maintenance.

Conception d'une installation de stockage respectant la sûreté nucléaire

Le stockage doit confiner les déchets suffisamment longtemps pour que la décroissance radioactive puisse faire son œuvre. Il s'agit de placer les déchets dans un endroit où leur radiotoxicité ne pourra pas avoir d'impact significatif sur l'homme et son environnement, pendant toute la durée où ils présentent des risques.

L'idée directrice du stockage est d'opposer au transfert de l'eau, principal vecteur de la contamination d'un stockage géologique à la migration des radionucléides, un système de barrières successives et redondantes, jouant des rôles complémentaires (confinement, rétention, dilution) (voir *figure 7*). Le rôle attribué à chacune des barrières dépend de la phase d'évolution du stockage, du lieu de son implantation, de la nature des radionucléides et du scénario d'évolution du stockage. Le dispositif de stockage comprend :

- La matrice de confinement (verre, céramique, bitume, béton) dans laquelle sont incorporés les radionucléides ; par exemple, pour les déchets vitrifiés, le verre nucléaire constitue la première barrière, confinant la radioactivité grâce à sa faible vitesse de lixiviation dans l'eau (en conditions de stockage, la durée de vie des verres nucléaires se compte en centaines de milliers d'années).
- Les barrières ouvragées qui servent à enrober les colis radioactifs ; le conteneur métallique dans lequel le verre a été coulé et un surconteneur éventuel en acier constituent une deuxième barrière, qui empêche que la lixiviation du verre ne

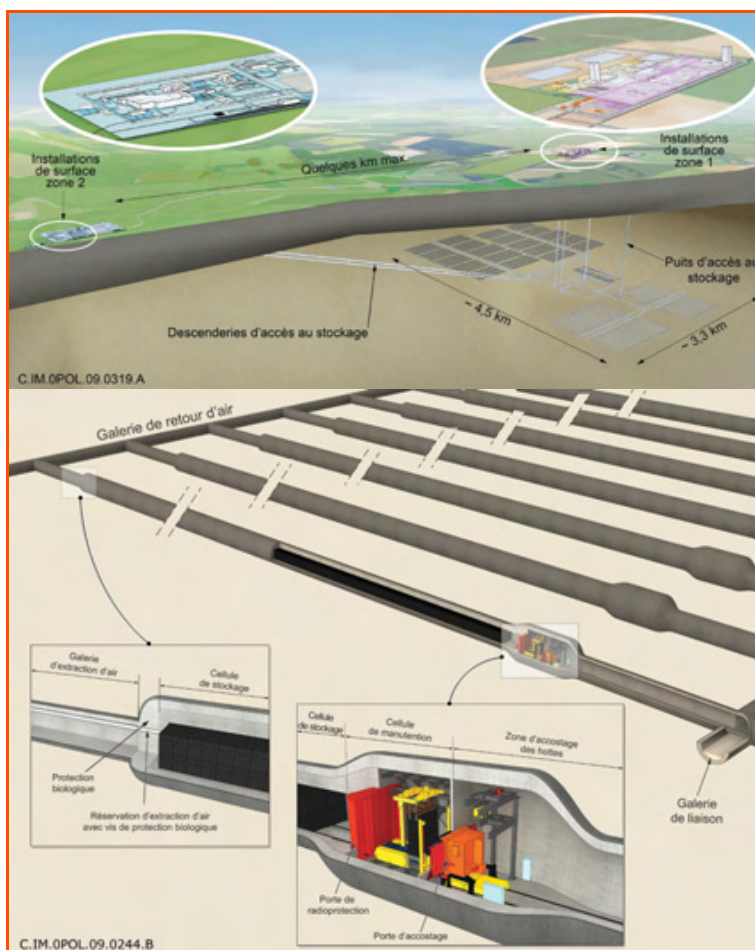


Figure 6 - Architecture d'un stockage profond. © Andra.

commence pendant la phase de réversibilité ou avant que la température du verre ait suffisamment décreu.

- Autour du conteneur, si le site géologique le justifie (cas des granites notamment), on peut envisager de mettre une barrière supplémentaire, constituée d'une couche d'argile, qui d'une part protégera le conteneur de l'eau, ralentissant sa vitesse de corrosion, et d'autre part ralentira la migration des radionucléides quand le conteneur sera corrodé et que commencera la lixiviation des verres.

