

# **L'actualité chimique**

Mensuel - Décembre 2012 - N° 369

**Il y a cent ans : Grignard et Sabatier,  
prix Nobel de chimie**

**Focus sur les travaux  
de jeunes talents du CNRS**

**La guerre des terres rares**



Société Chimique de France



Fondation Internationale  
de la Maison de la Chimie



**L'énergie est le moteur de tous les phénomènes naturels : la croissance des plantes, le vent, les courants des rivières, les vagues, la chute d'objets... En physique, on la définit comme la capacité d'un système à produire un travail : elle se présente sous de multiples facettes (thermique, cinétique, électrique...), et l'une de ses propriétés majeures est de pouvoir être convertie d'une forme en une autre.**

Depuis le XIX<sup>e</sup> siècle, les hydrocarbures ont fortement contribué au développement et à l'évolution des sociétés. Le pétrole, même employé en petites quantités, fournit en effet une énergie suffisante pour faire tourner les moteurs des véhicules et des machines. Toujours associé au pétrole dans les gisements d'hydrocarbures, le gaz naturel est lui aussi un combustible très énergétique, utilisé par exemple pour l'alimentation de centrales électriques ou dans un cadre domestique (chauffage, cuisson, production d'eau chaude).

Toutefois, la dépendance des sociétés modernes par rapport au pétrole et au gaz est devenue aujourd'hui un grand défi. Face à la raréfaction des gisements d'hydrocarbures exploitables et devant la nécessité de lutter contre le réchauffement climatique, des solutions doivent être trouvées dans les prochaines années : il s'agit par exemple d'utiliser plus efficacement l'énergie disponible et d'employer davantage les sources d'énergie renouvelables, en complément des hydrocarbures.

Le Soleil est, au même titre que l'eau et l'air, à la base de la vie sur Terre, à laquelle il apporte chaleur et lumière. Cette énergie constitue une source renouvelable et non polluante, même si certaines régions se révèlent privilégiées. Aussi, de nombreuses technologies sont déployées pour en tirer le meilleur profit. Selon le type de production (récupération de la chaleur, transformation en électricité), l'usage (consommation sur place ou diffusion *via* un réseau) ou le lieu d'implantation de l'installation (maison individuelle, immeuble collectif, centrale), on fera appel à des solutions différentes, allant des capteurs thermiques aux centrales solaires photovoltaïques ou concentrées.

Par ses résultats prometteurs, l'énergie solaire est désormais plébiscitée par les pouvoirs publics et son déploiement encouragé. Parallèlement, les technologies évoluent et donneront prochainement une place accrue à cette solution. Politiques volontaristes, amélioration des rendements des installations, réduction des coûts de production : depuis le début des années 2000, on constate



un boom du solaire en Europe, favorisant l'émergence d'une véritable industrie. Selon l'association des professionnels européens de l'industrie photovoltaïque (EPIA), le coût complet dans le résidentiel sera divisé par près de deux entre 2011 et 2022, passant de 2,30 à 1,30 € le watt-crête. En Afrique de l'Ouest et en Asie, l'électricité photovoltaïque poursuit un envol débuté dans les années 1980-1990 avec l'électrification rurale.



La biomasse est l'énergie stockée au cœur de la matière organique sous forme de sucres, d'huile ou d'amidon, produits par photosynthèse à partir

d'eau, de sels minéraux et de CO<sub>2</sub>. D'origine forestière, agricole, industrielle ou ménagère, la biomasse a des usages traditionnels domestiques et des usages non traditionnels (production d'électricité, biocarburants, combustibles, bioplastiques). Par ailleurs, c'est une source d'énergie renouvelable puisque les plantes employées se reconstituent. En outre, seuls leur culture, leur transport et leur transformation génèrent des gaz à effet de serre (GES) car leur combustion ne dégage que le CO<sub>2</sub> fixé pendant leur croissance.

La biomasse paraît donc respectueuse de l'environnement. Cependant, les combustibles qui en sont issus ne restituent que 1 à 3 % de l'énergie solaire reçue par les plantes en croissance. Un rendement



faible au regard des grandes quantités d'eau et des vastes superficies indispensables aux cultures, avec un risque de concurrencer les usages alimentaires des terres. Face à ces défis économiques, environnementaux et sociaux, le développement de la biomasse nécessite des avancées technologiques. Industriels et scientifiques mènent dans ce sens des projets de recherche innovants et prometteurs.

En 2020, l'Europe devra tirer 20 % de sa consommation énergétique de sources d'énergie renouvelables. Scientifiques, industriels et pouvoirs publics s'investissent donc dans la recherche pour produire à moindre coût une énergie abondante et accessible, dans un respect optimal de l'environnement.

## 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

## Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Katia Fajerwerg, TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Un point sur : Jean-Pierre Foulon, Chimie des aliments et du goût : Hervé This, À propos de : Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel, Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

## Comité de rédaction :

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

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

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

ÉDITION : Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

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

redaction@lactualitechimique.org

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

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, www.edif.fr

Index des annonceurs : p. 62

© SCF 2012 - Tous droits réservés

Dépôt légal : décembre 2012

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 1<sup>er</sup> 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 2012 - 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 : abonnement inclus dans la

cotisation ou à tarif préférentiel

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)



<b>Éditorial</b>	<b>2</b>
« Science et Société », un thème pour les Assises de la recherche, par <b>P. Rigny</b>	2
<b>Clin d'œil étymologique</b>	<b>3</b>
À propos de l'ammoniac, par <b>P. Avenas</b>	3
<b>Chroniques</b>	<b>4</b>
L'or, élément chimique ou magique ?, par <b>J.-C. Bernier</b>	4
<b>À propos de</b>	<b>5</b>
Sciences chimiques et sciences de la vie : une coalescence prometteuse pour la pharmacie, par <b>B. Déprez</b>	5
Nobel et Fields : la recherche française mal aimée ?, par <b>R.A. Jacquesy</b>	8
<b>Histoire de la chimie</b>	<b>10</b>
Grignard : 100 ans de modernité d'un prix Nobel. Retour sur les journées commémoratives de Lyon, par <b>C. de Bellefon</b> et <b>O. Baudoin</b>	10
Victor Grignard (1871-1935) : un chimiste français, prix Nobel de chimie 1912, par <b>M. Blondel-Mégrelis</b>	12
<b>Recherche et développement</b>	<b>17</b>
<b>Jeunes chercheurs Médailles de bronze 2011 du CNRS</b>	
Les milieux fluides supercritiques pour l'élaboration de matériaux nanostructurés avancés, par <b>C. Aymonier</b> (médaillé 2011), <b>S. Marre</b> et <b>A. Loppinet-Serani</b>	17
Réactifs de Wittig à base de silicium, par <b>D. Gau</b> , <b>A. Baceiredo</b> et <b>T. Kato</b> (médaillé 2011)	24
La catalyse de polymérisation : repousser les limites, par <b>V. Monteil</b> (médaillé 2011)	30
<b>Enseignement et formation</b>	<b>37</b>
Enseigner la chimie organique avec les orbitales : présentation d'une base de données d'orbitales moléculaires, par <b>P. Chaquin</b> et <b>F. Fuster</b>	37
<b>Industrie</b>	<b>45</b>
La chimie innovante récompensée : les lauréats des prix Pierre Potier et ChemStart'Up 2012, par <b>R. Messal</b>	45
La guerre des terres rares, par <b>R. Poisson</b>	47
<b>En bref</b>	<b>55</b>
<b>Livres et médias</b>	<b>57</b>
<b>Agenda</b>	<b>61</b>
<b>Actualités de la SCF</b>	<b>62</b>
<b>Un point sur</b>	<b>63</b>
Les vitrages électrochromiques, par <b>J. Abreu</b> et <b>J.-M. Soon</b>	63
<b>Index 2012</b>	site*

\* L'index est disponible uniquement en format pdf, téléchargeable librement sur le site de L'Actualité Chimique (lien dans le sommaire en ligne du numéro de décembre). Rappel : un moteur de recherche sur les articles récents (depuis 2001) et sur quelques numéros plus anciens (notamment les deux premières années d'existence de la revue, 1973 et 1974) est à votre disposition ([www.lactualitechimique.org/larevue\\_rech.php](http://www.lactualitechimique.org/larevue_rech.php)). Les archives sont entrées progressivement sur le site.



## Couverture :

Spirales de nanoparticules d'or encapsulées dans un cristal liquide cholestérique. Image colorisée de microscopie électronique à balayage, échelle : 8 x 8 nm. L'association de nanoparticules d'or à un cristal liquide cholestérique permet de les organiser en réseaux périodiques pour obtenir de nouveaux comportements. Grâce à la structure régulière des cristaux liquides, il a été possible de diriger de façon simple et économique l'assemblage de nanoparticules. Les fils ou canaux ainsi obtenus permettent de guider des fluides ou des ondes électromagnétiques. Une des applications possibles est le laboratoire sur puce. UPR 8011, Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES), Toulouse. © Photothèque CNRS/CEMES/Michel MITOV.



## « Science et Société », un thème pour les Assises de la recherche

Hôte de 40 % de la recherche scientifique nationale, la région Île-de-France a consacré l'une des réunions de ses Assises de la recherche au thème « Science et Société ». Tenue le 9 novembre, cette réunion n'était pas construite sur des exposés magistraux, mais sur l'affichage de quatre thématiques sur lesquelles la salle était amenée à s'exprimer : **Comment traiter la demande sociale ? La médiation scientifique. Comment traiter la commande émanant des élus ? Éthique et recherche.** L'assistance était composée de représentants d'institutions couvrant le panorama des parties prenantes – universités, établissements d'enseignement ou de recherche, syndicats, associations, sociétés savantes... Au travers des réponses aux questions, on pouvait noter deux préoccupations latentes, peut-être la marque de l'époque actuelle :

- Si les chercheurs d'aujourd'hui, comme ceux d'hier, manifestent le désir d'aller vers le public, « **diffuser les résultats de leurs recherches** », ils le font peut-être avec plus de modestie. La tonalité a évolué ; on dirait qu'une sorte de prudence s'insinue derrière leurs intentions affichées – comme si les attaques contre la science, la baisse des vocations, peut-être des valeurs scientifiques, les faisaient douter de leur capacité à communiquer. Le langage traduit cette évolution : on parle moins de « diffusion » des résultats mais de « **donner accessibilité** » aux résultats – *via* sites Internet larges et faciles, expositions, conférences. On ne parle plus de « débats scientifiques » sans ajouter « **participatifs** » – comme si on ne croyait plus que l'expression des points de vue des chercheurs suffise. On ne parle plus d'expert sans dire qu'il ne doit – en aucune façon – s'agir d'un statut mais de la situation conjoncturelle d'un accord très partiel entre circonstance et compétence.

- Par ailleurs, dans beaucoup d'interventions, le mirage d'« **instances nationales indépendantes** » qui arbitreraient souverainement apparaît. Elles édicteraient des « labels de qualité » pour faire le tri dans l'offre jugée parfois « trop foisonnante » d'**animations** proposées au public – illustrations de la vie de la recherche, de la science expérimentale, offres de « vacances scientifiques », de « stages de

sensibilisation »... La Fête de la science aurait-elle fait trop d'émules ? Instances interministérielles, elles viendraient d'un autre côté **aider les citoyens à se faire leur opinion sur les choix scientifiques** ou techniques qui marquent la vie de la société. Les débats tels qu'organisés aujourd'hui semblent ne pas satisfaire, il faudrait guider le citoyen à travers les informations plus ou moins militantes et plus ou moins contradictoires qui leur sont proposées... parfois pures mais parfois insidieuses. Ces instances garantiraient le bon respect de l'éthique scientifique (« **préserver ouverture, intégrité et souci de la formation** », ainsi que l'a rappelé la présidente d'Univscience, Claudie Haigneré) et veilleraient à la qualité des expertises. Derrière ces appels à une ou des « autorités », on perçoit une sorte de malaise du monde de la recherche dans ses relations avec le public : on ne sait pas comment « **créer la confiance** » !

Il faut bien dire que cette journée « entre scientifiques », si intéressante qu'elle ait été, avait ses limites. D'abord, justement, elle se tenait « entre scientifiques » et cela lui a donné un tour involontairement corporatiste. Il aurait été tellement plus fort si l'assemblée avait pu s'étendre au-delà du monde de la recherche. On peut aussi souligner le présupposé tenace que les choix sociétaux doivent être le résultat « rationnel » d'études scientifiques. Pourtant, presque toujours, ils sont associés à des situations de grandes incertitudes scientifiques non maîtrisées par la recherche et ponctuées de débats entre chercheurs ; par ailleurs, une quantité de considérations non scientifiques (économiques, sociologiques, politiques, culturelles) sont souvent là en face de la science et lui imposeraient de rester modeste.

Pour les sociétés savantes, de telles réunions pourraient constituer de véritables « feuilles de route » : rôle dans la préparation des expertises, dans l'information en direction de journalistes, dans la diffusion des connaissances (exemple du site [Mediachimie.org](http://Mediachimie.org)), etc... **La demande sociale est là, les compétences et la volonté de nombreux collègues aussi : comment les mobiliser ?**

**Paul Rigny**  
Rédacteur en chef



**Il y a cent ans**, le 10 décembre 1912, deux chimistes provinciaux français de talent, **Victor Grignard** (1871-1935) et **Paul Sabatier** (1854-1951), **recevaient le prix Nobel de chimie** pour leurs travaux respectivement sur la synthèse des organomagnésiens mixtes et sur l'hydrogénation catalytique.

Cent ans après, les applications liées à leurs découvertes sont encore très importantes, au laboratoire où les réactions de Grignard sont parmi les plus utilisées, comme dans l'industrie où la catalyse de Sabatier est indispensable à la pétrochimie, à la préparation des engrais, et participe à la protection de l'environnement grâce à l'emploi des pots d'échappement catalytiques...



*L'Actualité Chimique* s'associe aux différentes commémorations en vous invitant à lire les articles consacrés à Victor Grignard dans ce numéro et à Paul Sabatier dans le numéro précédent.

## À propos de l'ammoniac

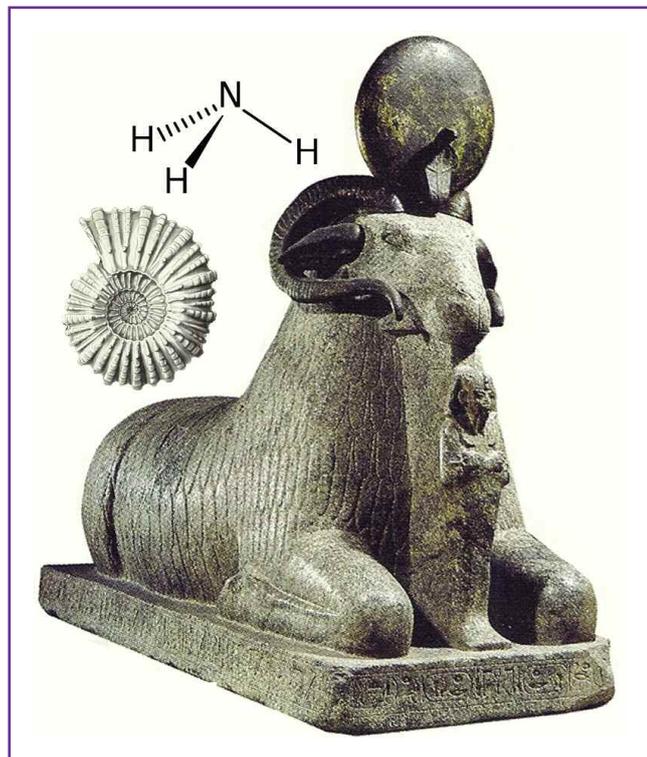
Contre toute attente, l'histoire du nom *ammoniac* nous entraîne jusqu'en Égypte ancienne, où le dieu Amon (*Ammôn* en grec) était qualifié de « roi des dieux ». Les Grecs ont assimilé ce dieu à Zeus, puis les Romains à Jupiter. Les temples d'Amon ont pris une importance considérable dans l'Antiquité, en particulier celui de l'oasis de Siwa, située aujourd'hui au nord-ouest de l'Égypte, tout près de la frontière libyenne.

### Un point de repère géographique

À cause de l'immense réputation de ce temple, où l'on venait écouter les oracles d'Amon, la ville voisine a pris en grec le nom d'*Ammôn* et sa région le nom d'*Ammônis*, devenu presque synonyme de *Libye*. Tout naturellement, est apparu en grec l'adjectif qualifiant l'appartenance géographique : *Ammôniaikos*, « de Libye ».

### Une résine bénéfique

On a trouvé dans cette région des plantes exsudant une résine à laquelle on attribuait, dès l'Antiquité, de multiples vertus, médicinales et autres : on l'utilisait par exemple, et c'est encore le cas, en enluminure pour poser la feuille d'or. Cette résine a été nommée en grec *ammôniaikon*, puis en latin *ammoniacum*, et finalement en français *gomme ammoniacque*. Comme on le voit, l'adjectif *ammoniacque* ne signifie pas ici que cette gomme contient de l'ammoniac, mais qu'elle est originaire de régions voisines de l'ancien temple d'Amon, un peu comme la *gomme arabique* est appelée ainsi parce qu'elle est originaire de régions de langue arabe.



La molécule d'ammoniac, l'ammonite et le bélier du dieu Amon.  
© Jr RGEN LIEPE.

### L'origine de l'ammoniac

Indépendamment de la gomme ammoniacque, on récoltait un tout autre produit tiré des accumulations de sable imprégné de déjections et d'urine des chameaux, qui étaient très nombreux à séjourner dans les oasis comme celle du temple d'Amon. Ce produit portait, pour la même raison, le même nom grec, *ammôniaikon*, que la gomme ammoniacque, mais cette fois c'était bien un sel d'ammonium pouvant dégager de l'ammoniac.

Notons ici que certains auteurs anciens rapprochaient *ammôniaikon* du grec *ammos* « sable », qui appartient pourtant à une autre famille de mots, d'où viennent en français le nom savant de la vipère des sables, l'*ammodyte*, et l'adjectif *ammophile* « qui vit dans le sable » (à ne pas confondre avec *ammonophile*, pour une plante qui métabolise l'ion ammonium). En linguistique, un tel rapprochement infondé entre mots apparemment voisins est qualifié d'*étymologie populaire*.

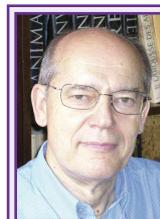
Du grec *ammôniaikon* vient en définitive le nom en français du gaz *ammoniac*, et de sa solution aqueuse, l'*ammoniacque*, un produit qui est d'ailleurs resté fabriqué à partir d'urée naturelle jusqu'à ce qu'un procédé de synthèse soit mis au point au début du XX<sup>e</sup> siècle. C'est ainsi que le nom du gaz *ammoniac* se relie à celui d'un grand dieu de l'Égypte ancienne.

Contrairement à d'autres cas comme celui de l'amidon, les noms de l'ammoniac sont voisins dans toutes les langues : anglais *ammonia*, allemand *Ammoniak*, espagnol *amoniaco*...

### Quel rapport avec des fossiles d'ammonites ?

Pourquoi ce nom d'*ammonite* ? Ces fossiles ont-ils été trouvés d'abord en Libye, ou bien le métabolisme supposé de ces céphalopodes disparus faisait-il intervenir l'ammoniac ? Pas du tout, et c'est encore vers le dieu Amon qu'il faut se tourner. En effet, le bélier était l'animal principal dédié à ce dieu, qui était lui-même représenté sous l'aspect d'un homme, tantôt à tête de bélier, tantôt à tête humaine portant des cornes de bélier. Or les ammonites enroulées en spirales ont rappelé des cornes de bélier aux hommes qui les trouvaient, et cela bien avant la compréhension de ce qu'étaient des fossiles, qui ne remonte qu'au XVIII<sup>e</sup> siècle. Déjà chez Pline l'Ancien, on trouve l'appellation *Ammonis cornu*, devenue en français *corne d'Ammon* jusqu'au XVIII<sup>e</sup> siècle, et finalement *ammonite*.

Les noms de l'*ammoniac* et de l'*ammonite* se rejoignent, si l'on ose dire, dans une même inspiration mythologique.