- Enfin, après cette couche d'argile, la formation géologique où le site est implanté, puis les couches qui séparent cette roche de la surface forment l'ultime barrière, dont le rôle est non seulement de freiner la migration des radionucléides vers la biosphère, mais aussi, si des fuites existent, d'en assurer la dilution dans un volume important.

Ainsi, le système multibarrières est conçu pour :

- protéger les déchets vis-à-vis des agents extérieurs susceptibles de provoquer une dégradation du colis et par la suite une dissémination des radionucléides qu'il contient ;
- limiter et retarder la migration éventuelle des radionucléides libérés vers l'homme et son environnement, pour profiter de leur décroissance le plus longtemps possible.

Un stockage profond se singularise avant tout par la durée de la mission qui lui est assignée – au moins 100 000 ans –, ce qui diffère de tous les autres objets créés par l'homme. Nous ne disposons pas de retour d'expérience sur ce type d'installation ! De par son principe, un stockage en évolution normale finira par relâcher de la radioactivité, même si c'est en quantité infime et dans un avenir extrêmement éloigné (dizaines ou centaines de milliers

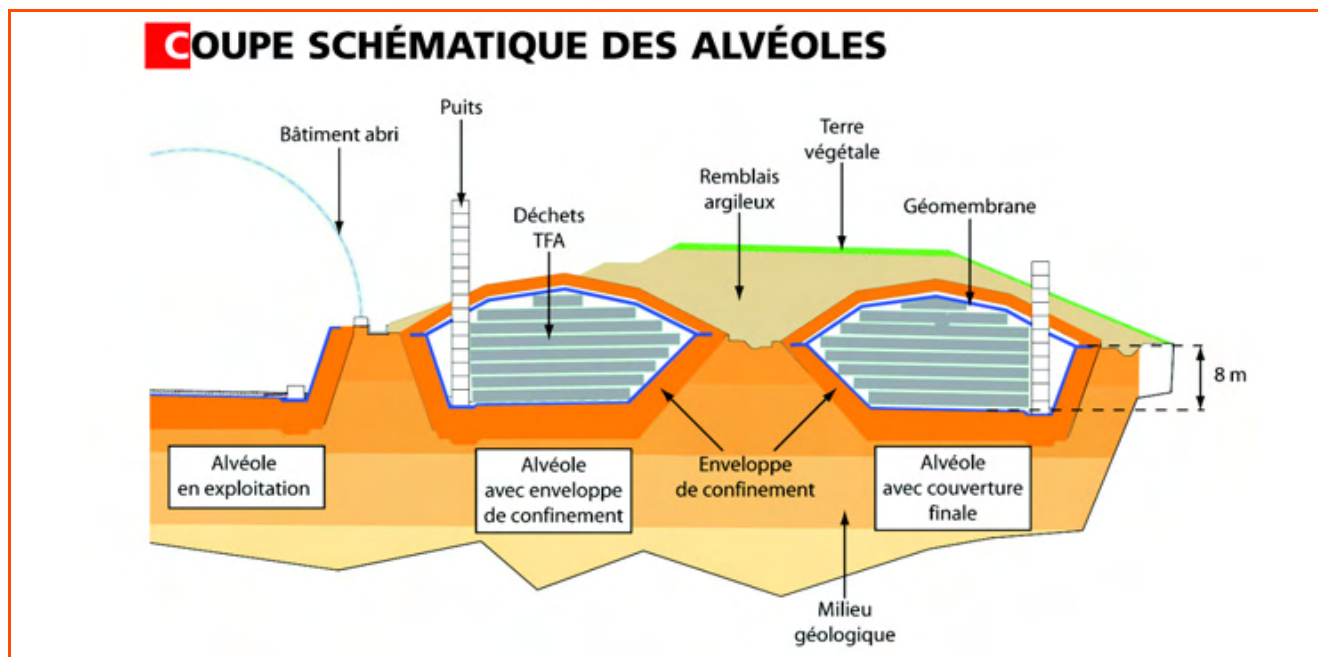


Figure 7 - Schéma de principe d'une installation de stockage de déchets TFA montrant les barrières de confinement des déchets. © Andra.

d'années). Du fait de ces échelles de temps, ce relâchement ne peut que se calculer... Le recours à la modélisation prédictive est donc nécessaire.

Pour évaluer la performance de la protection à très long terme et s'assurer de la qualité d'un stockage, il faut tout d'abord modéliser son évolution en décrivant les phénomènes et les processus, souvent couplés, se produisant dans tous les sous-systèmes du stockage : ceci implique une modélisation du milieu géologique et des barrières ouvragées. On évalue ensuite les conséquences radiologiques des scénarios d'évolution du stockage, qui couvrent aussi bien une histoire normale du stockage que des perturbations diverses ; il s'agit de définir la large gamme des conditions futures possibles à prendre en considération dans la modélisation et les calculs d'impacts. L'évaluation de la protection demande ensuite le calcul de l'impact sur l'humanité lointaine, supposée figée dans ses caractéristiques actuelles : ceci implique la modélisation de la biosphère future selon diverses hypothèses. En France, la réglementation demande que l'analyse soit précise sur les premiers 10 000 ans ; au-delà, l'évaluation doit être poursuivie en gérant les incertitudes inhérentes aux très longues durées.

L'évolution probable du stockage est décrite dans le scénario « normal » : au début de leur histoire, disons dans les cent premières années, les colis de haute activité vont échauffer la roche avoisinante, jusqu'à lui faire atteindre une température de l'ordre d'une centaine de degrés. La roche refroidira ensuite lentement, au rythme de la décroissance radioactive des déchets. Dans le même temps, l'eau va resaturer les galeries du stockage ; en effet, à quelques centaines de mètres de profondeur, les roches sont saturées d'eau car elles sont en général sous la nappe phréatique. Pendant la première centaine d'années, il restera possible de récupérer les colis. Entre 100 et 1 000 ans après la fermeture du stockage, les ouvrages souterrains vont se tasser, ouvrant éventuellement des fissures dans la roche située à proximité. Encore plus tard (entre 1 000 et 10 000 ans), la corrosion des enveloppes métalliques fera son œuvre et l'eau arrivera en contact avec le verre. Beaucoup plus tard

(au moins 10 000 ans), un processus de dissolution des verres (ou de l'oxyde d'uranium en cas de stockage de combustibles usés) par l'eau souterraine pourrait intervenir. Il entraînerait une dispersion des rares radionucléides relâchés par l'installation de stockage, qui entameraient alors une lente migration à travers les roches du sous-sol. L'eau souterraine percolera à travers les pores et fissures de la roche-hôte, avant de parvenir dans une nappe aquifère⁽²⁾ où sa migration horizontale aboutira finalement à une rivière⁽³⁾.

Une roche-hôte très imperméable ralentira beaucoup la migration. Un aquifère « lent » et un exutoire éloigné devraient rallonger encore le temps de trajet. Dans des formations géologiques peu perméables, il peut s'écouler des millions d'années avant un éventuel retour des eaux vers leur exutoire de surface (voir l'encadré 3). Au terme de son

Encadré 3

Distance caractéristique de migration dans la roche-hôte du site de Bure pour différents ions présents dans les déchets nucléaires

Le temps finira par altérer les installations de stockage, du fait de la corrosion due aux circulations d'eau souterraines. Le site est choisi pour que ces dernières soient minimales et que la corrosion des déchets n'intervienne pas avant de nombreux millénaires. Dans le cadre des études de sûreté, on évalue cependant comment cette dernière pourrait avoir des conséquences dans la biosphère. Le phénomène à considérer est celui de la migration des radioéléments au travers de la roche, rendue possible par la présence d'eau souterraine. Les calculs faits pour des roches-hôtes convenant *a priori* pour un stockage et des expériences de traçage à échelle réduite indiquent que cette migration est d'une extrême lenteur.

Une étude faite pour la migration par diffusion dans un milieu homogène dont les caractéristiques sont celles de l'argilite de Callovo-oxfordien du site Meuse-Haute Marne étudié par l'Andra fait ressortir cette lenteur. L'argilite considérée est si compacte que même les ions les plus mobiles ne s'éloignent pas, avec les hypothèses retenues, de plus d'une dizaine de mètres après 100 000 ans.