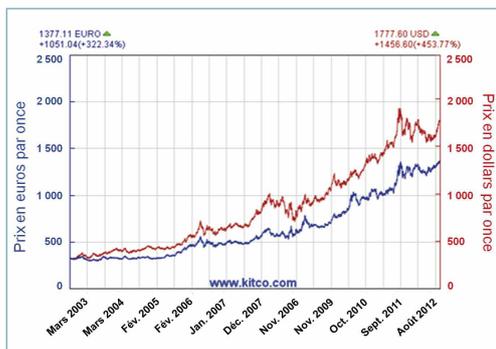
**Pierre Avenas** a été directeur de la R & D dans l'industrie chimique.

Courriel : pier.avenas@orange.fr

## L'or, élément chimique ou magique ?



L'or a le numéro 79 dans le tableau périodique, à côté du platine, et se classe donc en chimie parmi les métaux nobles. Par sa couleur et son aspect brillant qui s'ajoutent à son caractère inaltérable et à sa rareté, il fait l'objet de fascination et de convoitise depuis des siècles. Rappelons-nous l'ère « pré-chimique » où les alchimistes à la recherche de la pierre philosophale essayaient de transformer le plomb en or par métallurgie magique ! L'homme utilise l'or depuis la préhistoire. Le plus vieil objet retrouvé date du cinquième millénaire avant Jésus-Christ et très vite, les civilisations ont joué de son inaltérabilité pour la décoration, la bijouterie et... la monnaie. Des travaux très intéressants menés il y a quelques années par une équipe mixte chimie/sciences humaines et sociales (SHS) du CNRS montraient – par l'analyse des traces d'autres métaux – l'origine historique de l'usage de l'or dans les échanges de la Chine à l'Italie sur la route de Marco Polo. Les monnaies d'or ont eu cours très longtemps depuis les Romains ; les tributs et les rançons (François 1<sup>er</sup> en Espagne) étaient versés en or, les 967 tonnes d'or versées par la France en 1871 en témoignent.



Valeurs de l'or en euros (en bleu) et du dollar américain (en rouge) sur dix ans.

La quantité d'or extraite annuellement est de l'ordre de 2 500 t, auxquelles s'ajoutent environ 1 000 t de métal récupéré et recyclé. On estime que depuis les débuts de l'humanité, les mines d'or ont fourni 163 000 t et que les réserves actuelles, situées principalement en Australie, en Afrique du Sud et en Chine, représentent environ 51 000 t. Cette dernière a détrôné l'Afrique du Sud confrontée à des problèmes sociaux dans ses mines et extrait actuellement 14 % de la production mondiale.

Les chimistes savent que l'or, très électro-négatif, est inerte chimiquement et résiste à l'oxydation ; les diagrammes de Pourbaix illustrent bien la possibilité de le trouver à l'état natif. Il est simplement attaqué par l'eau régale et se dissout aussi dans les cyanures, très utilisés en métallurgie de l'or. La bijouterie et l'électronique sont les principaux consommateurs des alliages Au-Ag ou Au-Cu, et depuis les années 1990 et la découverte des propriétés catalytiques des nanoparticules d'or, notamment dans les réactions d'oxydation du CO, une percée en génie des procédés en mobilise certaines quantités.

Mais l'essentiel de sa valeur vient de son utilisation comme valeur refuge et référence de la monnaie dans le système bancaire, notamment dans les banques centrales [1]. L'or constitue 71 % des réserves de change en France, 72 % en Allemagne et 75 % aux États-Unis. Pour le géant chinois dont certains experts estiment que le PIB 2011 a déjà dépassé le PIB des États-Unis, l'or ne constitue que 1,6 % des réserves, ce qui en fait tout de même 1 100 t, soit la cinquième plus grande quantité au monde pour un pays. Le reste des réserves chinoises est en dollars ou actifs de cette monnaie américaine. Aux États-Unis, confrontée à une dette gigantesque, la banque centrale (FED) fait fonctionner depuis septembre la planche à billets au rythme de 40 milliards de dollars par mois. On assiste donc à une évaporation mécanique de la valeur du billet vert, ce qui perturbe les échanges commerciaux mondiaux libellés en dollars. Vous seriez comme Pékin, avec du papier dans votre coffre-fort qui s'allège de jour en jour, vous souhaiteriez vous en débarrasser et le remplacer par de l'or physique. Les achats d'or de la Chine à Hong-Kong ont déjà pratiquement doublé à la fin du 3<sup>e</sup> trimestre 2012 par rapport à 2011 et quadruplé

par référence à 2010. Les rachats d'actions de sociétés minières en Australie et en Afrique par des sociétés chinoises se sont aussi accélérés. Depuis quelques années, les citoyens chinois sont autorisés à acheter de l'or et l'épargne des ménages en or physique est passée de 0,7 à 2,5 % (soit plus de mille milliards de dollars). Sont-ce les prémices d'un « tsunami monétaire » où le yuan remplacerait le dollar dans les échanges mondiaux ?

Quelles conséquences pour nous, particuliers ou industriels européens ? C'est un appauvrissement heureusement sans douleur puisqu'à l'été 2012, l'once d'or a battu son record historique à Londres : 1 379 € pour 28,35 g d'or pur alors qu'il y a dix ans, elle en valait 400. La courbe du prix en dollars et en euros montre bien que ce qui a changé en dix ans, c'est la valeur de la monnaie (voir figure). Nous pouvions acheter trois fois plus de choses en 2000 qu'en 2012 !

Déjà au XVIII<sup>e</sup> siècle, après le scandale du banquier Law, Voltaire écrivait : « Une monnaie papier, basée sur la seule confiance dans les gouvernements qui l'impriment, finit toujours par retourner à sa valeur intrinsèque, c'est-à-dire zéro. »

Circonstances aggravantes pour la confiance, c'est la remontée fin 2011 de la rumeur née en 2004 sous la présidence américaine de Clinton, selon laquelle 5 500 lingots de 400 onces certifiés « gold delivery » – c'est-à-dire 60 t – se baladeraient dans les réserves des banques, dont une partie au camp militaire de Fort Knox, alors qu'ils sont le fruit d'une superbe arnaque de chimie métallurgique basée sur la quasi même densité de l'or ( $d = 19,31$ ) et du tungstène ( $d = 19,35$ ), et donc des lingots de tungstène plaqués or. Cette rumeur n'a jamais été vérifiée ni démentie. Donc si vous achetez pour Noël des bijoux en or pour votre conjointe ou conjoint, munissez-vous d'un densimètre et veillez au deuxième chiffre après la virgule !

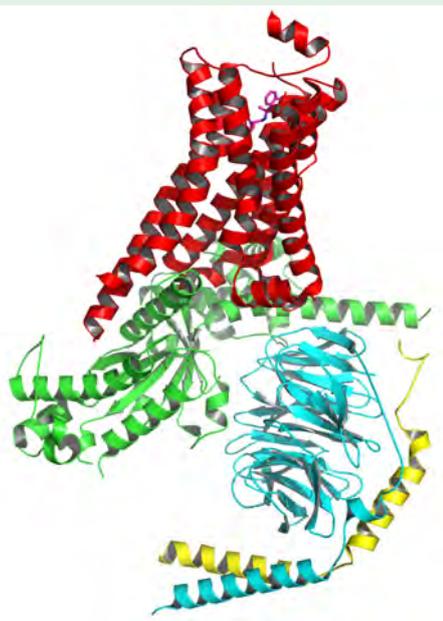
Jean-Claude Bernier,  
le 31 octobre 2012



[1] Voir « Produits du jour » du site de la SCF sur l'or ([www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/or.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/or.html)) et le tungstène ([www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/tungstene.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/tungstene.html)).

# Sciences chimiques et sciences de la vie : une coalescence prometteuse pour la pharmacie

Benoît Déprez



Structure radiocristallographique à haute résolution du récepteur de l'adrénaline (en rouge) couplé à la protéine G (G $\alpha$  : vert, G $\beta$  : bleu, G $\gamma$  : jaune) [adapté de Rasmussen S.G.F. et al., *Nature*, **2011**, 477, p. 549].

Le prix Nobel de chimie 2012 a été attribué à Robert J. Lefkowitz et Brian K. Kobilka pour leurs études menées sur les récepteurs couplés aux protéines G, transmembranaires ubiquistes, nommées GPCR<sup>(1)</sup>. Ces récepteurs permettent aux cellules de mammifères de répondre à des stimuli issus de leur environnement et sont les cibles de médicaments utilisés dans le traitement de nombreuses maladies comme l'asthme, l'infection par HIV, l'hypertension, pour n'en citer que quelques-unes.

Les docteurs Lefkowitz et Kobilka ont fait progresser la connaissance structurale et fonctionnelle de cette importante classe de récepteurs en étudiant leur structure tridimensionnelle, ainsi que les réactions provoquées par leurs ligands, rendant possible la découverte de médicaments plus puissants et plus sélectifs dans de nombreuses pathologies.

La reconnaissance de scientifiques qui utilisent et développent des concepts partagés par les biologistes et les chimistes est dans l'esprit même des objectifs que s'est fixés la Société de Chimie Thérapeutique, comme le montre l'éditorial de Benoît Déprez publié à l'occasion des Rencontres internationales de chimie thérapeutique<sup>(2)</sup> (RICT, 4-6 juillet 2012, Poitiers).

La Rédaction remercie le professeur Déprez et la Société de Chimie Thérapeutique pour leur aimable autorisation à publier ce texte, ainsi que R. Agnès Jacquesy et Minh-Thu Dinh-Audouin qui en ont assuré la traduction.

(1) Voir *L'Act. Chim.*, **2012**, 367-368, p. 115.

(2) [www.sct-asso.fr/file/Editorial\\_RICT\\_2012\\_Poitiers.pdf](http://www.sct-asso.fr/file/Editorial_RICT_2012_Poitiers.pdf)

La découverte de médicaments dépend de l'utilisation intelligente des informations issues des travaux des biologistes et des chimistes. La communication entre chimie et biologie est souvent limitée par leur capacité à partager un vocabulaire commun, mais la zone de recouvrement concernée s'accroît rapidement. La définition de plus en plus précise des agents biologiques contrôlant le vivant, qu'il s'agisse de leur structure moléculaire, des interactions entre macromolécules elles-mêmes ou entre macromolécules et petites molécules pharmacologiques, explique ce rapprochement et cette nouvelle possibilité de dialogue.

**Des structures de cellules et d'organismes de plus en plus complexes et diversifiées sont caractérisées au niveau de la molécule et de l'atome**

L'examen des prix Nobel de médecine ou de physiologie montre que les découvertes récompensées résultent de la combinaison d'approches moléculaire (chimique) et

biologique. Nombre de ces travaux sont à l'origine de la découverte de nouveaux médicaments : ARN interférents, récepteurs couplés aux protéines G, protéasome, découverte du rôle biologique de l'oxyde nitrique, structure des canaux ioniques membranaires... La caractérisation à l'échelle atomique des interfaces protéine-protéine, des sites catalytiques d'enzymes ou des interfaces de protéines membranaires est devenue courante grâce à une « industrialisation » de la cristallographie des protéines par diffraction des rayons X, de la RMN à haut champ, de la microscopie à force atomique et de la spectroscopie biphotonique. La connaissance intime des biomolécules atteint le même degré de détails que celui connu pour les petites molécules organiques. Le nombre de structures tridimensionnelles de macromolécules disponibles dans le domaine public s'est accru depuis plusieurs années de manière exponentielle, passant de moins de 800 en 1992 à 80 000 en 2012 ! Plus important encore, près de la moitié d'entre elles ont été obtenues avec une résolution comprise entre 1 et 2 Å (ordre de grandeur d'une longueur de liaison

carbone-carbone), offrant au chimiste thérapeutique une référence moléculaire fiable pour la conception de médicaments. Dans le temps même où des structures très volumineuses et très complexes sont devenues disponibles, des milieux très divers peuvent également être analysés de manière fiable et rapide grâce à la dernière génération de spectromètres de masse et aux bases de données associées. La diversité des petites molécules organiques produites par les organismes vivants a déjà fourni de nombreux médicaments importants (antibiotiques, alcaloïdes et autacoïdes – agents auto-pharmacologiques). Ces ensembles chimiques peuvent être ré-explorés de manière beaucoup plus systématique afin de comprendre la physiologie humaine (métabolome) et de trouver des substances actives (parvome), offrant au chimiste thérapeutique de nouveaux modèles et de nouvelles idées, et ouvrant ainsi de nouvelles voies pour la découverte et le développement de médicaments.

### Les progrès rapides de la synthèse organique réduisent la frontière entre petites molécules organiques et composés biologiques

Au cours des quinze dernières années, de nombreux progrès en synthèse chimique, tels que le développement de nouveaux catalyseurs, le chauffage par micro-ondes ou la généralisation de la synthèse en phase solide, ont considérablement élargi l'étendue des composés accessibles, tant en ce qui concerne leur complexité que leur taille. Il en est ainsi de la synthèse de biopolymères et de leurs dérivés synthétiques (protéines, peptides et oligonucléotides modifiés, dendrimères). La synthèse chimique totale de gènes (considérés comme des fragments d'ADN) et de génomes en petites quantités est maintenant possible, et rend l'accès à des gènes indépendant des techniques de clonage et peu coûteux. En association avec le séquençage à grande vitesse de génomes – autre convergence entre chimie, physique et biologie –, la synthèse chimique de gènes a révolutionné la production de protéines. Dans le même temps, des médicaments de taille et de complexité croissantes tels que le fondaparinux (penta-saccharide anticoagulant), les aptamères (des ligands et des catalyseurs oligonucléotidiques) et l'ARN double brin peuvent être obtenus par synthèse chimique. Des modifications très sélectives (comme la PEGylation ou la lipidation) de peptides et de protéines, la synthèse de chimères protéine-albumine ou de dendrimères, sont également possibles. La frontière entre les produits biologiques, traditionnellement caractérisés par leur procédé de préparation, et les composés chimiques, caractérisés par une analyse complète de leur structure, n'est plus vraiment pertinente. En effet, de nombreuses biomolécules peuvent maintenant être caractérisées par leurs structures grâce aux nouveaux moyens d'analyse disponibles. En revanche, les copolymères synthétiques, définis par leur processus de synthèse, tels que le glatiramère (polypeptide de masse comprise entre 5 000 et 9 000 Da associant quatre acides aminés de base, utilisé dans le traitement de la sclérose

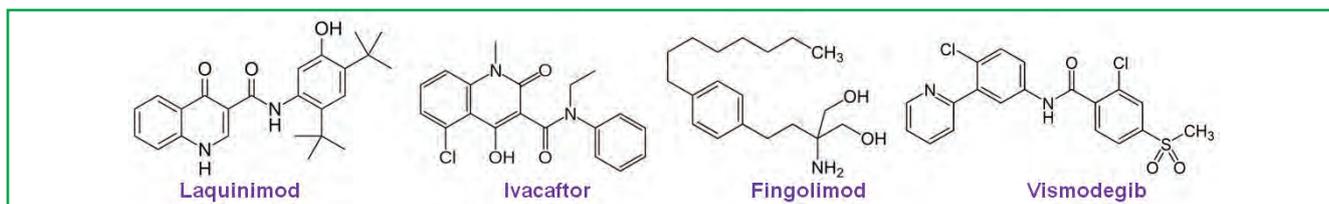
en plaques) ou le sevelamer (copolymère associant 2-épichlorhydrine et prop-2-en-1-amine), ont récemment été approuvés par la FDA (Food and Drug Administration), ce qui rend moins claire encore la distinction entre bioproduits et produits chimiques. Pour en rendre compte, la FDA a donné de nouvelles lignes directrices concernant la définition des produits biologiques et des nouvelles entités moléculaires (« new molecular entity », NME).

### La chimie dans les systèmes vivants

La chimie et la biologie peuvent être encore plus intimement associées. Des objets biologiques sont utilisés par les chimistes en tant que réacteurs (cellules) ou modèles (protéines) pour réaliser des synthèses chimiques. Des réactions chimiques bio-orthogonales, par exemple la « chimie click », permettent un couplage spécifique de composés dans les cellules vivantes, le suivi moléculaire, l'imagerie cellulaire et l'identification de cibles. On trouve un nombre croissant d'exemples dans lesquels les chimistes thérapeutiques ont utilisé la protéine-cible elle-même comme un « moule » moléculaire pour catalyser la synthèse de ligands de haute affinité ou des inhibiteurs.

### Des petites molécules « super-héros »

L'augmentation rapide de la capacité de mémoire des ordinateurs et l'accès à des diodes laser à bas coût ont permis d'introduire la microscopie confocale et les essais basés sur l'imagerie dans les « laboratoires à haut débit ». En conséquence, le criblage à haute performance (« high content screening », HCS), dans lequel de subtils changements morphologiques et biochimiques dans les cellules peuvent être évalués automatiquement sur des plaques de 96 ou 384 puits, est désormais abordable par les laboratoires de biotechnologie, y compris universitaires. Avec le HCS et le criblage phénotypique, il est possible de découvrir des molécules de petite taille ayant des effets significatifs sur les cellules, effets qui étaient traditionnellement obtenus avec des agents biologiques (petits ARN interférents, peptides, protéines, anticorps...). Par exemple, le laquinimod et le fingolimod (médicament utilisé contre la sclérose en plaque) agissent sur les cellules immunitaires, en produisant des effets comparables à ceux du lipopolysaccharide (LPS) ou d'anticorps monoclonaux. Des petites molécules chimiques se lient spécifiquement aux bromo-domaines qui contrôlent l'expression de gènes spécifiques. Un autre exemple de percée thérapeutique est le lancement par la société Vertex de l'ivacaftor, une petite molécule modulatrice du canal CFTR (« cystic fibrosis transmembrane conductance regulator »), premier médicament destiné au traitement de la mucoviscidose agissant sur la cause de la maladie. En outre, de petites molécules chimiques sont actuellement utilisées pour reprogrammer des cellules ou pour différencier des cellules souches, ouvrant de nouvelles voies en médecine régénérative.



Quelques exemples de petites molécules « super-héros » ayant des effets significatifs sur les cellules.

## Les percées dans l'analyse

Des techniques instrumentales de plus en plus puissantes (LC-MS, LC-MS/MS, HR-MS...) sont réunies dans des plates-formes spécialisées à la disposition des laboratoires de chimie et de biologie. Ces spectromètres de masse, par exemple, permettent désormais une interprétation rapide, directe et peu coûteuse des données par l'utilisateur final (chimiste ou biologiste), ce qui favorise de plus larges applications, l'accélération de la recherche, ainsi que le dialogue entre les disciplines. Les techniques d'imagerie basées sur la spectrométrie de masse sont également devenues plus courantes et facilitent notre compréhension du devenir des composés dans les organismes.

## Des ordinateurs de bureau puissants

Alors que la modélisation moléculaire continue d'exiger des compétences spécifiques, la visualisation de protéines, la génération d'idées grâce à la visualisation des cibles et la compilation de bibliothèques virtuelles peuvent maintenant être réalisées sur un ordinateur de bureau par le chimiste thérapeutique lui-même. Il peut aussi effectuer l'analyse d'échantillons complexes à son bureau, connecté à des spectromètres, des serveurs et des bases de données informatiques. Il apprend par lui-même à observer des biomolécules, à analyser les données issues d'expériences complexes, et interagit de façon productive avec des chimistes informaticiens, des analystes et des biologistes.

## Conséquences sur la découverte de médicaments

Si le développement clinique, très onéreux, des médicaments restera l'apanage des grandes entreprises multinationales, la conception rationnelle de médicaments, la sélection des cibles et la chimie thérapeutique peuvent être conduites par des équipes plus petites, ce qui ouvre de nouvelles perspectives : la découverte de médicaments et leur sélection dans les laboratoires universitaires et les petites entreprises de biotechnologie. La conception rationnelle de médicaments est devenue plus efficace, la réflexion créative facilitée. Les biomolécules et les composés chimiques devenant de plus en plus comparables et apparaissant à tous comme appartenant au même monde, il est probable que le processus créatif sera effectivement facilité dans les années à venir. La bissociation, un concept introduit par Arthur Koestler (*The Act of Creation*, 1964) pour désigner les occurrences mentales combinant deux contextes *a priori* étrangers pour en créer un troisième, inédit, est considéré comme le mécanisme essentiel de la pensée créative. Désormais favorisée dans la communauté des chimistes et des biologistes, cette pensée créative s'est effectivement

traduite depuis 2010 par un nombre exceptionnel d'approbation de nouveaux médicaments, y compris un grand nombre de chefs de files pour le traitement de maladies graves : le vismodegib, un antagoniste de la « Hedgehog » découverte en 1995 chez la drosophile, pour traiter le cancer avancé baso-cellulaire de la peau ; l'ivacaftor, un potentialisateur du régulateur de la conductance transmembranaire (CFTR) dans la mucoviscidose ; le bocéprévir et le télaprévir, deux inhibiteurs du virus de l'hépatite C, pour n'en citer que quelques-uns qui ont été découverts au sein de laboratoires académiques ou de sociétés de petites tailles.