évolution, un stockage profond aura bien un certain impact radiologique sur l'environnement, puisque la quantité de radionucléides qui rejoindront la biosphère n'est pas nulle. Mais un concept de stockage bien réalisé, combiné à une barrière géologique bien choisie, retarderont tellement le retour des radionucléides vers la biosphère, que les relâchements resteront minimes en matière d'émission radioactive en comparaison de la radioactivité naturelle.

Les grands phénomènes géologiques ou climatiques susceptibles de se produire (volcanisme, sismicité, réchauffement climatique, glaciation) sont évalués par les experts. Pour les sites de stockage potentiels, il apparaît que les effets restent faibles pour les intensités réalistes de ces perturbations dans nos contrées.

Aucune expérience de validation globale de toutes les modélisations mises en œuvre n'est évidemment possible, les échelles de temps mises en jeu par le stockage étant trop importantes. On a donc recours à une validation « par morceaux », permettant de vérifier que les principaux phénomènes ont bien été pris en compte et bien décrits, ce qui apporte une garantie sur la fiabilité des prédictions faites sur le comportement à long terme du système. Il reste que le milieu naturel étant fort complexe, variable et hétérogène, les recherches doivent se poursuivre pour nourrir les codes avec des données d'entrée les plus précises.

Il est intéressant de noter que les rejets du stockage en biosphère après des dizaines de millénaires de silence ne seraient constitués que par les produits de fission les plus mobiles à vie très longue (^{129}I , ^{136}Cl), principaux contributeurs aux doses individuelles. À cette période éloignée, ce sont pourtant les éléments transuraniens (essentiellement les actinides de longue période : neptunium, plutonium, américium, curium) qui porteront la plus grande partie de la radioactivité, mais du fait de leur très faible solubilité dans les eaux souterraines réductrices et de leur forte capacité de sorption sur les roches, ils n'auront qu'un impact radiologique très faible et très tardif.

Pour clore ce paragraphe sur la sûreté nucléaire, il faut rappeler que les échelles de temps inusuelles associées à l'évolution d'un stockage créent une situation très particulière : les études de sûreté seront assez approfondies pour construire la confiance en leurs conclusions et permettre de parler de « démonstration de sûreté », assurant que le stockage est robuste et maîtrisé.

Remerciements

La rédaction remercie vivement la Photothèque de l'Andra et la Médiathèque d'AREVA pour leur collaboration à l'illustration de ce dossier.

Cet article a été rédigé en 2007 dans le cadre du programme « Énergie Nucléaire » de l'association ECRIN, dissoute en 2009, et mis à jour avec l'aide de l'Andra en 2010.

Notes

- (1) Selon la loi française du 28 juin 2006, le traitement du combustible permet de générer d'une part des matières valorisables (Pu) ou pouvant l'être (U), et d'autre part des déchets « ultimes ».
- (2) Les *aquifères* sont des couches poreuses et perméables du sous-sol, dans lesquelles l'eau souterraine s'infiltré et circule.
- (3) La description du scénario « normal » faite ici correspond plutôt à un stockage dans une formation granitique ou argileuse (c'est sur ces deux milieux que se concentrent actuellement les travaux de recherche français). Le stockage géologique dans des formations salines, pratiqué aux États-Unis (au WIPP) et envisagé jadis en Allemagne, représente un

cas à part dans la mesure où on ne peut guère décrire le sel comme un milieu poreux saturé en eau, et où les mécanismes de migration des radionucléides sont assez différents de ceux qui sont à l'œuvre dans le granite ou l'argile.