### La Société de Chimie Thérapeutique (SCT),

fondée le 16 novembre 1966 (statuts d'association loi 1901), a pour missions :

- d'étudier les sujets relatifs aux domaines scientifiques concernant la chimie thérapeutique et de participer à leur diffusion par tous les moyens usuels, en particulier des publications et un site Internet ;

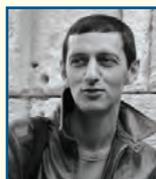
- de développer la communication et les relations nationales et internationales dans le domaine de ses compétences entre les milieux professionnels et universitaires ;

- d'organiser des rencontres internationales et des journées scientifiques dont les Rencontres internationales de chimie thérapeutique (RICT) ;

- de mettre à profit son expertise pour sélectionner des candidats à des bourses ou à des prix scientifiques afin de favoriser la formation des jeunes chercheurs. Parmi les prix figurent des inscriptions à des congrès dont celui de l'American Chemical Society.

La SCT fait partie de la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC) et de l'European Federation for Medicinal Chemistry (EFMC).

- [www.sct-asso.fr](http://www.sct-asso.fr)



### Benoît Déprez

est professeur à l'Université de Lille 2 et dirige l'unité Biostructures et découverte de médicaments (U 761) à l'Université de Lille\*. Il anime le Pôle de recherche interdisciplinaire pour le médicament, le PRIM.

\* U 761 Université de Lille 2/Inserm/Institut Pasteur de Lille, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 3 rue du Professeur Laguesse, BP 83, F-59006 Lille Cedex.

Connaissez-vous le site de l'AC ?

[lactualitechimique.org](http://lactualitechimique.org)



Alors, vite à votre souris !

# Nobel et Fields : la recherche française mal aimée ?

R. Agnès Jacquesy

La recherche française, mal aimée ? Voire malmenée ?

Mardi 10 octobre 2012, journal télévisé du soir. Le présentateur accueille le tout nouveau prix Nobel de physique, Serge Haroche. Agréablement surpris, il remarque que la recherche française est peut-être de bonne qualité, au moins en ce qui concerne la physique et sa couveuse, la prestigieuse École normale supérieure. Même surprise ravie en 2010 pour le prix Nobel de Jules Hoffman et la médaille Fields de Cédric Villani, justement devenu une vedette médiatique depuis !

C'est que les journalistes mais aussi les élites diverses – politiques, économiques, industrielles – ont commenté et commentent à l'envi, à la fois moqueurs et attristés, le classement annuel de l'Université Jiao Tong de Shanghai. Cette année encore, toutes disciplines confondues<sup>(1)</sup>, aucune institution française dans les vingt premières institutions mondiales d'enseignement supérieur (1 200 évaluées) sur la base de six indicateurs, tous liés à la recherche. On ne précise pas que les 19 premières sont américaines, la 20<sup>e</sup> étant japonaise (Tokyo)...

Alors la recherche française serait-elle médiocre, poussive, dépassée ? Bien des déclarations publiques le proclament, et depuis des décennies. Qu'en est-il en se basant sur des critères simples, incontables car sans parti pris ? Comment la France est-elle perçue par des instances comme celles qui délivrent les prix Nobel et les médailles Fields, leur équivalent en mathématique ? Ces dernières, décernées seulement tous les quatre ans<sup>(2)</sup>, ont été pourtant attribuées onze fois à la France, la plaçant en deuxième position, juste derrière les États-Unis (douze médailles) !

Quant aux prix Nobel, un petit tour des Français jugés dignes de les recevoir, en oubliant les prix Nobel de la paix et de littérature, respectivement dix et quatorze récipiendaires français, dont Frédéric Passy en 1901, date de création des prix : il nous reste 35 scientifiques reconnus (dont un seul en économie, en 1991, le polytechnicien « marginal » Maurice Allais).

Comme l'attribution de ces prix n'a rien d'aléatoire, leur distribution temporelle n'est pas gaussienne, loin de là ! Pas de prix décerné à un Français entre 1913 (Charles Robert Richet) et 1926 (Jean Perrin). Rien non plus entre 1936 et 1956. Puis rien à nouveau jusqu'en 1965... quand l'équipe pastorienne de François Jacob, André Lwoff et Jacques Monod fut distinguée pour ses travaux sur la génétique



microbienne. Plus de quarante années « sans », dont l'analyse ne semble pas avoir été faite par les historiens des sciences<sup>(3)</sup>.

Les décennies 1960 et 1970 furent effectivement un bon cru, outre le triple prix de 1965, avec Alfred Kastler en 1966, puis Louis Néel en 1970, tous deux prix Nobel de physique – lauréat unique pour le pompage optique pour le premier, co-lauréat pour le second –, et enfin un nouveau prix en physiologie ou médecine (Roger Guillemin pour la découverte des neurohormones peptidiques en 1977).

Les années 1980 honoreront le jeune Jean-Marie Lehn en 1987, premier prix Nobel de chimie depuis Frédéric et Irène Joliot-Curie en 1935, et suivra celui de physiologie ou médecine attribué au Franco-américain Jean Dausset en 1980. La décennie 1990 verra le triomphe de la physique française avec Pierre-Gilles de Gennes en 1991, Georges Charpak en 1992, et Claude Cohen-Tannoudji, co-lauréat en 1998.

Le début du XXI<sup>e</sup> siècle est très prometteur, déjà cinq prix (et six lauréats) : le prix Nobel de chimie en 2005 pour Yves Chauvin, un chercheur industriel atypique ; un prix Nobel de physique à Albert Fert en 2007, puis un double prix français attribué en 2008 en physiologie ou médecine à Françoise Barré-Sinoussi et Luc Montagnier pour le VIH. En 2011, à

nouveau un prix Nobel de physiologie ou médecine à Jules Hoffmann, et en 2012, le prix Nobel de physique à Serge Haroche.

Que conclure de ce panorama ? Les mathématiques françaises en sortent auréolées de gloire, suivies, de loin, par la physique et la physiologie-médecine. La chimie apparaît comme un parent pauvre, après les premières années remarquables du début du XX<sup>e</sup> siècle<sup>(4)</sup>...

## Qu'en est-il en réalité ?

Il est malheureusement clair que les tracasseries administratives, qui durent depuis des décennies, sont un facteur limitant à la présence de thésards étrangers, ce qui fait que nous sommes tout juste dans la moyenne des accueils de jeunes chercheurs des pays de l'OCDE. Cette attitude, régulièrement dénoncée, nous prive d'une force vive, source d'innovation et de rayonnement dans les pays partenaires, avec l'impact sur l'image, la culture et sur le commerce extérieur de la France. Il existe pourtant un « visa scientifique chercheur » qu'ignorent les préfectures, les ambassades et nos laboratoires... Avec une telle politique, la France aurait renvoyé chez elle une jeune étudiante polonaise, Maria Skłodowska, qui a offert à la France deux prix Nobel sous le nom de Marie Curie !

La chimie en souffre comme les autres disciplines, mais elle souffre également d'autres maux. Si nombre de prix Nobel relèvent très clairement des disciplines attributaires, l'absence de prix spécifique pour la biochimie et la biologie ont conduit le Comité Nobel à picorer du côté de la santé, et plus souvent encore du côté de la chimie, qui se trouve ainsi dépouillée de la juste reconnaissance de sa créativité et de son importance. En effet, la frontière entre la chimie et d'autres disciplines est parfois floue, ce qui n'est pas en soi rédhibitoire, mais en pratique, on compte depuis le début du XXI<sup>e</sup> siècle pas moins de six prix (en 2002, 2004, 2006, 2008, 2009 et 2012) qui sont allés à une découverte relevant manifestement du domaine de la biologie (par exemple, la structure du ribosome en 2009).

La chimie elle-même, persécutée pour la mauvaise utilisation de ses découvertes, n'est-elle pas coupable pour partie en adoptant trop souvent une défense et illustration qui ne met en avant que les bénéfices qu'elle a apportés dans notre vie quotidienne : détergents, médicaments, polymères, etc. ; ce qui appelle, par effet réflexe : pesticides, dioxines, additifs

et colorants alimentaires pervers, et autres horreurs comme explosions, agent orange... ? La sagesse des nations ne dit-elle pas « *pouah, c'est du chimique !* ». Et pourtant, comme le proclame le Comité Ambition Chimie, créé à l'occasion de l'Année internationale de la chimie, elle est la science de la vie et de l'espoir. Par ses relations de toujours avec les secteurs industriels les plus variés, elle aborde en amont de la technologie, les concepts fondamentaux qui alimentent et éclairent les autres sciences, comme la thermodynamique, les réactions oscillantes, l'auto-organisation moléculaire, etc. La première, elle a été capable d'aller au-delà de l'observation de la nature pour « créer son objet »...

À l'heure où le département de chimie de l'Université de Californie (UCLA) remplace sur sa plaque dorée « chimie » par « biochimie », il devient urgent que les chimistes, français ou non, se montrent offensifs, promeuvent leur science et rappellent qu'elle est vraiment une science, c'est-à-dire qu'elle est particulièrement bien placée pour lier entre elles des idées et des observations qui n'ont pas *a priori* de relation évidente.

- (1) Mais comme l'a fait remarquer Jean-Claude Bernier dans le dernier numéro (« Classement de Shanghai... et chimie », p. 114), lorsque l'on regarde les résultats par discipline, côté chimie, il y a une université française en 17<sup>e</sup> position : l'Université de Strasbourg (tout le classement sur [www.shanghairanking.com](http://www.shanghairanking.com)).
- (2) La médaille Fields est attribuée tous les quatre ans au cours du congrès international des mathématiciens à, au plus, quatre mathématiciens de moins de 40 ans. Le projet de création de cette médaille a été présenté en 1923 ; la première a été attribuée en 1936, la seconde en 1950, puis régulièrement tous les quatre ans, et 44 médailles Fields ont été décernées au total.
- (3) Notons toutefois que les prix Nobel de chimie n'ont pas été décernés en 1916, 1917, 1919, 1924, 1933, 1940, 1941 et 1942, ce qui réduit un peu le « trou » d'une quarantaine d'années évoqué.
- (4) Henri Moissan en 1906, Marie Curie en 1911, Victor Grignard et Paul Sabatier en 1912.



**R. Agnès Jacquesy**

est membre de commissions d'évaluation des chercheurs au Ministère chargé du Développement durable. Au cours de sa carrière, elle a notamment été directrice scientifique adjointe du département Chimie, puis du département Sciences de la vie du CNRS, ainsi que directrice adjointe du PIREN (programme interdisciplinaire sur l'environnement)\*.

\* [agnes.jacquesy@noos.fr](mailto:agnes.jacquesy@noos.fr)

Je suis membre de la Société Chimique de France, et vous ?

Rejoignez le réseau des chimistes : votre association !  
[www.societechimiquedefrance.fr](http://www.societechimiquedefrance.fr)

Société Chimique de France

# Grignard : 100 ans de modernité d'un prix Nobel

## Retour sur les journées commémoratives de Lyon

Claude de Bellefon et Olivier Baudoin

Victor Grignard a reçu le prix Nobel de chimie en 1912 pour ses travaux sur la synthèse des organomagnésiens mixtes réalisés alors qu'il était professeur assistant à la Faculté des sciences de Lyon. Il a également dirigé l'ESCIL (École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon), devenue CPE Lyon, de 1921 à 1935. C'est à ce titre que CPE Lyon, en collaboration avec l'Université Claude Bernard Lyon 1 et l'Institut de Chimie de Lyon, ont décidé de célébrer le centenaire de son prix Nobel en organisant les journées « Grignard : 100 ans de modernité d'un prix Nobel » les 21 et 22 juin derniers.



La découverte par Victor Grignard de la réactivité des organomagnésiens vis-à-vis d'électrophiles carbonés a révolutionné la façon dont sont construites les liaisons carbone-carbone dans les molécules organiques. Un grand nombre de méthodes de synthèse initiées par les travaux de Grignard ont vu le jour et ont permis de construire des molécules carbonées toujours plus complexes, trouvant des applications dans de nombreuses disciplines, de la chimie de spécialité jusqu'à la médecine. Cent ans après le prix Nobel attribué à Victor Grignard, cette chimie s'est largement diversifiée et modernisée.

Ces journées, organisées sous l'égide de l'Académie des sciences et de la Société Chimique de France, ont reçu le soutien de la famille Grignard et ont réuni environ 300 participants. C'est grâce aux documents personnels de la famille qu'a pu être présentée une exposition inédite sur Victor Grignard, l'homme et le scientifique. La famille a aussi autorisé la réédition du livre de Roger Grignard sur son père

– Centenaire de la naissance de Victor Grignard : 1871-1971, édité en 1972 –, dont une version électronique est téléchargeable sur le site Internet de CPE Lyon<sup>(1)</sup>.

Ouvertes notamment par Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005 et ancien élève de CPE Lyon, Igor Tkatchenko, représentant la Société Chimique de France, et Philippe Sautet, représentant l'Académie des sciences, ces journées ont permis d'explorer différentes facettes des composés organométalliques du lithium, du bore, du zinc et du magnésium bien sûr, avec des applications en synthèse asymétrique, en fonctionnalisation régiosélective des azahétérocycles, en activation sélective de liaison C-C, avec des mises en œuvre modernes dans des microréacteurs et même... dans l'eau, un comble pour cette classe de réactifs connus pour leur hydrolyse exothermique. Les conférences ont été délivrées par des chercheurs de renommée internationale : Jean-Marie Lehn, prix Nobel de chimie 1987, mais aussi Alexandre Alexakis de l'Université de Genève, Yves Fort de l'Université de Lorraine, Paul Knochel de la Ludwig-Maximilians-University à Munich, Bruce H. Lipshutz de l'Université de Californie à Santa Barbara, Jacques Maddaluno de l'Université de Rouen, Ilan Marek du Technion en Israël, William R. Roush de l'Institut de recherche Scripps en Floride, Victor Snieckus de la Queen's University au Canada et Jun-Ichi Yoshida de l'Université de Kyoto. Ces chercheurs, à travers leurs travaux et leurs exposés, ont démontré la modernité toujours vibrante des découvertes de Victor Grignard. Enfin, Marika Blondel-Mégrelis, du club Histoire de la chimie de la Société Chimique de France, a donné un éclairage à la fois historique et humain dans sa conférence « Victor Grignard, chimiste français »<sup>(2)</sup>.



De gauche à droite : Peter Geokjian (membre du comité d'organisation), Jeff Seeman, Olivier Baudoin, Pierre Grignard, Yves Chauvin, Paul Knochel, Ilan Marek, Alexandre Alexakis, Bruce H. Lipshutz, Claude de Bellefon, Victor Snieckus, Jacques Grignard, Marika Blondel-Mégrelis, Gérard Pignault (directeur de CPE Lyon), Jun-Ichi Yoshida, Germain Gillet (vice-président du conseil scientifique de l'UCBL), Jacques Maddaluno, William R. Roush et Philippe Sautet.

Un évènement particulièrement marquant de ces journées fut la pose et découverte d'une



Découverte de la plaque commémorative offerte par l'ACS posée dans le bâtiment Grignard de l'Université Claude Bernard Lyon 1. De gauche à droite : Germain Gillet, Jacques et Pierre Grignard, Gérard Pignault, Jeff Seeman.

plaque offerte par la division Histoire de la Chimie de l'American Chemical Society (ACS), qui a ainsi choisi d'honorer l'Université de Lyon en lui décernant son « Chemical Breakthrough Award » en 2010 pour la publication originale sur les organomagnésiens de Victor Grignard. C'est dans le bâtiment du même nom que l'Université Claude Bernard Lyon 1 lui a rendu hommage en affichant cette prestigieuse

distinction et en découvrant la plaque en présence du professeur Jeff Seeman représentant l'ACS et aux côtés de tous les congressistes comme de la famille Grignard.

Les organisateurs remercient particulièrement la Société Chimique de France et l'Académie des sciences pour leur soutien moral et financier, ainsi que les nombreux sponsors qui ont aidé à la réalisation matériel de cet événement.

Plus d'informations sur <http://lavande.cpe.fr/grignard>

- (1) [www.cpe.fr](http://www.cpe.fr)
- (2) Voir son article p. 12 de ce numéro.

**Claude de Bellefon**

est directeur de recherche CNRS et directeur scientifique Chimie et Génie des procédés de CPE Lyon\*.

**Olivier Baudoin**

est professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1\*\*.

\* LGPC, 43 bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, F-69616 Villeurbanne Cedex.

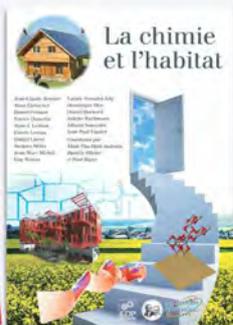
Courriel : [cdb@lgpc.cpe.fr](mailto:cdb@lgpc.cpe.fr)

\*\* Équipe Catalyse Organométallique, Synthèse et Méthodologie Organiques (COSMO), Université Claude Bernard Lyon 1, UMR CNRS 5246, Bât. Curien (CPE Lyon), 43 bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, F-69616 Villeurbanne Cedex.  
 Courriel : [olivier.baudoin@univ-lyon1.fr](mailto:olivier.baudoin@univ-lyon1.fr)

# Collection L'Actualité Chimique-Livres



Octobre 2012 - 300 p. - 24 €



Octobre 2011 - 292 p. - 24 €



Janvier 2011 - 264 p. - 24 €



Octobre 2010 - 244 p. - 24 €



Juin 2010 - 228 p. - 24 €



Janvier 2010 - 182 p. - 19 €



Août 2009 - 208 p. - 24 €



Commandez-les sur [edition-sciences.com](http://edition-sciences.com)

# Victor Grignard (1871-1935)

## Un chimiste français, prix Nobel de chimie 1912

Marika Blondel-Mégrelis

### Les deux prix Nobel de 1912

« Vos aimables félicitations ont devancé celles que je me disposais à vous adresser : il n'est pas étonnant qu'on ait couronné votre méthode si élégante et si féconde, que j'ai moi-même employée si souvent et dont par conséquent j'ai pu apprécier la valeur. » C'est ainsi que commence la lettre que Paul Sabatier adresse à Victor Grignard, de l'Université de Toulouse, le 18 novembre 1912 (figure 1). Ils estiment tous deux qu'il « serait bien plus agréable de faire ensemble ce voyage » fort long, avec étapes à Hambourg puis Copenhague, avec billet d'aller et retour 1<sup>ère</sup> classe, « la gare du Nord en délivre. »

On récompense deux chimistes français, provinciaux et heureux de l'être [1] – Sabatier est professeur à l'Université de Toulouse [2], Grignard tout jeune professeur à l'Institut chimique de Nancy –, généralistes et organiciens, qui ont mis au point, au tournant du siècle, deux méthodes (d'hydrogénation, de synthèse) simples, efficaces, réalisables avec l'équipement ordinaire du laboratoire, de bon rendement, de grand intérêt et aux applications et retombées industrielles immenses. Différence cependant : lorsque Sabatier publie sa

première étude sur le sujet, il est professeur chevronné [3] ; Grignard n'a pas encore soutenu sa thèse [4]. Dans les deux cas, il s'agit de réactions déjà remarquées par d'autres (Moissan, Barbier), mais sous-estimées et abandonnées.

C'est ainsi que dans son discours Nobel, Sabatier mentionne avec détails la décomposition de l'acétylène par le nickel réduit qu'avait observée Moissan, un peu trop rapidement. Il commente : « Moissan, que les travaux et les goûts récents avaient tenu bien loin du champ de la chimie organique, ne réfléchit pas davantage et considéra cette réaction seulement comme une jolie expérience de laboratoire. À moi, au contraire, elle suggérait d'immenses possibilités. »

Quant à Grignard, que rien ne prédestinait à la chimie [5], il marche dans la voie que lui a ouverte Barbier, son maître en synthèse organique. Ayant substitué le magnésium au zinc dans la méthode de Saytzeff, Barbier se désintéressa de ce travail « parce que les résultats lui avaient paru trop inconsistants et irréguliers pour servir de base à une méthode systématique de synthèse. » Il invita son élève, qui était en panne, à rechercher dans quelle mesure cette réaction pouvait être généralisée [6]. Grignard, s'inspirant alors « d'une vieille expérience de Frankland de Wanklyn », mit rapidement au point une technique originale et présenta une méthode rapide, régulière, au rendement très élevé [7].

Remarquons que Paul Sabatier et Victor Grignard sont les troisièmes prix Nobel de chimie [8] depuis leur création en 1901, après Moissan en 1906 et Marie Curie en 1911, premiers pour la chimie organique. Il faudra attendre 1935 pour que la chimie française soit à nouveau distinguée (Frédéric et Irène Joliot-Curie). Jusqu'aux années 30, les prix Nobel sont majoritairement accordés à des Allemands, les Américains commençant à être bien représentés à partir de 1932.

Tout, dans la personne de Victor Grignard, semble indiquer l'ordre, la stabilité, voire l'obstination. « L'intransigeance, mais pas la subversion », dira-t-il de lui-même. Mais si la moustache, imposante, cache soigneusement la bouche, le regard, direct, est celui de quelqu'un qui ne s'en laisse pas conter, et la malice saura fuser à l'occasion. Il contemple la chimie organique, une belle création : « Quand la théorie atomique lui eut apporté l'ordre et l'harmonie, la Chimie organique apparut aux yeux des savants enthousiasmés, comme un jeune arbre magnifique et puissant dont la merveilleuse régularité contrastait singulièrement avec le vieux tronc noueux, la ramure claire et tourmentée de son père originel sur la souche duquel il avait pris naissance » [9].

### Grignard, chimiste français

Avant cette récompense, Grignard était déjà passé, dans les faits, au premier plan de la reconnaissance internationale. « La réaction Grignard [était] devenue familière à tous les chimistes du monde, au même titre que celle de Friedel et Crafts » [10].

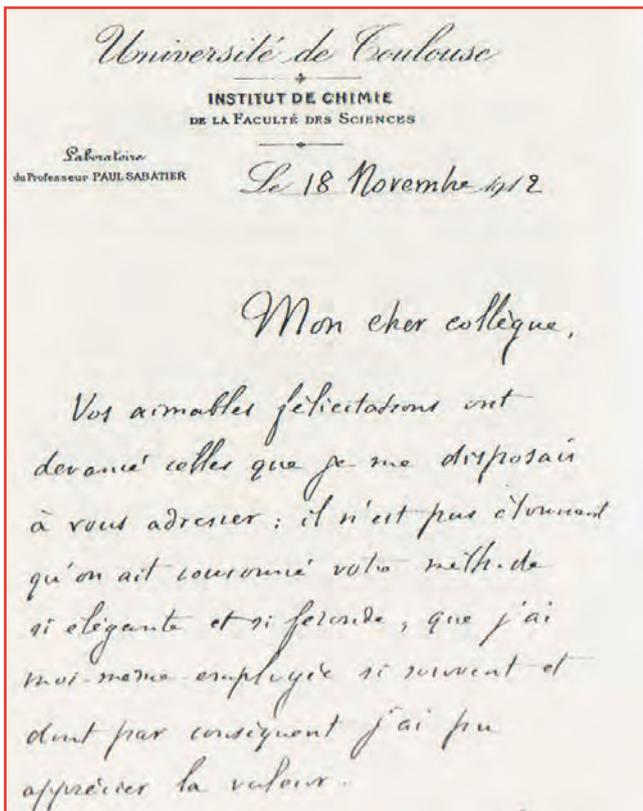


Figure 1 - Lettre de Paul Sabatier à Victor Grignard (Pl. XXXV). Un plus grand extrait est présenté en annexe\*.

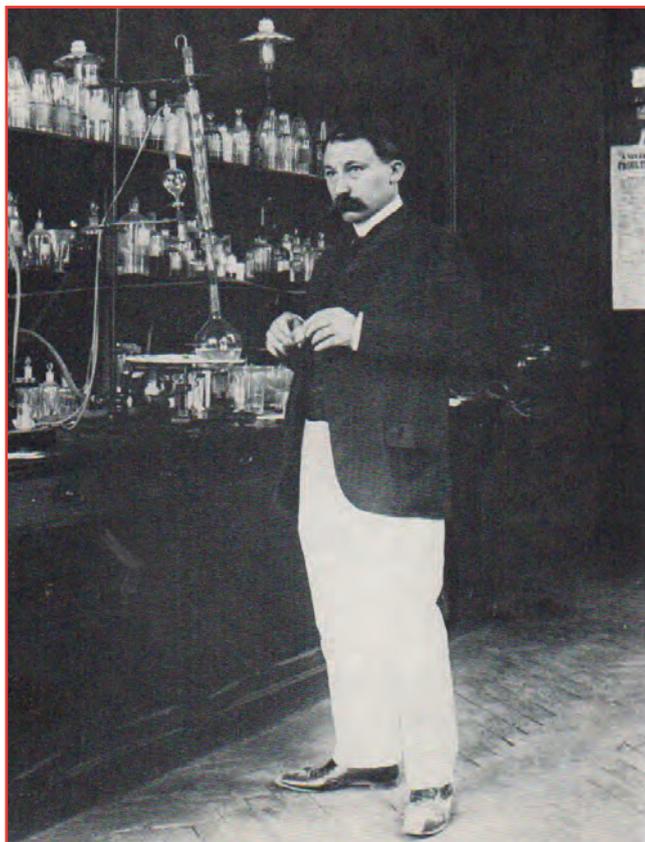


Figure 2 - Victor Grignard dans son laboratoire de Nancy en 1912 (Pl. X).

L'intérêt de la méthode fut immédiatement reconnu. Quatre Notes sur les organomagnésiens mixtes sont présentées à l'Académie dès le 1<sup>er</sup> avril 1901. Roger Grignard (son fils) fait état de 197 références publiées les cinq premières années (900 en 1914 et 1 800 en 1926). On « grignardise » à qui mieux mieux. Le prix Jecker lui est décerné en 1906.

Quant à la distinction nationale, elle lui est décernée en toute hâte : il est nommé chevalier de l'ordre national de la Légion d'honneur, par décret du Président de la République, lors même qu'il prend le chemin de Stockholm [11] (figure 3).

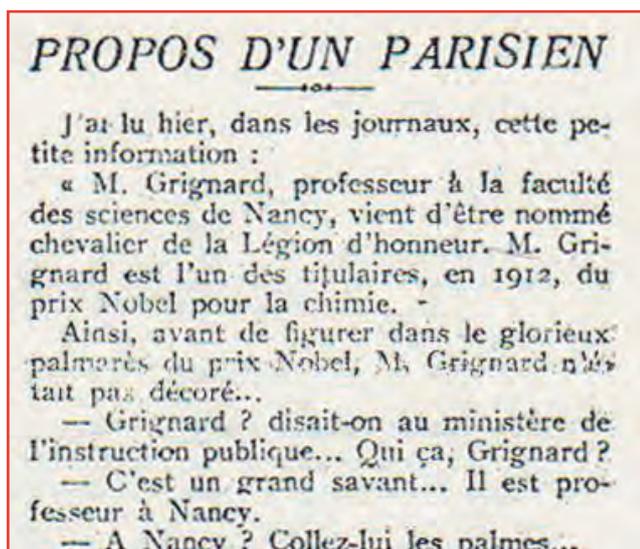


Figure 3 - Vatel C., Propos d'un Parisien (Clément Vatel, 1876-1954, était un journaliste et écrivain français) (Pl. XXXVIII Coupures de journaux).

Le texte intégral est présenté en annexe\*, accompagné de l'article publié par Barbier dans le *Salut Public* annoté de la main de Grignard.

La distinction, par l'Académie des sciences, suit également. Victor Grignard est proposé à l'unanimité comme membre correspondant, à la place laissée vacante par Paul Sabatier. Il faut préciser que, jusqu'alors, un savant non parisien ne pouvait occuper qu'une place de membre correspondant. Or, cette même année, fut créée à l'Académie une division de (six) membres non résidents, à prendre parmi les membres correspondants n'habitant ni la Seine, ni la Seine et Oise. Sabatier y fut élu, et Grignard put prendre sa place. Décidément, la vie scientifique française s'ouvrait à la province !

Grignard vit la vie d'un chimiste français : surchargé de tâches, depuis ses premiers travaux de laboratoire effectués dans le peu de temps laissé par les lourdes charges de chef de travaux de Barbier, jusqu'aux dernières années de sa vie où, aux occupations de directeur de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon (ESCIL), du décanat et de quatre heures de cours par semaine, s'ajoutèrent celles liées à la fabrication du *Traité de Chimie organique*. En 1933, il écrit : « *Malgré dix à douze heures d'activité journalière, repas non compris, je me trouve dans l'impossibilité de me consacrer personnellement à la recherche.* »

### La recherche

C'est que l'état de la recherche le préoccupe, en particulier depuis la guerre, et il s'en plaint amèrement : « *Comme dans le budget des Facultés, il n'y a rien de prévu pour la recherche, on aurait bien tort, n'est-ce pas, de se plaindre de quelque chose d'inexistant. Aussi notre temps est-il occupé comme celui d'un manœuvre, sauf que les journées sont plus longues ; et personne ne comprendrait qu'il pût en être autrement. Je sais bien qu'à Paris, nous avons le Collège de France et le Museum dont les professeurs sont débarrassés de l'enseignement et des examens, les professeurs de la Sorbonne qui n'ont que des cours semestriels, mais en province, on n'a pas besoin de penser, encore moins d'étudier ou d'expérimenter par soi-même. Joignez à cela la difficulté de recruter des collaborateurs qui aiment la recherche vraiment pour elle-même. Ceci est la conséquence de la vague d'arrivisme forcené qui déferle depuis la guerre.* »

À Albert Ranc, qui faisait une enquête sur la recherche pour le Centre de documentation et qui avait sollicité son concours, il se montre extrêmement critique et très pessimiste. Le plus grave, dit-il, ne réside pas tant dans « *l'amputation des traitements* » subie par les professeurs, que dans l'insuffisance notoire des crédits accordés. Ils se trouvent placés devant ce dilemme : « *ou se chauffer et ne rien faire, faute de crédits, ou conserver les crédits de laboratoires, mais fermer ceux-ci pendant cinq mois sur huit, faute de chauffage.* »

« *Ce contre quoi ils protestent à juste titre, c'est qu'on ait traité leurs Services comme des équipes de cantonniers, avec une parfaite incompréhension de la situation [...] Ces bureaucrates impénitents ignorant, pour la plupart, ce qu'est le travail cérébral ne peuvent se douter qu'il faut au savant une ambiance spéciale pour produire. Qu'il doit être non seulement débarrassé des soucis de la vie privée, mais encore de ceux du laboratoire, qu'il lui faut beaucoup de temps disponible pour dépouiller l'énorme littérature scientifique actuelle et pour réfléchir aux problèmes qu'elle pose...* » [12].

### Grignard et l'Allemagne

Professeur à la Faculté des sciences, chevalier de la Légion d'honneur, prix Nobel de chimie, Grignard est affecté en août 1914 au 77<sup>e</sup> Régiment territorial, à la garde des



Figure 4 - Victor Grignard, caporal garde-voie (1914-1915) (Pl. XI).

voies de la région de Cherbourg, « simple pouce-caillou », écrit-il à Meunier [13] (figure 4).

Il fallut un an pour que le Ministère de la Guerre décide de mieux utiliser les compétences du chimiste, qui finit par faire, au laboratoire de chimie de la Marine de Cherbourg, un « bon travail d'aide-chimiste entraîné et consciencieux » ([14], p. 72). Il est enfin affecté à la Direction du Matériel chimique de guerre le 10 juillet 1915, à Cherbourg. Pendant trois ans, au laboratoire d'Urbain, il accomplit un travail considérable d'analyses (plus de 2 000 analyses exécutées sur plus de 600 échantillons) et de préparations diverses, dont certaines eurent de l'avenir [15]. Il analyse en particulier les produits toxiques et, déterminant les impuretés, il remonte au mode de fabrication : c'est ainsi que l'on montre que l'ypérite (prélevé à Ypres) est préparé selon la méthode de Victor Mayer, à partir de la monochlorhydrine du glycol. Il conçoit, avec Rivat, un petit appareil très simple permettant de détecter l'ypérite sur les champs de bataille, qui sauvera bien des vies humaines. Le cahier de laboratoire, tenu par Grignard, donne tous les détails de ces multiples occupations [16].

En juin 1917, il est désigné pour représenter la chimie dans la mission scientifique Tardieu organisée par le Ministère de l'Armement et part pour l'Amérique, qui vient d'entrer en guerre [17]. Il y restera huit mois et prononcera deux discours qui font date. Au cours du dîner offert à New York par le Chemists Club, il dit l'horreur que lui inspire cette « guerre immonde, froidement préparée par une nation que nous considérons comme l'un des pionniers de la civilisation » [18] (figure 5). Il termine en levant son verre « à votre grand et noble pays, aux Alliés et à la Chimie ».

Combien serait-il plus doux pourtant de nous abandonner à l'enchantement de cette délicieuse soirée s'il était possible d'oublier les tragiques événements, auxquels nous devons vivre ici, ce soir.

La guerre la plus épouvantable que l'imagination ait pu jamais rêver, survenue par tous les perfectionnements de la science joints à tous les raffinements de la plus sauvage barbarie, a brisé le monde entier. Depuis bientôt 3 ans.

Et cette guerre horrible, inouïe, qui marquera d'une tache de honte l'histoire de la civilisation, a été froidement préparée, et déclenchée par une nation, dont nous nous étions plus pendant de longues années, admirés la ténacité obstinée et féconde, la puissance et méthodique organisation scientifique et industrielle, que nous considérions enfin comme l'un des pionniers de la civilisation.

Figure 5 - Discours prononcé par Victor Grignard lors du dîner en l'honneur des chimistes, Chemists Club, New York, 1917 ([14] Lettre, p. 83-88).

Un plus grand extrait est présenté en annexe\*.

Dans l'autre discours, au Mellon Institute le 8 décembre 1917, il appelle de ses vœux la collaboration directe entre la science et l'industrie, éternel vœu pieux des Français. Scheurer-Kestner avait beau prêcher que « le seul laboratoire industriel est l'usine », les industriels ne fréquentent guère les laboratoires de recherche et les chercheurs français, pour la plupart, manifestent un « désintéressement par trop naïf ». Justement, en ce début d'année 1917, de graves tensions règnent au sein de la Société chimique. La section de chimie industrielle fait cession et une société de chimie industrielle doit être créée. Camille Poulenc déploiera tous ses efforts et ses talents à rapprocher la Société chimique, la Société de Chimie industrielle et le Syndicat des Produits chimiques [19]. Les exemples tels que, justement, l'application de la méthode de Grignard à l'industrie, effectuée par Tiffeneau et relayée par Fourneau, sont exceptionnels [20].

À l'autre extrémité, les Allemands ont une « formule féconde, sans doute, mais grossièrement matérialiste ». Grignard salue la collaboration pratiquée « avec élégance » par le Mellon Institute. Elle constitue un modèle pour la France, car « elle sauvegarde les droits de l'industriel [, mais aussi] la dignité de l'université » [21]. Ce n'est pas par hasard que Grignard accepta, en 1921, de prendre la direction de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon (ESCIL).

Grignard n'a pas de mots assez durs pour qualifier les noirs projets du germanisme qui voulait asservir le monde à son hégémonie. Mais il veut tirer parti de la grande leçon que l'Allemagne nous a donnée : « elle a prouvé qu'elle était la seule nation capable de se suffire à elle-même, autant que les matières premières ne lui feraient pas défaut. »

Plusieurs années après la fin de la guerre, il ne cèdera pas aux sirènes d'un rapprochement franco-allemand illusoire. Dans une lettre écrite au professeur Noyes (Université de l'Illinois), qui s'était fait champion de la réconciliation franco-allemande, il débusque les bons sentiments faciles, affirme que « la guerre des gaz nous a été imposée » et émet néanmoins l'espoir que la paix du monde, qui n'est pas l'enjeu de la politique, pourrait être travaillée dans « notre modeste sphère de savants » [22] (voir lettre en annexe\*).

La science et rien d'autre. « *Ce sont les physiciens et les chimistes qui ont gagné la grande guerre. Ce sont eux qui auront le dernier mot dans le gigantesque conflit économique qui dresse les nations les unes contre les autres* », dira-t-il encore au soir de sa vie. La science au service de la guerre ou la science au service de la paix ?

Pour travailler au rapprochement si désirable pour la paix du monde, il faut, au préalable, que les savants allemands soient « *débarrassés de cet orgueil dominateur* ». Comprendons-nous bien : il ne nous appartient pas de défendre ou de balayer d'un revers de main la position de Victor Grignard, à ce moment-là de l'histoire du monde et de l'histoire de la chimie, et dans les circonstances de son travail de chimiste.

Deux éléments, au moins, expliquent l'intransigeance, voire la violence de sa position. Ce n'est pas la haine qui l'anime, il s'en défend.

Les chimistes français avaient été profondément marqués par l'« Appel aux nations civilisées » d'octobre 1914, publié dans la *Revue Scientifique* et en français, puis paru dans le *Bulletin de la Société Chimique*. Ce manifeste, signé par 93 intellectuels allemands, dont von Baeyer, Fischer et Willstätter, faisait de la guerre une croisade de la culture allemande, et même de la civilisation en péril, que seul le militarisme pourra sauver : « *L'armée allemande et le peuple allemand ne font qu'un* » [23]. Il avait soulevé une vague d'indignation, voire de dégoût, à la Société Chimique de France, et Camille Poulenc avait prononcé, à la majorité, l'exclusion de ces trois membres étrangers [24]. Il faudra attendre l'occasion du centenaire de Marcelin Berthelot (1927) pour que les relations soient reprises entre les chimistes des deux pays, à l'initiative de Georges Urbain [25].

Le deuxième élément est son intérêt pour la **nomenclature**. Victor Grignard est certainement l'un des derniers généralistes de la chimie. Préparateur-adjoint puis chef de travaux de chimie générale, il se reconnaît deux maîtres « *pleins d'ardeur et d'enthousiasme, auxquels [il doit] le meilleur de [sa] formation scientifique* » : ce sont Louis Bouveault et Philippe Barbier, généralistes [26].

## Grignard, chimiste généraliste

Les cahiers, que son fils appellera les *Grignard Abstracts*, témoignent bien de son intérêt pour de multiples pans de la chimie, hors les organomagnésiens et la chimie organique. Il s'agit d'une quinzaine de « *forts registres, d'environ 200 pages chacun, calligraphiés de sa propre main et qui s'échelonnent de 1897 à 1923* » ([14], p. 43). Il y est fait référence à tous les secteurs de la chimie et de la physique. Il s'agit de notes prises lors de lectures, conférences, séances de la Société chimique, dûment référencées, annotées, classées. Roger Grignard précise que, pour l'année 1907 par exemple, on trouve 600 références : 100 concernent les organomagnésiens, certes, mais les autres se répartissent, outre la chimie organique, sur des sujets aussi variés que la synthèse des pierres précieuses, l'état actuel de la radioactivité ou les recherches sur l'ammoniac [27] (voir deux pages extraites des *Grignard Abstracts* en annexe\*).

Averti des multiples pans de la science en train de se faire, en position de jeter un regard élevé sur l'ensemble de la chimie, Victor Grignard était sans doute le chimiste le mieux placé pour diriger un ouvrage généraliste sur la chimie organique. Et c'est sans doute conscient d'avoir constitué un lourd patrimoine qu'il était de son devoir de transmettre, en ce lieu et en cette heure, qu'il envisagea l'offre que lui firent, le 11 juin

1930, les Éditions Masson : diriger la publication d'un *Traité de Chimie organique*.