Pour en savoir plus

- *Inventaire national des déchets radioactifs et des matières valorisables*, Andra, **2009** (disponible sur www.andra.fr).
- *Dossier Argile 2005 - Synthèse. Évaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse*, Andra, **2005** (disponible sur www.andra.fr).
- *Plan national de gestion des matières et déchets radioactifs (PNGMDR) 2010-2012*, ASN (disponible sur www.asn.fr).
- *Guide de sûreté relatif au stockage définitif des déchets radioactifs en formation géologique profonde*, ASN, **2008** (disponible sur www.asn.fr).
- Cahen B., Griffault L., Voinis S., *Sûreté à long terme du stockage de déchets HA et MAVL*, Techniques de l'ingénieur, Génie Nucléaire, **2010**, BN 3675.
- *Le conditionnement des déchets nucléaires*, CEA, Éditions du Moniteur, **2008**.
- Guillaumont R., Techniques de l'ingénieur, Génie Nucléaire, **2010** : *Déchets radioactifs - Gestion institutionnelle et opérationnelle*, BN 3660v2 ; *Déchets radioactifs - Gestion opérationnelle*, BN 3661v2 ; *Déchets radioactifs - Gestion par stockage géologique*, BN 3662v2.
- Jorda M., Dumont X., Les déchets radioactifs en France, *L'Act. Chim.*, **2005**, 285-286, p. 13.
- Lebon P., Landais P., *Laboratoires souterrains pour l'étude du stockage géologique des déchets à vie longue*, Techniques de l'ingénieur, Génie Nucléaire, **2009**, BN 3672.
- Poinssot C., Fillet C., Gras J.-M., Post-containment performance of geological repository systems: source-term release and radionuclide migration in the near- and far-field environments, *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste*, CRC Press, Woodhead Publishing, **2010**, p. 421-493.
- RGN, Gestion des déchets radioactifs à vie longue : les éléments du débat, *Revue Générale Nucléaire*, **2005**, 4, p. 15.
- Toulhoat P., Grambow B., Simoni E., Migration ou confinement des radioéléments ?, *L'Act. Chim.*, **2005**, 285-286, p. 41.



P. Rigny



B. Bonin



J.-M. Gras

Paul Rigny, rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*⁽¹⁾, a été conseiller scientifique « Chimie, nucléaire et environnement » à l'association ECRIN de 2002 à 2008.

Bernard Bonin⁽²⁾, rédacteur en chef des Monographies DEN, est directeur scientifique adjoint à la Direction de l'énergie nucléaire, CEA Centre de Saclay.

Jean-Marie Gras⁽³⁾ a été responsable du programme « Aval du cycle du combustible nucléaire » à EDF R & D. Il est actuellement consultant.

- (1) L'Actualité Chimique, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris.
Courriel : paul.rigny@lactualitechimique.org
- (2) Courriel : bernard.bonin@cea.fr
- (3) Courriel : jma.gras@orange.fr



L'Actualité Chimique

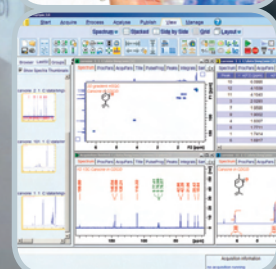
SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris

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

redaction@lactualitechimique.org

www.lactualitechimique.org

La RMN à la Portée de Tous



- **Haute Résolution, Ultra Compact, Coût Réduit**
Fourier 300

- Spectromètre de RMN Haute Résolution dédié
- Conçu pour l'analyse chimique de routine, le contrôle qualité, l'enseignement, à un coût abordable
- Hautes performances et extrêmement compact
- Nouvelle tête de mesure Fourier 300 alliant robustesse et facilité d'utilisation
- Logiciel de référence TopSpin™ qui satisfait aux exigences qualité de l'industrie, combinant automatisation et convivialité

Pour plus d'informations: bruker@bruker.fr www.bruker-biospin.com/fourier300

Si on parlait

CHIMIE!

2011, année internationale

parce que la chimie,
c'est l'affaire de tous.



Sous le Haut Patronage de
Monsieur Nicolas Sarkozy
Président de la République.

www.chimie2011.fr

Conception graphique et réalisation : CNRS, Juin 2010 - © CNRS Photothèque - © Marsy, Maksim Shmeljov - Fotolia.com



Année internationale de la
CHIMIE
2011

Académie des Sciences | Association Curie et Joliot-Curie | Association européenne pour les sciences chimiques et moléculaires (EuCheMS) | Centre national de la recherche scientifique (INC-CNRS) | CEA | Fédération française pour les sciences de la Chimie (FFC) | Fédération Gay-Lussac | Fondation Maison de la Chimie | Musée Curie, Institut Curie | Organisation des Nations Unies pour l'éducation la science et la culture (UNESCO) | Société chimique de France (SCF) | Société française de métallurgie et de matériaux (SF2M) | Union des professeurs de physique et de chimie (UDPPC) | Union des Industries Chimiques (UIC) | Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC)