Or l'une des conditions qu'il met à son acceptation est que l'on s'entende d'abord sur la nomenclature [28]. La nomenclature est « *le fil conducteur* » [29] qui permettra de se diriger dans le dédale des ramifications que présente la chimie organique. Il est indispensable « *qu'à chaque constitution déterminée puisse correspondre un nom unique, construit d'après des règles précises et indépendantes de la langue de l'auteur*. » L'intérêt vigoureux de Grignard pour la nomenclature est une constante de sa vie : en 1912, il est membre de la Commission de nomenclature de la chimie organique. Établie à Genève en 1892, la nomenclature, « *d'une grande logique* », est dépassée. La réforme entreprise avant la guerre a été interrompue, et depuis, Grignard « *combat* » dans la Commission, devenue permanente et internationale [30], pour « *faire adopter ses idées sur bon nombre de points* ». Il se montre même « *intransigeant* ». Mais il est très réservé quant aux espoirs que l'on peut fonder sur ces travaux. En effet, le groupe des nations latines est en opposition complète avec le groupe anglo-saxon, et l'Allemagne va rentrer dans la Commission à la fin de 1930. Grignard lutte contre « *l'espèce de dictature* » que font régner la classification et la nomenclature adoptées dans le *Beilstein*. « *L'intention évidente des Allemands* », écrivait-il en 1923, « *était donc de présenter le Dictionnaire complet et de l'imposer sans retouche possible* » [31].

Il rédige lui-même le chapitre « Nomenclature » dans le premier volume du *Traité*. Après avoir exposé les règles proposées par la conférence internationale de Liège, en 1930, « *encore très incomplète[s] et imparfaite[s]* », il explique pourquoi il suit, ou complète, ou même modifie ces règles, tout en signalant les « *difficultés à peu près insurmontables* » du fait des méthodes de nomenclature en usage dans le *Chemisches Zentralblatt* et dans la quatrième édition du *Dictionnaire* de Beilstein.

Sur ce plan encore, on voit Grignard en opposition entière aux Allemands, plus spécialement aux savants allemands, « *à l'orgueil dominateur* ». Et de rappeler « *l'esprit de Liebig et de Koch refusant de discuter avec Pasteur qui avait cependant cent fois raison contre eux [...] qui anime toujours la majorité des intellectuels allemands*. »

Le *Traité de Chimie organique*, travail colossal qu'il accepte alors qu'il est déjà surchargé, qu'il n'a plus rien à démontrer et qui le conduira aux portes de la mort, est un manifeste : la chimie française existe, et comment ! Les collaborateurs sont presque exclusivement choisis parmi les chimistes français, et quelques Belges.

Les Français sont capables de saisir cette chimie proliférante et foisonnante en un ensemble organisé. Ils sont capables de présenter une vision construite de ce domaine fascinant, ce que ne fait pas un dictionnaire (Beilstein), sans omettre les réalisations des chimistes français (Richter). Esprit géométrique allemand (Kékulé) contre esprit de finesse français ?

Et pour compléter les multiples aspects de celui qui a mis entre les mains des chimistes « *l'outil de synthèse le plus puissant de la chimie organique* », nous le regarderons au tableau, faisant son cours aux élèves de l'ESCIL (figure 6).

*Cet article fait suite aux Journées organisées à Lyon (CPE) les 21 et 22 juin derniers sous l'égide de l'Académie des sciences et avec le soutien de la Société Chimique de France : « Grignard : 100 ans de modernité d'un prix Nobel » [32].*

*Toutes les illustrations sont extraites du livre de Roger Grignard : Centenaire de la Naissance de Victor Grignard 1871-1971 [14]. Les références des planches sont données entre parenthèses.*

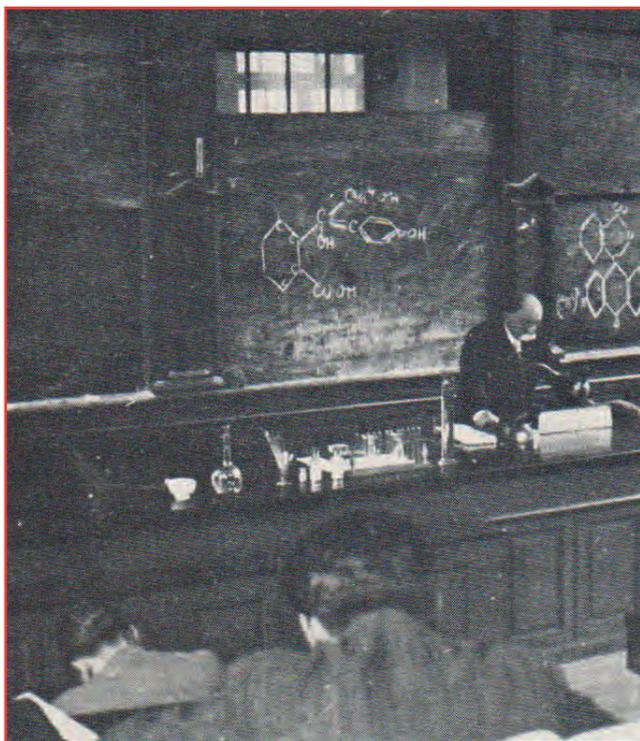


Figure 6 - Victor Grignard au tableau, dans l'amphithéâtre de l'École de chimie de Lyon, rue Pasteur (Pl. L).

Entre deux coups de chiffon, la tétravalence du carbone n'est pas toujours respectée !

## Notes et références

- \* Annexe téléchargeable librement sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org), page liée à cet article.
- Sabatier refusera la succession de Moissan à la Sorbonne et Grignard refusera par deux fois la chaire au Collège de France. Pas plus que Sabatier, Grignard ne sera fasciné par « l'astre brillant de la capitale », dont il voit bien la vanité. Élu membre correspondant de l'Institut en 1913, dans le prolongement obligé de son prix Nobel, il ne semble pas en avoir retiré quelque fierté. Son rôle est plus modeste, plus discret, trop discret peut-être, mais digne avant tout de notre gratitude dont le caractère concentré et réfléchi n'a nul goût de l'ostentation... « *Constituée en somme sur le même plan que l'Institut de France, l'Académie de Lyon n'a pas la fatuité de songer à se comparer à l'astre brillant de la capitale... Il suffit d'assister à quelques séances de l'Académie des Sciences pour se rendre compte qu'aucune communication n'arrive à intéresser plus de cinq ou six auditeurs, ni faire trêve au brouhaha des conversations particulières* » (Discours de M. V. Grignard, *Congrès des Sociétés savantes à Lyon, 1935*).
  - Paul Sabatier (1854-1941) est reçu à 18 ans à l'École polytechnique et à l'École normale supérieure ; il choisit cette dernière. Agrégé en 1877, puis étudiant et assistant de Marcellin Berthelot au Collège de France, il soutient sa thèse en 1880. Il prend ensuite en charge les cours de physique à l'Université de Bordeaux jusqu'en 1882 quand il accepte un poste similaire à l'Université de Toulouse. L'année suivante, il devient responsable des cours de chimie et est élu professeur titulaire de la chaire de chimie générale en 1884, poste qu'il occupera jusqu'à sa retraite en 1930. Prix Jecker avec son collaborateur l'abbé Jean-Baptiste Senderens en 1905. Voir l'article d'Armand Lattes publié dans le précédent numéro : Paul Sabatier, prix Nobel de chimie 1912 : un universitaire régionaliste et chercheur de talent. Biographie et œuvre scientifique, *L'Act. Chim.*, **2012**, 367-368, p. 8.
  - Sabatier P., Action du nickel sur l'éthylène, *CR*, **1897**, 124, p. 616-618.
  - Grignard V., Sur quelques nouvelles combinaisons organométalliques du magnésium et leur application à des synthèses d'alcools et d'hydrocarbures, Note présentée par H. Moissan, *CR*, **1900**, 128, p. 110-111.
  - Jeune étudiant à la Faculté des sciences de Lyon, Grignard avait « une fort mauvaise opinion de la chimie », qui lui apparaissait « comme purement empirique » et exigeant « un effort de mémoire » trop considérable (*Notice sur les travaux scientifiques*, Introduction, **1926**).
  - Locquin R., *Genèse et évolution de la découverte des composés organomagnésiens mixtes*, Journée Victor Grignard, 13 mai **1950**. Dans son *Discours aux funérailles de Victor Grignard* (16 déc. 1935), Georges Urbain évoque les travaux antérieurs : la substitution par Barbier du magnésium au zinc, puis la préparation des organomagnésiens symétriques par Lohr, Fleck et Waga (1891-94), dont les résultats n'étaient d'ailleurs guère encourageants. « *Ébauche de travaux dont l'indigence ne fait que mieux ressortir l'opulence* » des travaux de Grignard.
  - Le prix Nobel a-t-il été attribué indûment à Grignard ? L'emploi du magnésium, en présence d'éther anhydre, permet une réaction facile, complète, réalisable dans des conditions normales, et « *qu'il est possible de mettre*

*en œuvre directement* ». Bien avant l'attribution du prix Nobel, Barbier avait déjà réclamé, relativement à l'emploi du magnésium en synthèse organique (cf. par ex., Grignard V., Sur l'emploi du magnésium en chimie organique, *Bull. Soc. Chim.*, **1910**, 453). Après une protestation dans le *Salut Public*, où il écrit que « *l'œuvre de Grignard a consisté à développer les conséquences normales de cette découverte qui m'appartient intégralement* » (voir annexe\*), Barbier va jusqu'à regretter « *qu'on ne vous ait pas donné le prix tout entier... Sa portée est toute autre que celle d'une méthode d'hydrogénation, d'application somme toute restreinte* » (Lettre à Grignard, 8 janv. **1913**). Grignard, lui, rappelle souvent la part qui revient à son maître dans cette découverte. Il aurait « *préféré voir partager le prix entre Sabatier et Senderens, et le partager ensuite [lui-même] avec Barbier* » (Lettre à Meunier, 13 déc. **1912** citée dans [14], p.60).

- Dans sa *Conférence Nobel*, Grignard lie son travail et celui de Sabatier : « *Mon savant collègue, M. le professeur Sabatier, vient de nous montrer comment certains métaux peuvent servir momentanément de support à un élément comme l'hydrogène, pour le faire passer sur un composé organique. Eh bien, il existe d'autres métaux qui peuvent servir de support à un radical organique tout entier et permettre son transport sur une autre molécule.* »
- Grignard V., Lettre à Masson et Cie, éditeurs à Paris, Lyon, 23 juillet **1930**.
- Haller A., Lettre du 13 novembre **1912**.
- « *Quant au ruban rouge qui m'est venu peu après, je t'avoue sans détour que je l'ai reçu avec le plus grand plaisir. Si détaché que l'on soit des vanités humaines, cela vous fait tout de même quelque chose* » (Lettre à Meunier, 13 déc. **1912**).
- Grignard V., Lettre à Albert Ranc, 25 mars **1935**.
- Grignard V., Lettre à Meunier, 23 janv. **1915**.
- Grignard R., *Centenaire de la Naissance de Victor Grignard 1871-1971*, **1972**, Audin, Lyon.
- Il prépare, entre autres, le tétrachlorure d'étain à partir de l'étain des boîtes de sardines ! (Cf. son cahier de laboratoire pendant cette période de Cherbourg).
- Dans sa *Notice sur les Titres et Travaux scientifiques*, Grignard consacre tout le chapitre III aux recherches de chimie de guerre.
- Les États-Unis ont déclaré la guerre à l'Allemagne le 6 avril 1917. Cette mission sera une autre occasion pour lui de vivre une décoration expresse, mais hélas éphémère. Cyrille Toussaint, blessé de guerre, détaché auprès de Grignard au laboratoire de la Sorbonne, raconte comment le chef de la mission, apprenant la veille du départ que Grignard n'est que caporal, le nomme sous-lieutenant et lui donne quatre galons à poser sur ses manches... « *car que diraient vos collègues universitaires, qui sont au moins colonel !* » Mais galons à rendre dès le retour en France...
- Grignard V., Discours prononcé lors du dîner en l'honneur des chimistes, Chemists Club, New York, **1917** ([14], Lettre, p. 83-88).
- Cf. Blondel-Mégrelis M., Esquisse pour une histoire de la Société chimique, 1857-2007, *L'Act. Chim.*, **2007**, 310, p. 1.
- Fourneau E., Marc Tiffeneau, Biographie, *Bull. Soc. Ch.*, **1948**, 15. Ce fut la première application de la méthode de Grignard à l'industrie, dit Fourneau : chlorhydrine (Tiffeneau) → stovaine (Fourneau).
- Notons que c'est en cette année 1917 qu'est créée la Société de Chimie industrielle. Des personnalités de premier ordre prêcheront et pratiqueront la communication entre chimie pure et industrie : Moureu, Dupont, Haller et Camille Poulenc, par exemple (voir [19]).
- Grignard V., Lettre à Monsieur le Professeur Noyes, 2 juin **1923**, p. 96-99.
- Bull. Soc. Ch.*, 12 mars **1915**.
- Séance du 8 février **1915**. Deux étaient membres d'honneur, Willstätter était membre ordinaire. Cf. compte rendu de la séance du 18 déc. **1914** : « *Parmi les tristesses de l'heure présente, notre Société a eu la douleur de voir, apposé au bas d'un manifeste, véritable défi à la raison et à l'humanité, le nom des savants qu'elle s'était plu jusqu'ici à compter au nombre de ses amis.* »
- Voir [19]. Willstätter est invité à faire partie de la Société Chimique de France et MM. Urbain, Moureu, Jolibois, Trefouël se présentent à la Société Chimique de Berlin (compte rendu de la séance du 12 déc. **1927**). « *Il s'établira par ce moyen entre les Français et les Allemands une collaboration de plus en plus étroite qui ne pourra être que très profitable pour la paix du monde.* »
- Grignard V., *Discours* prononcé lors de la réception de commandeur de la Légion d'honneur, **1933**.
- Dans le *Discours* cité plus haut [6], Urbain résume rapidement les méthodes de synthèse variées que Grignard a par ailleurs mises au point, et bien d'autres recherches. Œuvre colossale qui l'aurait mis au premier rang des organiciens, de son temps, abstraction faite des ses géniales recherches sur les magnésiens.
- Dans une *lettre* du 23 juillet **1930**, adressée à Messieurs Masson et Cie, éditeurs à Paris, Grignard use d'un vocabulaire guerrier : « *je combats [...] nous avons triomphé [...] mon intransigeance [...]* ».
- L'expression est d'Auguste Laurent.
- La Commission de nomenclature de la chimie organique devient *internationale* lorsque les Américains et les Suisses y adhèrent, en 1911.
- Dans la lettre déjà mentionnée, à Noyes [22], Grignard mentionne que les réformes de la nomenclature, déjà adoptées et prêtes à imprimer « *dans le Beilstein, avaient été gardées secrètes* », afin de « *pouvoir les imposer* », lors de la parution du Dictionnaire complet, « *sans retouche possible* ». Grignard avait rencontré Beilstein à Cherbourg en 1905.
- Voir l'article de Claude de Bellefon et Olivier Baudouin p. 10 de ce numéro.



### Marika Blondel-Mégrelis

est ingénieur (ESCL), ingénieur-docteur (physique), docteur en philosophie et historienne de la chimie. Elle a cessé ses activités dans le cadre de l'IHPST (CNRS/Paris 1)\*.

\* Courriel : [marika.blondel@sfr.fr](mailto:marika.blondel@sfr.fr)

# Les milieux fluides supercritiques pour l'élaboration de matériaux nanostructurés avancés

Cyril Aymonier, Samuel Marre et Anne Loppinet-Serani

## Résumé

Les matériaux nanostructurés avancés constituent un des domaines actuels de développement de la technologie « fluides supercritiques ». Dans ce contexte, l'objet de notre recherche est d'étudier l'influence des principaux paramètres opératoires du procédé de synthèse sur la transformation chimique d'un précurseur métallique (mécanisme et cinétique) et la germination-croissance, processus à l'origine du contrôle des caractéristiques des nanostructures élaborées. Après une brève introduction sur les propriétés spécifiques des milieux fluides supercritiques, cet article présente le principe de la synthèse de matériaux dans ces milieux, ainsi que les travaux que nous avons menés en pionniers sur la réactivité chimique et la germination-croissance dans les milieux eau/alcools supercritiques. Puis sont décrits la microfluidique supercritique et l'apport de ce nouvel outil dans le domaine du développement des matériaux au travers des premiers résultats obtenus au cours des dernières années.

## Mots-clés

**Fluides supercritiques, matériaux nanostructurés, réactivité chimique, germination-croissance, microfluidique supercritique.**

## Abstract

### Supercritical fluids technology for advanced nanostructured materials

One of the current fields of development of the supercritical fluids technology is advanced nanostructured materials. In this context, the goal of our research activities is the study of the influence of the main process operating parameters on the chemical transformation of a metal precursor (mechanism and kinetics) and the nucleation-growth, phenomena governing the control of the nanostructure characteristics. After a brief introduction on the specific properties of supercritical fluids, this article presents first the principle of the synthesis of materials in these reaction media followed by our pioneer research works on the chemistry and nucleation-growth in supercritical water/alcohols mixtures. Finally, the new supercritical microfluidics tool is described with its added value for the development of materials through the first results obtained in the last few years.

## Keywords

**Supercritical fluids, nanostructured materials, chemical reactivity, nucleation-growth, supercritical microfluidic.**

L'utilisation des milieux fluides supercritiques s'est principalement développée au cours des quarante dernières années, motivée par une volonté croissante de remplacer les solvants organiques toxiques du fait du renforcement des réglementations environnementale et sociétale. Le dioxyde de carbone supercritique est le plus connu ; il est à l'origine de la première application industrielle de la technologie supercritique pour l'extraction de la caféine du café.

Pour le chimiste, un fluide supercritique est un solvant qui est mis en œuvre dans des conditions particulières de température ( $T$ ) et de pression ( $p$ ), en l'occurrence au-delà de la température critique ( $T_c$ ) et de la pression critique ( $p_c$ ) du fluide considéré. Le *tableau I* présente les coordonnées critiques d'un certain nombre de fluides utilisés en conditions supercritiques.

Comme le montre la *figure 1a*, les propriétés de ces fluides supercritiques peuvent être continûment modulées et donc ajustées des propriétés du liquide à celles du gaz par de simples variations de la pression et de la température. Ces fluides possèdent ainsi des propriétés « hybrides » entre celles des liquides et celles des gaz, et plus généralement, avec une densité proche de celle du liquide, mais une faible

viscosité et de hautes diffusivités, caractéristiques du comportement des gaz. Parmi les fluides présentés dans le *tableau I*, l'eau supercritique possède des propriétés spécifiques (*figures 1b, c et d*). En particulier, l'eau est considérée, dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), comme un solvant polaire avec une constante diélectrique ( $\epsilon$ ) élevée (78,5 à 25 °C et 0,1 MPa) ;  $\epsilon$  chute à une

Tableau I - Coordonnées et masses volumiques critiques de fluides mis en œuvre en conditions supercritiques.

Fluides	$T_c$ (°C)	$p_c$ (MPa)	$\rho_c$ (kg.m <sup>-3</sup> )
CO <sub>2</sub>	31	7,38	468
H <sub>2</sub> O	374	22,10	322
NH <sub>3</sub>	132,4	11,10	235
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	234	2,90	233
CH <sub>3</sub> OH	240	8,00	272
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	243	6,39	276
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	235,6	5,37	274
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	235	4,76	278

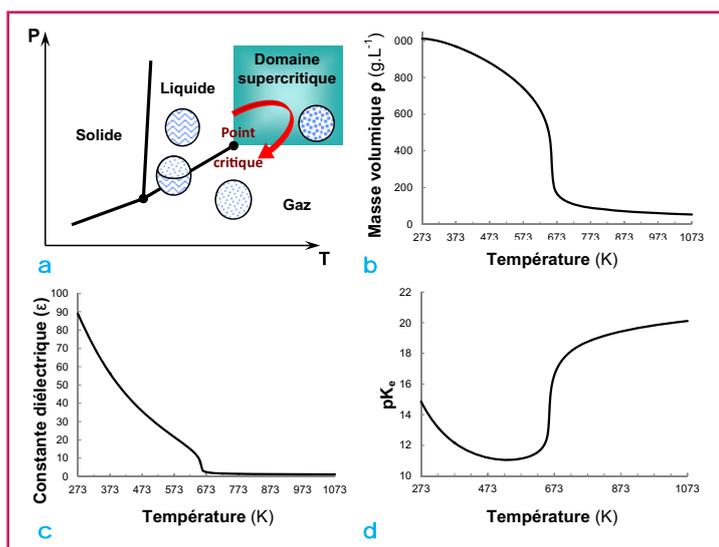


Figure 1 - a) Diagramme de phase pression-température d'un fluide pur et évolution b) de la masse volumique  $\rho$ , c) de la constante diélectrique  $\epsilon$  et d) du  $pK_a$  de l'eau en fonction de la température à 25 MPa.

valeur d'environ 6 au point critique. L'eau supercritique est ainsi un solvant apolaire avec un comportement proche de celui de l'hexane. Cette évolution de la constante diélectrique peut, en particulier, s'expliquer par une évolution de la liaison hydrogène en nombre et en intensité. Il est également important de noter l'évolution du produit ionique de l'eau ( $K_w$ ) : une augmentation de  $10^{-14}$  dans les CNTP à environ  $10^{-11}$  à 300 °C et 25 MPa, suivie par une chute au passage du point critique :  $10^{-20,9}$  à 400 °C et 25 MPa. Il en découle une influence sur la réactivité chimique, en l'occurrence le passage de mécanismes de types plutôt ioniques en hydrothermale souscritique à des mécanismes de types radicalaires dans l'eau supercritique. Pour finir, une des conséquences des propriétés spécifiques de l'eau supercritique est la solubilité importante des composés organiques et la précipitation des sels.

Ce sont ces propriétés spécifiques des milieux fluides supercritiques qui sont à l'origine des applications de cette technologie dans des domaines aussi variés que l'extraction/imprégnation, l'oxydation hydrothermale des déchets aqueux industriels, la conversion thermochimique de la biomasse...

ou encore l'élaboration de matériaux nanostructurés avancés qui fait l'objet d'une de nos principales activités de recherche dans le groupe « Fluides supercritiques » à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB).

Dans cet article, le principe de l'élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques ainsi que les procédés associés seront décrits dans un premier temps. Nous exposerons ensuite les principaux intérêts de cette voie de synthèse illustrés par des exemples sur la formation de nanostructures, en particulier dans les milieux eau/alcools supercritiques. Puis nous décrirons notre nouvel outil, la microfluidique supercritique, et son apport dans le domaine du développement des matériaux au travers des premiers résultats obtenus au cours des dernières années.

## Principe de la synthèse de matériaux en milieux fluides supercritiques

Il existe deux principaux types de procédés d'élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques [1-2] : les procédés physiques et chimiques.

Dans les procédés dits physiques, la force motrice de la précipitation est une détente (procédé RESS pour « rapid expansion of a supercritical solution ») ou un effet anti-solvant (procédé SAS pour « supercritical anti-solvent »), ou encore une combinaison de ces deux effets. Ces procédés sont aujourd'hui utilisés principalement pour la mise en forme de composés organiques pour la pharmacie, la cosmétique ou encore l'industrie agroalimentaire.

Quant aux procédés dits chimiques – ceux qui sont étudiés à l'ICMCB –, leur principe repose sur la mise en œuvre d'une réaction chimique dans un milieu supercritique qui va induire le processus de germination-croissance de nanostructures ; ces procédés sont bien adaptés à la synthèse contrôlée de nanoparticules inorganiques. La réaction chimique peut être une réaction de type redox, sol-gel, hydrothermale, thermolyse...

Du point de vue de la technologie, il s'agit d'un procédé de synthèse en continu comme le montre la figure 2. Les potentialités de changement d'échelle offertes par cette technologie ont été récemment démontrées par le lancement en novembre 2010 de la première installation industrielle (1 000 t/an – société Hanwha Chemical en Corée du Sud) pour la synthèse en continu du matériau de batterie  $LiFePO_4$  [3].

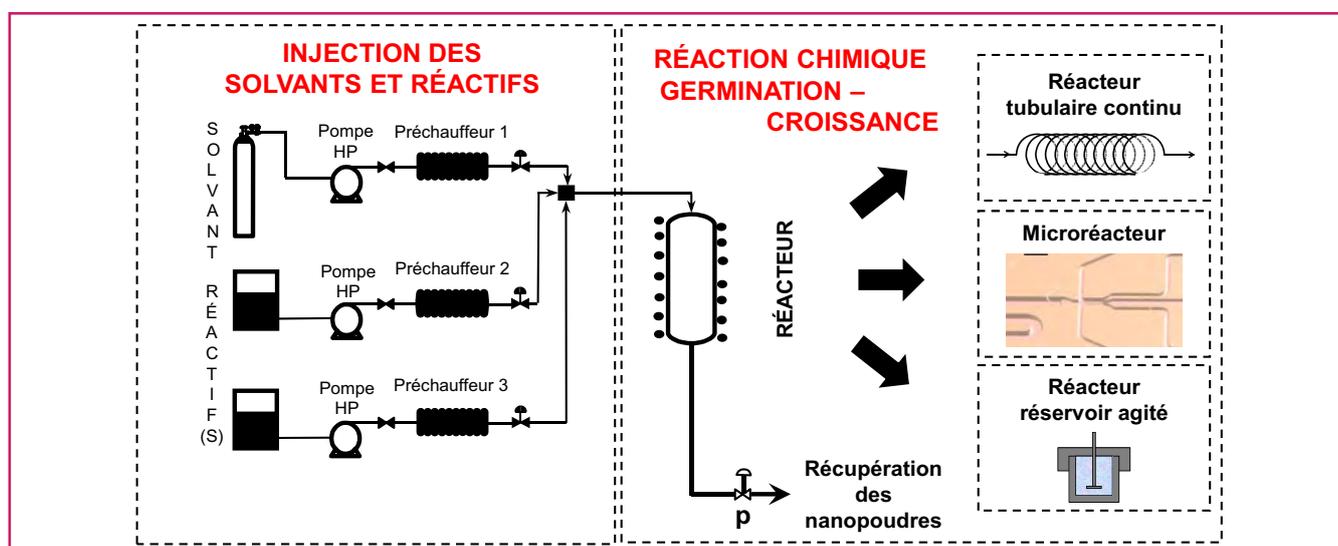


Figure 2 - Schéma du procédé de synthèse en continu de nanostructures inorganiques ou hybrides organiques/inorganiques en milieux fluides supercritiques (adapté de [4]).

Les principaux paramètres opératoires sont la température ( $\leq 400$  °C), la pression (15-25 MPa), le temps de séjour (quelques dizaines de secondes), la nature des précurseurs métalliques (sels, acétates, acétylacétonates, alcoxydes...) et le solvant ( $\text{CO}_2$ , EtOH, iPrOH,  $\text{H}_2\text{O}$  et des mélanges).

Ainsi, l'objet de notre recherche est d'étudier l'influence des paramètres opératoires du procédé de synthèse sur la transformation chimique d'un précurseur métallique (mécanisme et cinétique) et la germination-croissance en lien direct avec les caractéristiques des nanostructures élaborées. Ceci permet d'accéder à la compréhension et à la modélisation des processus mis en œuvre – réactivité chimique et germination-croissance – pour pouvoir élaborer de façon contrôlée des nanostructures inorganiques (nature, composition, taille et distribution en taille, morphologie).

## Élaboration en continu de nanostructures en milieux fluides supercritiques

Cette voie de synthèse a déjà été utilisée pour élaborer une grande variété de matériaux inorganiques (métaux, oxydes, nitrures...) de taille contrôlée avec des morphologies et des compositions plus ou moins complexes : Cu, Ni, Pd, Ag, Ge, Si, CdSe, ZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ , NiO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{Co}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{Ni}_3\text{N}$ ... Le contrôle de la réaction chimique mise en œuvre, et ainsi des caractéristiques des matériaux élaborés (taille, distribution en taille, structure, morphologie, composition, propriétés de surface...), est obtenu à partir de l'optimisation des paramètres opératoires présentés ci-dessus. Née il y a vingt ans au Japon dans l'eau supercritique [5], cette méthode de synthèse s'est enrichie au cours des dernières années par l'étude de la réactivité chimique et de la germination-croissance de nanostructures dans de nombreux autres solvants : les mélanges  $\text{scCO}_2$ /alcools (éthanol, isopropanol...) [6], du  $\text{scMeOH}$  au  $\text{ncHexOH}$  (nc signifie proche du point critique) [7-9], les mélanges  $\text{scH}_2\text{O}$ /alcools (méthanol, éthanol, isopropanol) [10],  $\text{scNH}_3$  [11] ou  $\text{sc}$ -alcane (hexane...) [12].

À l'ICMCB, nous avons été pionniers dans l'investigation de la réactivité chimique et de la germination-croissance dans les milieux autres que l'eau supercritique. Ces processus sont aujourd'hui bien compris dans les milieux  $\text{scCO}_2$ /EtOH. En effet, à partir des résultats obtenus sur un de nos matériaux modèles, le cuivre métallique, nous avons développé et validé un modèle mathématique monodisperse de formation de nanoparticules métalliques en milieux fluides supercritiques qui permet de prédire – en fonction des paramètres pression, température et temps de séjour – leur croissance à partir d'un mécanisme en deux étapes : croissance par coalescence puis par agrégation (figure 3) [6].

Quant aux milieux  $\text{scH}_2\text{O}$ /alcools, nous étudions aujourd'hui activement ces milieux réactionnels à partir des considérations suivantes :

- possibilité de réduire (par rapport à l'eau) et d'ajuster les coordonnées critiques du système fluide à partir du ratio eau/alcool ;
- bilans enthalpiques favorables aux mélanges eau/alcool par rapport à l'eau ;
- possibilité d'utiliser tous les types de précurseurs métalliques : sels, alcoxydes, acétates, acétylacétonates... ;

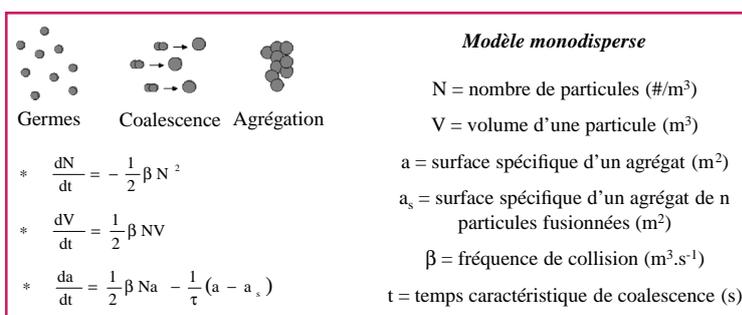


Figure 3 - Modèle monodisperse de formation de nanoparticules métalliques en milieux fluides supercritiques (adapté de [6]).

- possibilité de s'affranchir des problèmes de carbonatation rencontrés dans les milieux  $\text{CO}_2$ /éthanol supercritiques.

Nos investigations sur la réactivité chimique et la germination-croissance dans les milieux eau/éthanol supercritiques ont débuté avec l'étude sur la synthèse du  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ , BST), matériau ferroélectrique de choix pour l'élaboration de composants agiles pour la microélectronique (collaboration M. Maglione et C. Elissalde, ICMCB). Nous avons montré la possibilité d'élaborer des nanoparticules de BST (à partir de précurseurs alcoxydes) avec les caractéristiques suivantes [10] :

- la composition chimique du  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  peut être ajustée continûment de  $x = 0$  à  $x = 1$  sans production de carbonate de baryum ;
- des nanocristaux de BST de tailles inférieures à 30 nm et bien cristallisés sont synthétisés en continu à des températures inférieures à 400 °C, des pressions de l'ordre de 20 MPa, pour des temps de séjour de l'ordre de la minute.

L'originalité des résultats obtenus sur la synthèse du titanate de baryum strontium nous a conduits à poursuivre nos investigations et, en particulier, à étudier l'influence de la nature du précurseur métallique sur la réactivité chimique et la germination-croissance dans les milieux eau/éthanol supercritiques. Pour cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration du matériau de cathode  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (à partir des acétates de Ni et Nd) pour piles à combustible SOFC (collaboration J.M. Bassat, ICMCB) [13]. Nous avons montré l'influence de la composition du mélange eau/éthanol sur le mécanisme réactionnel suivi : un mélange riche en eau conduit à la transformation des acétates selon un mécanisme de type hydrothermal, alors qu'un mélange riche en éthanol conduit à la transformation des précurseurs selon un mécanisme de type décomposition thermique dans les mêmes conditions expérimentales. Au final, les phases obtenues ne sont pas les mêmes ainsi que leurs caractéristiques morphologiques. Nous avons ensuite montré que la nature de l'alcool (dans le milieu eau/alcool) avait une influence considérable sur le processus de germination-croissance dans le cadre d'un projet sur l'élaboration d'une nouvelle génération de précurseurs « bulk » de catalyseurs d'hydrodésulfuration du pétrole (collaboration A. Corma, Instituto de Tecnologia Química de Valence, Espagne). Dans le cadre de la synthèse de  $\text{NiMoO}_4$ , nous avons montré que la surface spécifique de la poudre peut varier de  $79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  dans un mélange eau/méthanol (50/50 molaire) à  $179 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  dans un mélange eau/isopropanol (50/50 molaire), en passant par  $134 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  dans un mélange eau/éthanol (50/50 molaire) [14]. Ces résultats récents ne sont pas encore totalement compris ; nous pensons que la sursaturation dans les mélanges eau/isopropanol est supérieure à celle dans les

mélanges eau/éthanol et eau/méthanol au regard des coordonnées critiques de ces différents mélanges (mélanges 50/50 molaire : eau/isopropanol  $p_c \approx 8,2$  MPa,  $T_c \approx 270$  °C ; eau/éthanol,  $p_c \approx 10$  MPa,  $T_c \approx 275$  °C ; et eau/méthanol,  $p_c \approx 11$  MPa,  $T_c \approx 280$  °C). L'organisation à l'échelle moléculaire de ces systèmes doit également jouer un rôle clé sur le processus de germination-croissance. D'une façon générale, l'organisation à l'échelle moléculaire des mélanges eau/alcool n'est pas connue. Nous envisageons d'étudier ces aspects en utilisant nos microréacteurs supercritiques.

Pour finir, l'étude de la réactivité chimique et de la germination-croissance dans les milieux eau/alcool supercritiques a été complétée par la synthèse d'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  pour différentes applications (collaboration J.M. Bassat, ICMCB, J.J. Watkins, Université du Massachusetts (E.-U.), T. Adschiri, Université de Tohoku (Japon) et E. Mignard, Rhodia-LOF). Nous nous sommes principalement intéressés à l'étude de la transformation chimique de différents précurseurs métalliques (nitrate de cérium, nitrate de cérium ammoniacal et acétate de cérium) dans les mélanges eau/éthanol (allant de l'eau à l'éthanol), mais également dans les alcools purs (du méthanol à l'hexanol). Il en résulte une multitude de morphologies (sphères, aiguilles, polyèdres...) dont la taille des objets peut être contrôlée. Ces résultats s'expliquent en partie par la possibilité de contrôler le chemin réactionnel suivi du mécanisme de type hydrothermal au mécanisme de type décomposition thermique.

L'élaboration de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Ni}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{NiMoO}_4$  et  $\text{CeO}_2$  nous a permis d'avancer sur la compréhension fondamentale de la réactivité chimique et de la germination-croissance dans les milieux eau/alcool supercritiques, milieux encore très peu explorés à ce jour.

Ces travaux ont permis de conforter l'intérêt d'élaborer des nanostructures en milieux fluides supercritiques (figure 4) sur les plans :

- **thermodynamique** : i) possibilité d'ajuster les propriétés thermo-physiques du milieu réactionnel, en particulier les coordonnées critiques, et les propriétés de solvation du milieu en jouant sur la composition du milieu eau/alcool, et ii) bilans enthalpiques favorables pour les mélanges eau/alcool par rapport à l'eau ;
- **réactivité chimique** : possibilité d'orienter le chemin réactionnel (mécanismes de type sol-gel, de décomposition thermique ou encore hydrothermal) en jouant sur la composition du milieu eau/alcool et la nature des précurseurs métalliques ;
- **chimie des matériaux** : i) possibilité de former différentes natures de matériaux (métaux, oxydes...) illustrée sur la figure 4 par les images MET d'une nanoparticule d'aluminium métallique (Al), de nanoparticules de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) et de titanate de baryum strontium (BST), ou encore une nouvelle

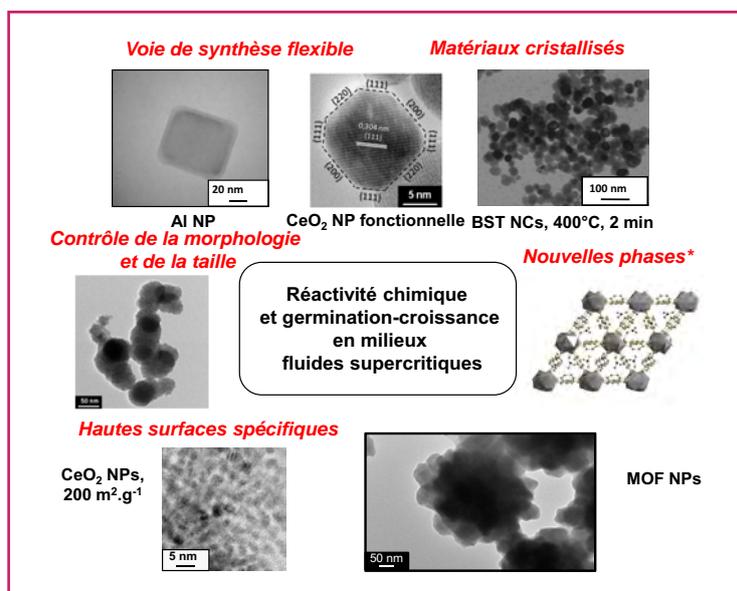


Figure 4 - Illustration du point de vue matériel de l'intérêt de réaliser la germination-croissance de nanostructures en milieux fluides supercritiques.

NP(s) : nanoparticule(s) ; NCs : nanocristaux ; MOF : « metal organic framework » ; \* : travaux réalisés en collaboration avec L. D'Arras, L. Rozes, C. Sassoie et C. Sanchez (LCMCP, Collège de France).

phase d'un MOF à base de cérium, ii) obtention de matériaux bien cristallisés à des températures relativement douces (généralement inférieures à 400 °C) comme le montre la formation de nanostructures de BST à 400 °C en 2 min de temps de séjour dans le réacteur supercritique, iii) élaboration de matériaux à hautes surfaces spécifiques ( $S_p$ ) mise en évidence par les nanopoudres de  $\text{CeO}_2$  avec une  $S_p$  de  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , et iv) accès à des structures et microstructures originales illustré par la synthèse d'une nouvelle phase d'un MOF à base de cérium.

Dans le cadre de collaborations avec des collègues académiques et industriels spécialistes des propriétés concernées (collaborations mentionnées ci-dessus), nous avons ainsi élaboré de nouveaux matériaux nanostructurés avancés pour la catalyse, l'énergie et la microélectronique.

La maîtrise de la réactivité chimique et de la germination-croissance en milieux fluides supercritiques peut donner accès à l'élaboration de matériaux nanostructurés avec des architectures plus complexes associant plusieurs fonctionnalités selon deux approches : i) modification de surface d'un matériau A par un matériau B (figure 5) [15], ou ii) formation de nanostructures dans des matrices polymères ou inorganiques poreuses. Ces travaux ne sont pas abordés ici mais constituent néanmoins un axe de recherche important. Il en

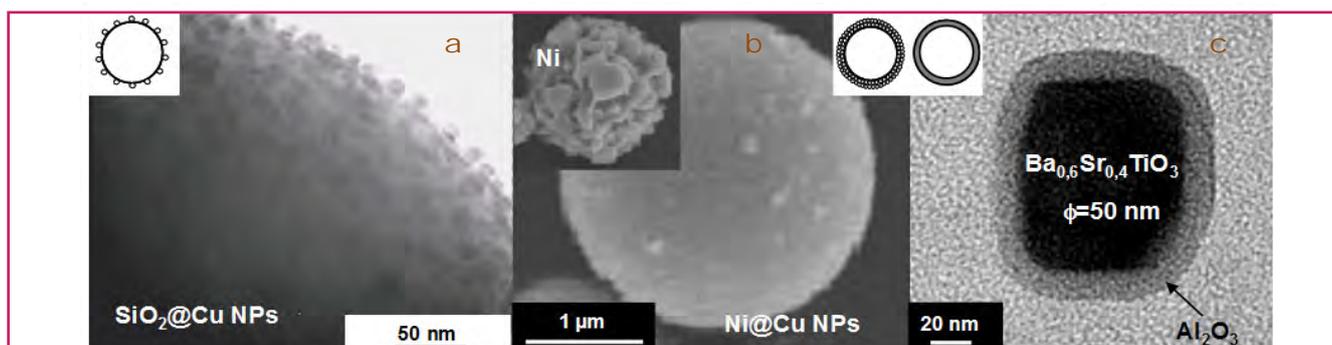


Figure 5 - a) Nanoparticules de Cu supportées sur une bille de silice ; b) nanoparticules de Cu déposées sur une particule de Ni ; c) couche d'alumine amorphe sur une nanoparticule de  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ .

est de même pour les études que nous menons sur la modification de surface des nanostructures par des fonctionnalités organiques.

Afin d'améliorer la compréhension des processus mis en œuvre dans nos réacteurs (thermodynamique, hydrodynamique et chimique), nous avons activement travaillé au développement de nouveaux outils permettant de développer des caractérisations *in situ* : la microfluidique supercritique en est un bel exemple.

## La microfluidique supercritique

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les milieux fluides supercritiques sont actuellement mis en œuvre principalement dans des réacteurs « aveugles » en acier inoxydable ayant des volumes allant du millilitre au litre. Il est difficile de mettre en œuvre des techniques de caractérisation *in situ*, ou de réaliser un criblage rapide des conditions de synthèse pour les optimiser, ou encore de développer de nouveaux matériaux. Pour répondre à ces limitations, il est devenu essentiel de développer de nouveaux outils de synthèse, ce qui peut être réalisé avec les outils microfluidiques.

La microfluidique – manipulation de fluides dans des volumes allant du nL au  $\mu\text{L}$  – a permis au cours des quinze dernières années des avancées majeures pour les recherches en biologie et en chimie, en particulier grâce à l'intégration de techniques analytiques [16] pour réaliser des essais biochimiques, des synthèses chimiques [17], et plus récemment des synthèses de micro- et nanostructures [18]. Cependant, ces outils n'ont été que très récemment rendus compatibles pour les procédés haute pression/haute température, tels que ceux utilisant les milieux fluides supercritiques [19]. La possibilité de travailler en conditions supercritiques offre des avantages supplémentaires par rapport à la microfluidique « classique » ( $T < 100\text{ }^\circ\text{C}$  et  $p = 1\text{ bar}$ ) en élargissant considérablement les possibilités de synthèse *via* le nombre de solvants, de précurseurs et de tensioactifs disponibles pour la synthèse chimique et de matériaux [20-21]. Il est important de mentionner que les régimes d'écoulements sont essentiellement laminaires en microfluidique « classique » en phase liquide. En effet, les nombres de Reynolds ( $Re = \rho v d / \eta$ , avec  $\rho$  la masse volumique du fluide,  $v$  sa vitesse,  $\eta$  sa viscosité et  $d$  la dimension caractéristique de l'écoulement) sont presque toujours inférieurs à 1. Toutefois, les faibles viscosités des fluides supercritiques couplées à leur densité proche de celle des liquides permettent d'atteindre des nombres de Reynolds plus importants (typiquement dans la plage 1-2000), ce qui correspond à des régimes transitoires, voire turbulents, selon les conditions et les fluides considérés. En particulier, le fait de travailler dans des conditions supercritiques en milieu confiné permet de combiner l'avantage de la réduction de la taille fournie par les microsystèmes aux propriétés uniques des milieux fluides supercritiques (tableau II) [22].

Tableau II - Intérêts du couplage microfluidique/fluides supercritiques.

Microfluidique	Fluides supercritiques
Caractérisation <i>in situ</i>	Milieux aux propriétés modulables
Criblage des conditions opératoires	Cinétiques rapides et modulables
Contrôle de la réactivité dans l'espace et dans le temps	Milieu réactionnel « propre »
Contrôle de l'hydrodynamique et de la thermique	Maîtrise de la réactivité chimique
	Sursaturations élevées
	Faible tension de surface

La microfluidique supercritique permet donc à la fois de répondre aux limitations des procédés supercritiques macroscopiques et de la microfluidique classique. Il existe ainsi plusieurs motivations pour développer l'élaboration de nanocristaux avancés dans des dispositifs microfluidiques supercritiques : i) une meilleure compréhension des processus mis en œuvre par le développement de caractérisations *in situ* (visualisation de l'hydrodynamique [23] ou utilisation de techniques spectroscopiques [24]), et ii) l'exploitation des avantages de la microfluidique pour l'élaboration de nouveaux matériaux (contrôle de l'hydrodynamique, amélioration des transferts de masse et de chaleur, reproductibilité, criblage rapide, contrôle des paramètres et faible consommation de réactifs lors de l'optimisation).

Le principal défi pour la mise en œuvre des milieux fluides supercritiques dans des systèmes microfluidiques a été de concevoir des microréacteurs transparents capables de travailler dans des conditions compatibles avec l'utilisation des milieux fluides supercritiques. Ces microsystèmes ont évolué depuis les simples capillaires en silice fondue utilisés en chromatographie jusqu'à des systèmes plus complexes intégrant des techniques de contrôle et de caractérisation *in situ* [20, 25].

Les microsystèmes capillaires offrent une approche simple et bon marché pour les expériences en flux continu à haute pression avec un bon contrôle des paramètres opératoires (temps de séjour, etc.) (figure 6a) [26]. Bien que relativement simples à mettre en œuvre, les systèmes microfluidiques capillaires manquent souvent de souplesse dans leur conception et sont extrêmement limités quant à l'intégration de techniques de caractérisation *in situ*.

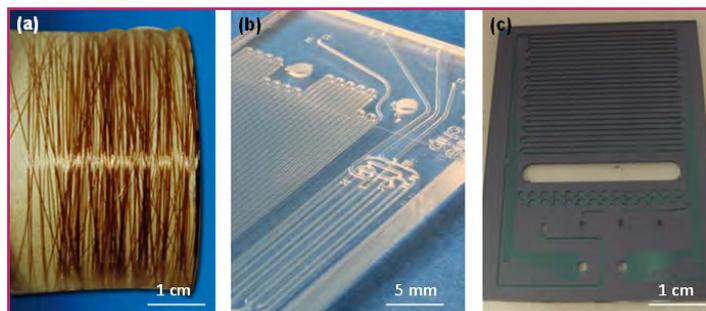


Figure 6 - (a) Microréacteurs capillaires en silice fondue ; (b) microréacteur sur puce fabriqué en verre et (c) en silicium/Pyrex.

Les microsystèmes sur puce permettent de répondre à ces limitations grâce à leur grande flexibilité de « design » en deux ou trois dimensions. Les systèmes microfluidiques couramment utilisés sont fabriqués à partir de polymères, comme le polydiméthylsiloxane (PDMS), et ne peuvent donc pas être employés pour mettre en œuvre les milieux fluides supercritiques, compte tenu de leur faible résistance en température et en pression. Ainsi, plusieurs stratégies ont été développées pour accéder à des conditions de travail compatibles avec la mise en œuvre des milieux fluides supercritiques, en utilisant des matériaux de fabrication plus robustes (métaux, verre, silicium).

Les microréacteurs verre/verre (figure 6b) [27] permettent un accès optique facile pour l'utilisation d'un large éventail de techniques de caractérisation *in situ*. Ils sont généralement fabriqués par gravure chimique ou sablage [28]

et peuvent supporter des pressions importantes [29]. Toutefois, la faible conductivité thermique du verre limite les applications exigeant de bons transferts thermiques et leur utilisation pour la mise en œuvre des milieux fluides supercritiques se limite actuellement aux applications avec le CO<sub>2</sub> supercritique (31 °C < T < 100 °C).

Les microréacteurs fabriqués à partir de silicium et de Pyrex [19] (figure 6c) possèdent de bonnes caractéristiques thermiques, chimiques et mécaniques, tout en conservant l'accès optique par le côté en Pyrex. Ces microsystèmes présentent un bon compromis entre les microréacteurs métalliques ou en verre et sont donc principalement utilisés dans nos activités de synthèse de nanomatériaux en microfluidique supercritique.

Nos microréacteurs sont reliés à leur environnement extérieur (pompes, systèmes fluidiques, etc.) avec des pièces de compression développées au laboratoire permettant l'injection de fluides à haute pression. Comme mentionné précédemment, ces microréacteurs peuvent ensuite être équipés de techniques de caractérisation *in situ* (caméra rapide, spectromètre UV-visible ou microscope Raman confocal). Il est important de souligner que ce type de dispositif constitue une véritable rupture technologique dans l'étude de la mise en œuvre des milieux fluides supercritiques.

La première démonstration des avantages de la microfluidique supercritique a été réalisée par nos collègues du MIT dans une étude sur la synthèse de « quantum dots » de CdSe dans un microréacteur HP/HT. Cette étude a permis de comparer la synthèse microfluidique en phase liquide avec la synthèse en milieux fluides supercritiques. L'approche microfluidique supercritique a permis de produire des nanocristaux ayant une distribution en taille plus resserrée (écart-type  $\sigma < 5\%$ ) que celle obtenue en phase liquide dans les mêmes conditions ( $\sigma \sim 10\%$ ) [12]. Ceci est principalement attribué à la réduction de la distribution des temps de séjour résultant des propriétés des fluides supercritiques (grande diffusivité et faible viscosité). De la même manière, une synthèse « multi-étapes » (mélange, germination-croissance dans trois microréacteurs distincts) a pu être appliquée avec succès à la synthèse de « quantum dots » de InP [30].

Nous avons développé à l'ICMCB une autre approche originale en microfluidique supercritique qui consiste, par un contrôle de l'hydrodynamique, à séparer les processus de germination-croissance des processus de fonctionnalisation des nanostructures. Nous nous sommes notamment intéressés à la synthèse de nanocristaux hybrides organiques/inorganiques à l'aide d'un microréacteur à flux coaxiaux (interne et externe, figure 7a). Cette approche a dans un premier temps été appliquée à la synthèse de nanocristaux de ZnO (~ 4 nm) [31]. La solution de précurseur est injectée dans un capillaire de silice interne, tandis qu'une seconde solution contenant les ligands est injectée par le capillaire extérieur. Une micrographie typique de microscopie électronique à transmission des nanocristaux de ZnO fonctionnalisés avec de la trioctylphosphine est présentée sur la figure 7b. Le spectre de photoluminescence de ces nanocristaux est caractéristique d'une luminescence de type excitonique (figure 7b, collaboration T. Cardinal, V. Jubéra et A. Garcia, ICMCB). Cette approche permet donc de coupler les avantages des méthodes en phase liquide à basse température (permettant d'obtenir des nanocristaux de ZnO de taille et de forme bien contrôlées) avec les avantages de méthodes en phase gazeuse (permettant d'obtenir une photoluminescence essentiellement de type excitonique, du fait de la très bonne cristallinité et stœchiométrie des matériaux

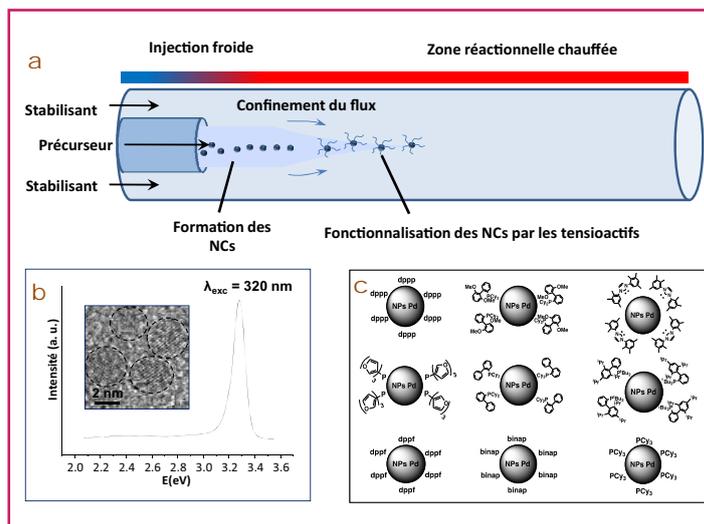


Figure 7 - a) Schéma de principe du réacteur microfluidique à flux coaxiaux ; b) spectre de photoluminescence et micrographie MET des nanocristaux (NCs) de ZnO (~ 4 nm), et c) librairie de nanoparticules (NPs) de palladium aux propriétés de surface contrôlées.

synthétisés). Nous attribuons aujourd'hui ce résultat à la séparation des étapes de germination-croissance et de fonctionnalisation qui permet : i) de tirer profit de la germination-croissance en milieux fluides supercritiques, et ii) d'éviter toute interaction entre la nanostructure et le stabilisant au cours de la croissance.

Dans un second temps, en utilisant toujours la même approche de microflux coaxiaux, nous avons élaboré des nanoparticules de palladium aux propriétés stéréoélectroniques de surface contrôlées pour des réactions catalytiques de couplage (collaboration M. Vaultier et M. Pucheault, Institut des Sciences Moléculaires, Pessac) [32]. Les nanoparticules ont été préparées à partir de la réduction – dans le flux central – d'un précurseur de palladium par l'hydrogène. Suite à la formation des nanoparticules de Pd « nues » dans le flux interne, la fonctionnalisation a lieu dans un second temps avec les différents tensioactifs considérés provenant du flux externe. Cette méthode a permis d'élaborer une librairie de nanocatalyseurs aux propriétés de surface contrôlées.

L'approche « microfluidique supercritique » offre ainsi de nombreuses possibilités pour la synthèse de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques, tout en permettant une meilleure compréhension des processus mis en jeu.

## Conclusion

La méthode d'élaboration de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques fête cette année son vingtième anniversaire, lui conférant ainsi un certain niveau de maturité, en particulier par le lancement en novembre 2010 de la première installation industrielle de production de nanopoudres par cette approche en Corée du Sud.

Nous avons proposé dans cet article de mettre en lumière des travaux de recherche récents et originaux menés à l'ICMCB, en l'occurrence l'étude de la réactivité chimique et la germination-croissance dans les milieux eau/alcools supercritiques ainsi que la séparation des étapes de germination-croissance et de fonctionnalisation de nanostructures en microfluidique supercritique, nouvel outil offrant une véritable rupture technologique dans la mise en œuvre des milieux fluides supercritiques.

Afin d'accompagner le développement de cette technologie, nous devons faire face à trois principaux challenges : i) améliorer la compréhension des processus mis en jeu, ii) élaborer de façon contrôlée des matériaux combinant un nombre croissant de fonctionnalités, et iii) travailler au changement d'échelle. De plus, nous souhaitons poursuivre, au travers du recyclage, une nouvelle voie d'élaboration de matériaux, et ceci sur la base des résultats obtenus sur le recyclage des fibres de carbone de matériaux composites.

Les auteurs souhaitent remercier les directeurs successifs de l'ICMCB pour leur soutien au développement de cette activité de recherche, à savoir le professeur Jean Etourneau, le docteur Claude Delmas et, aujourd'hui, le docteur Mario Maglione. Un grand merci au professeur François Cansell qui a initié ces recherches à l'ICMCB et qui leur a témoigné sa confiance. Ils remercient également les autres collègues permanents du groupe « Fluides supercritiques » de l'ICMCB, Yves Garrabos et Carole Lecoutre, et l'ensemble des étudiants qui ont contribué à ces avancées scientifiques, ainsi que leurs collaborateurs académiques et industriels.

## Références

- Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reveron H., Garrabos Y., Cansell F., Review of supercritical fluids in inorganic materials science, *J. Supercrit. Fluids*, **2006**, *38*, p. 242.
- Cansell F., Aymonier C., Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids, *J. Supercrit. Fluids*, **2009**, *47*, p. 508.
- Adschiari T., Lee Y.W., Goto M., Takami S., Green materials synthesis with supercritical water, *Green Chem.*, **2011**, *13*, p. 1380.
- Marre S., Aymonier C., Nanostructured materials synthesis in supercritical fluids for catalysis applications, *Nanomaterials in Catalysis*, K. Philippot, P. Serp (eds), Wiley-VCH, **2013**.
- Adschiari T., Kanazawa K., Arai K., Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, *75*(4), p. 1019; Adschiari T., Kanazawa K., Arai K., Rapid and continuous hydrothermal synthesis of boehmite particles in subcritical and supercritical water, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, *75*(9), p. 2615.
- Pessey V., Garriga R., Weill F., Chevalier B., Etourneau J., Cansell F., Control of particle growth by chemical transformation in supercritical CO<sub>2</sub>/ethanol mixtures, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, p. 958; Erriguible A., Marias F., Cansell F., Aymonier C., Monodisperse model to predict the growth of inorganic nanostructured particles in supercritical fluids through a coalescence and aggregation mechanism, *J. Supercrit. Fluids*, **2009**, *48*, p. 79.
- Kim J., Park Y.S., Veriansyah B., Kim J.D., Lee Y.W., Continuous synthesis of surface-modified metal oxide nanoparticles using supercritical methanol for highly stabilized nanofluids, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, p. 6301.
- Bocquet J.F., Chhor K., Pommier C., Barium titanate powders synthesis from solvothermal reaction and supercritical treatment, *Mater. Chem. Phys.*, **1999**, *57*, p. 273.
- Slostowski C., Marre S., Babot O., Toupance T., Aymonier C., Near- and supercritical alcohols as solvents and surface modifiers for the continuous synthesis of cerium oxide nanoparticles, *Langmuir*, doi 10.1021/la303265t, sous presse.
- Reveron H., Aymonier C., Loppinet-Serani A., Elissalde C., Maglione M., Cansell F., Single-step synthesis of well-crystallized and pure barium titanate nanoparticles in supercritical fluids, *Nanotechnology*, **2005**, *16*, p. 1137; Reveron H., Elissalde C., Aymonier C., Bidault O., Maglione M., Cansell F., Supercritical fluid route for synthesizing crystalline barium strontium titanate nanoparticles, *J. Nanosc. Nanotech.*, **2005**, *5*, p. 1741; Reveron H., Elissalde C., Aymonier C., Bousquet C., Maglione M., Cansell F., Continuous supercritical synthesis and dielectric behaviour of the whole BST solid solution, *Nanotechnology*, **2006**, *17*, p. 3527; Bousquet C., Elissalde C., Aymonier C., Maglione M., Cansell F., Heintz J.M., Tunability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallinity using supercritical fluid media: effect on sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2008**, *28*, p. 223.
- Cansell F., Chevalier B., Demourgues A., Etourneau J., Christophe E., Pessey V., Petit S., Tressaud A., Weill F., Supercritical fluid processing: a new route for materials synthesis, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, p. 67; Desmoullins-Krawiec S., Aymonier C., Loppinet-Serani A., Weill F., Gorsse S., Etourneau J., Cansell F., Synthesis of nanostructured materials in supercritical ammonia: nitrides, metals and oxides, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*(1), p. 228.
- Marre S., Park J., Rempel J., Guan J., Bawendi M.G., Jensen K.F., Supercritical continuous-microflow synthesis of narrow size distribution quantum dots, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, p. 4830.
- Mesguich D., *Élaboration de matériaux nanostructurés pour piles à combustible SOFC : application à Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> et Ce<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>*, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, **2010**.
- Théodet M., *Synthesis using supercritical fluids of catalytic nanostructured materials with very high specific surface area for deep HDS*, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, **2010**; Aymonier C., Théodet M., Sanchez C., Corma A., Bulk catalyst precursors and method for obtaining such bulk catalyst precursors, Brevet WO2012/059523A1, **2012**.
- Majimel M., Marre S., Garrido E., Aymonier C., Supercritical fluid chemical deposition as an alternative process to CVD for the surface modification of materials, *Chem. Vap. Deposition*, **2011**, *17*, p. 342.
- DeMello A.J., Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems, *Nature*, **2006**, *422*, p. 394.
- Hartman R.L., Jensen K.F., Microchemical systems for continuous-flow synthesis, *Lab on a Chip*, **2009**, *9*, p. 2495.
- Marre S., Jensen K.F., Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, p. 1183.
- Marre S., Adamo A., Basak S., Aymonier C., Jensen K.F., Design packaging of microreactors for high pressure and high temperature applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*, p. 11310.
- Marre S., Baek J., Park J., Bawendi M.G., Jensen K.F., High-pressure/high-temperature microreactors for nanostructure synthesis, *JALA*, **2009**, *14*, p. 367.
- Benito-Lopez F., Tiggelaar R.M., Salbut K., Huskens J., Egberink R.J.M., Reinhoudt D.N., Gardeniens H., Verboom W., Substantial rate enhancements of the esterification reaction of phthalic anhydride with methanol at high pressure and using supercritical CO<sub>2</sub> as a co-solvent in a glass microreactor, *Lab on a Chip*, **2007**, *7*, p. 1345.
- Marre S., Roig Y., Aymonier C., Supercritical microfluidics: Opportunities in flow-through chemistry and materials science, *J. Supercrit. Fluids*, **2012**, *66*, p. 251.
- Marre S., Aymonier C., Subra P., Mignard E., Dripping to Jetting transition observed from supercritical fluid in liquid micro coflows, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *95*, p. 134105.
- Liu N., Aymonier C., Lecoutre C., Garrabos Y., Marre S., Microfluidic approach for studying CO<sub>2</sub> solubility in water and brine, *Chem. Phys. Lett.*, **2012**, *551*, p. 139.
- Krishnadasan S., Brown R.J.C., Demello A.J., Demello J.C., Intelligent routes to the controlled synthesis of nanoparticles, *Lab on a Chip*, **2007**, *7*, p. 1434.
- Nakamura H., Yamaguchi Y., Miyazaki M., Maeda H., Uehara M., Mulvaney P., Preparation of CdSe nanocrystals in a micro-flow-reactor, *Chem. Commun.*, **2002**, *23*, p. 2844.
- Dietrich T.R., Freitag A., Scholz R., Production and characteristics of microreactors made from glass, *Chem. Eng. Technol.*, **2005**, *28*, p. 1.
- Zhu J.J., Cheng J., Ang S.S., Wang H., Microfabrication of microfluidic channels on soda-lime glass, *Prog. Mach. Tech. Proceedings*, **2006**, p. 389.
- Tiggelaar R.M., Benito-Lopez F., Hermes D.C., Rathgen H., Egberink R.J.M., Mugele F.G., Reinhoudt D.N., van den Berg A., Verboom W., Gardeniens H., Fabrication, mechanical testing and application of high-pressure glass microreactor chips, *Chem. Eng. J.*, **2007**, *131*, p. 163.
- Baek J., Allen P.M., Bawendi M.G., Jensen K.F., Investigation of indium phosphide nanocrystal synthesis using a high-temperature and high-pressure continuous flow microreactor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 627.
- Roig Y., Marre S., Cardinal T., Aymonier C., Supercritical microfluidics synthesis of exciton luminescent ZnO nanocrystals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 12071.
- Gendrineau T., Marre S., Vautier M., Pucheault M., Aymonier C., Microfluidic synthesis of palladium nanocrystals assisted by supercritical CO<sub>2</sub>: tailored surface properties towards applications in boron chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 8525.



C. Aymonier



S. Marre



A. Loppinet-Serani

**Cyril Aymonier** (auteur correspondant) et **Samuel Marre** sont chargés de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS)\*.

**Cyril Aymonier a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2011.** **Anne Loppinet-Serani** est maître de conférences à l'Université Bordeaux 1.

\* ICMCB-CNRS, 87 avenue du Dr A. Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex. Courriel : aymonier@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

# Réactifs de Wittig à base de silicium

David Gau, Antoine Baceiredo et Tsuyoshi Kato

## Résumé

Les ylures de phosphonium, plus communément connus comme réactifs de Wittig, sont des réactifs de choix pour transformer des composés carbonyles en oléfines de façon stéréosélective. Au contraire, la chimie des homologues siliciés, les ylures de phosphonium, a été très peu développée, et le premier sila-ylure de phosphonium stable et isolable a été synthétisé récemment. Cet article présente la réactivité originale de ces molécules (ylures de phosphonium/silylénoides) ainsi que leurs applications comme outils de synthèse pour la préparation de molécules originales.

## Mos-clés

**Silicium, chimie de coordination, ylure, silylène, phosphine.**

## Abstract

### Silicon-based Wittig reagents

Phosphorus ylides are well known as synthetically important Wittig reagents and their chemistry influences virtually every sphere of modern organic synthesis. In marked contrast, the chemistry of the corresponding silicon homologues, phosphonium sila-ylide, has not been developed, and the first stable and isolable phosphonium sila-ylide has been recently synthesized. This article presents the synthesis of various stable phosphonium sila-ylides, their reactivity as silylenoid and their applications as synthetic tools for synthesizing several unique molecules.

## Keywords

**Silicon, coordination chemistry, ylide, silylene, phosphine.**

Les silylènes sont des espèces neutres divalentes du silicium possédant six électrons de valence et qui, à ce titre, ne respectent pas la règle de l'octet [1]. Dans l'état singulet, on a donc une paire libre dans une orbitale de type  $\sigma$  et une orbitale vacante de type  $p$  sur le silicium (figure 1). En général, ce sont des intermédiaires réactionnels qui n'ont pu être observés qu'en phase gazeuse par UV ou infrarouge, ou bien piégés dans des matrices d'hydrocarbures maintenues à 77 K, ce qui leur a valu d'être longtemps considérés

comme des curiosités de laboratoire. Néanmoins, ces espèces divalentes du silicium ont montré un fort potentiel synthétique pour la préparation de composés hybrides (organique-inorganique), de polymères, ou pour la fonctionnalisation de structures moléculaires.

Afin d'approfondir leur étude et de pouvoir les manipuler plus facilement, de nombreuses études ont été consacrées récemment à la préparation de silylènes stables et isolables [2]. Le premier silylène stable a été isolé en 1994 grâce à une structure de type *N*-hétérocyclique dont les groupements amino stabilisent par  $\pi$ -donation le déficit électronique du centre silicié [3]. Cinq ans plus tard, c'est grâce à un encombrement stérique important que l'équipe de Kira parvient à stabiliser cinétiquement ces espèces réactives [4]. À ce jour, seuls ces deux modèles

Figure 1 - Les silylènes.

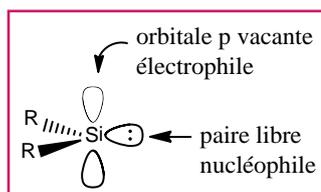


Figure 2 - Les deux modèles de silylènes stables connus à ce jour.

point un moyen efficace de stabilisation permettant d'étendre la diversité structurale tout en conservant leur réactivité spécifique.

La complexation des silylènes par des ligands donneurs d'électrons s'est révélée être un moyen efficace de stabilisation. Ainsi, Karsch a isolé un silylène complexé par deux ligands L de type phosphine [5] (figure 3a).

Récemment, il a été montré qu'un seul ligand L était suffisant pour stabiliser des silylènes, tout en conservant leur réactivité spécifique [6] (figure 3b). Grâce à cette stratégie, des silylènes comme les dihalogénosilylènes [7] (figure 3c), dont les demi-vies sont de l'ordre de la milliseconde à l'état libre, ont pu être isolés sous forme de complexes avec un

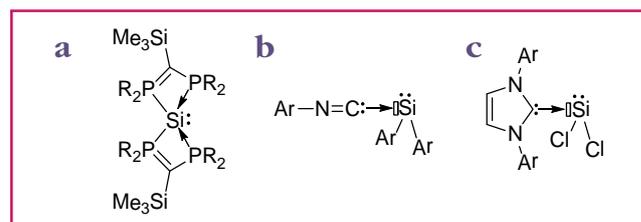


Figure 3 - Exemple de complexation des silylènes pouvant être utilisés comme source de silylènes libres.

ligand de type carbène *N*-hétérocyclique (NHC) [8]. Ces complexes, stables et facilement manipulables à température ambiante, peuvent être utilisés comme sources de silylènes libres.

Paradoxalement, les ligands phosphines, couramment utilisés en chimie organométallique, ne sont que très rarement employés en chimie du silicium. À titre d'exemple, les complexes silylène-phosphine ou sila-ylures de phosphonium ne sont connus que comme intermédiaires réactionnels à très courte durée de vie [9], contrairement à leurs analogues carbonés, les réactifs de Wittig (figure 4). L'objectif de nos travaux s'est donc focalisé sur la synthèse de sila-ylures de phosphonium stables afin d'exploiter leur potentiel synthétique.

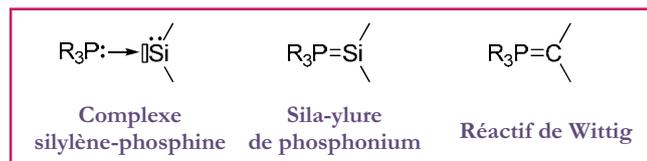
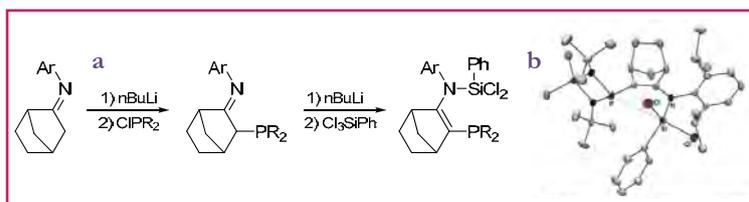


Figure 4.

## Synthèse des sila-ylures de phosphonium

L'instabilité de ces sila-ylures est principalement liée à la faible énergie de dissociation en silylène et phosphine dont la valeur calculée est de l'ordre de 100,3 kJ/mol, ce qui est pratiquement trois fois moins que celle des ylures de phosphonium (réactifs de Wittig) : 282,1 kJ/mol [10]. Pour résoudre cette problématique, nous avons envisagé de connecter les deux fragments silylène et phosphine par un espaceur structuralement rigide.

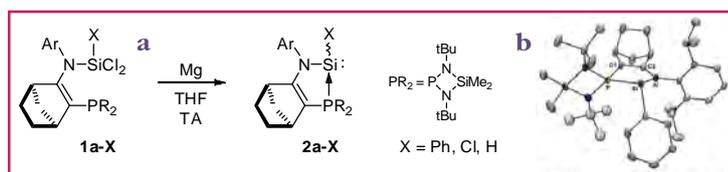
Dans ce contexte, nous avons choisi comme précurseurs des phosphino(dichloro)silanes tels que **1-Ph** dont les fragments phosphorés et siliciés sont connectés par une fonction énamine présentant une structure rigide et plane (figure 5).

Figure 5 - Synthèse (a) et structure moléculaire (b) du phosphino(dichloro)silane **1-Ph**.

Longueurs de liaison (Å) et angles ( $^\circ$ ) : P-Si : 3,493 ; Si-N1 : 1,740 ; N1-C1 : 1,449 ; C1-C2 : 1,344 ; P-C2 : 1,863 ; P-C2-C1 : 129,68 ; C2-C1-N1 : 131,43 ; C1-N1-Si : 125,54 ; P-Si-Cl1 : 177,7.

La réduction des phosphino(dichloro)silanes **1a-X** par le magnésium en poudre en quantité stœchiométrique conduit, après une nuit de réaction à température ambiante, aux sila-ylures de phosphonium désirés **2a-X** de façon sélective (figure 6a). Ces produits sont stables dans des conditions inertes et peuvent être isolés aisément par cristallisation dans le pentane à  $-30^\circ\text{C}$  [11].

La RMN  $^{31}\text{P}$  montre un signal à champ fort (73,5 ppm) par rapport au précurseur dichloré **1a-Ph** (112,6 ppm). La présence de satellites indique un couplage entre le silicium et le phosphore (3 %,  $J_{\text{PSi}} = 181,3\text{ Hz}$ ), ce qui est confirmé par un doublet en RMN  $^{29}\text{Si}$  à  $-7,2\text{ ppm}$ . Cette grande constante de couplage est en accord avec une interaction directe P-Si. La

Figure 6 - (a) Synthèse des sila-ylures de phosphonium **2a-X** ; (b) Structure moléculaire du sila-ylure **2a-Ph**.

Longueurs de liaison (Å) et angles ( $^\circ$ ) : P-Si : 2,319 ; Si-N : 1,846 ; P-C1 : 1,729 ; N-C2 : 1,348 ; C1-C2 : 1,389 ; C2-P-Si : 91,15 ; C1-C2-P : 116,00 ; N-C1-C2 : 124,10 ; C1-N-Si : 112,79 ; N-Si-P : 189,02.

structure de **2a-Ph**, déterminée par diffraction des rayons X à l'état solide, montre un fragment phosphoré tétracoordiné et un fragment silicié tricoordiné avec une distance Si-P de 2,32 Å, ce qui confirme sans ambiguïté la formation de la fonction sila-ylure de phosphonium (figure 6b). Cette liaison est plus longue qu'une double liaison (2,05-2,09 Å) [12], mais comparable à une simple liaison (2,29-2,31 Å) [13]. De plus, le centre silicié tricoordiné est fortement pyramidalisé ( $\Sigma\text{Si}_\alpha = 297,8^\circ$ ). Ces résultats indiquent une faible interaction- $\pi$  entre le phosphore et le silicium, ce qui est très différent des ylures carbonés classiques.

L'utilisation d'une phosphine présentant un encombrement stérique moins important conduit à la formation d'un mélange de deux diastéréoisomères (**2b-Ph** et **2b'-Ph**) dans des proportions de 85/15, ceci étant la conséquence de la chiralité du fragment norbornène et du centre silicié fortement pyramidalisé [11] (figure 7).

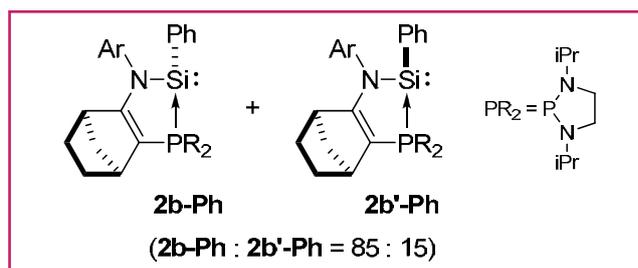
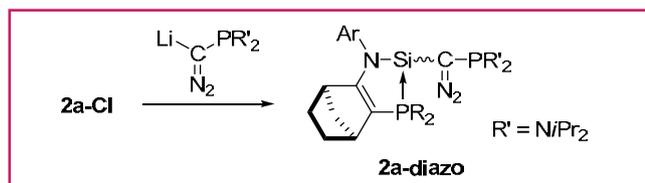


Figure 7.

Cette voie de synthèse simple, avec les greffages successifs des fragments phosphorés et siliciés sur l'imine cyclique, permet des variations structurales importantes ( $X = \text{Cl}, \text{H}$ ). Ainsi, à partir du dérivé trichloré, la réduction par le magnésium conduit sélectivement à la formation du sila-ylure **2a-Cl** avec une fonction Si(II)-Cl [14]. La même méthodologie nous a également permis de synthétiser le premier silylène stable avec une fonction Si(II)-H **2a-H** (figure 6a) [15]. Ce dernier présente une stabilité thermique remarquable puisqu'il peut être chauffé au reflux du toluène pendant plusieurs heures sans aucune décomposition notable. Cet hydrogéné-silylène a été isolé sous la forme de deux diastéréoisomères comme indiqué par la présence de deux doublets à champ fort en RMN  $^{29}\text{Si}$  ( $-44,8\text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{SiP}} = 143,2\text{ Hz}$  et  $-38\text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{SiP}} = 140,1\text{ Hz}$ ). Le signal correspondant au proton porté par le silicium apparaît en RMN  $^1\text{H}$  sous la forme de deux doublets à 5,99 ppm ( $^2J_{\text{PH}} = 3,3\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{H-Si}}$  de 85,1 Hz) et 5,76 ppm ( $^2J_{\text{PH}} = 2,9\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{H-Si}}$  de 85,7 Hz).

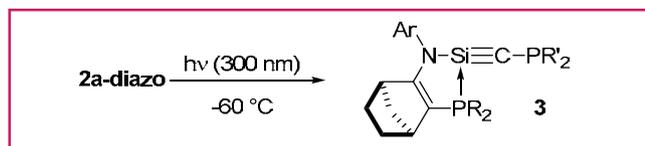
## Synthèse du premier dérivé à triple liaison SiC

Le sila-ylure **2a-Cl** présente un intérêt majeur comme outil de synthèse, le chlore pouvant être facilement substitué. Ainsi, l'addition d'un équivalent de sel de lithium du

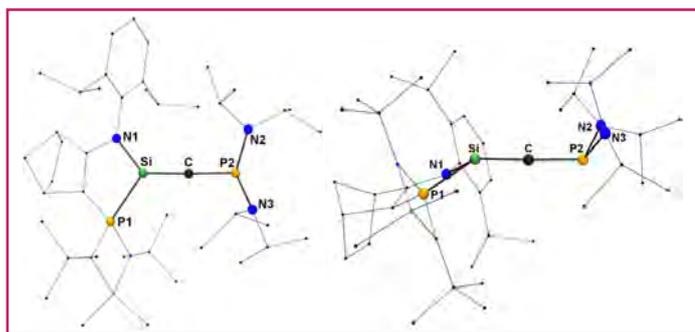
Figure 8 - Exemple de substitution nucléophile avec **2a-Cl**.

phosphino(diazométhane) conduit à la formation du dérivé diazoïque correspondant **2a-diazo** (figure 8) [14].

La photolyse ( $\lambda = 300$  nm) du dérivé diazoïque **2-diazo** dans le THF à  $-60$  °C conduit à la formation du premier silyne **3**, composé à triple liaison  $\text{Si}\equiv\text{C}$ , qui est stabilisé par coordination de la phosphine (figure 9) [14]. La RMN  $^{31}\text{P}$  montre un système AX (46,2 ppm ( $\text{P}^{\text{III}}$ ) et 3,1 ppm ( $\text{P}^{\text{IV}}$ ),  $^3J_{\text{PP}} = 47,3$  Hz). En RMN  $^{29}\text{Si}$ , on observe un doublet de doublets à champ fort ( $-89,4$  ppm,  $^1J_{\text{PSi}} = 155,4$  Hz et  $^2J_{\text{PSi}} = 103$  Hz), en accord avec une structure hypervalente du silicium. Enfin, le signal correspondant au carbone du silyne apparaît à 216 ppm, ce qui est similaire à ceux observés pour les sila-allènes [16] généralement compris entre 214 et 268 ppm.

Figure 9 - Synthèse du silyne **3**.

Ce silyne **3** a pu être isolé sous la forme de cristaux rouge sombre dans  $\text{Et}_2\text{O}$  à  $-60$  °C. La structure déterminée par diffraction des rayons X montre une distance Si-C extrêmement courte de 1,667 Å (figure 10), ce qui est plus faible que celles observées pour les silènes (1,702-1,764 Å) [14] mais en parfait accord avec les prévisions théoriques pour une triple liaison  $\text{Si}\equiv\text{C}$  (1,63-1,67 Å) [17]. On note également une géométrie pratiquement linéaire autour du carbone central (Si-C-P : 178°). De plus, ces résultats sont particulièrement intéressants car ils montrent que la complexation par la phosphine ne perturbe pas trop la triple liaison silicium-carbone.

Figure 10 - Structure moléculaire du silyne **3**.

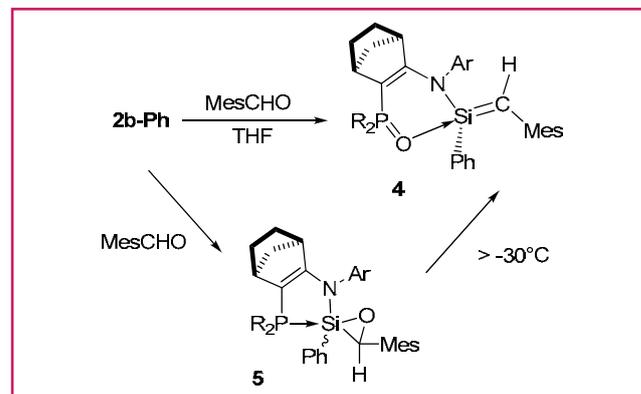
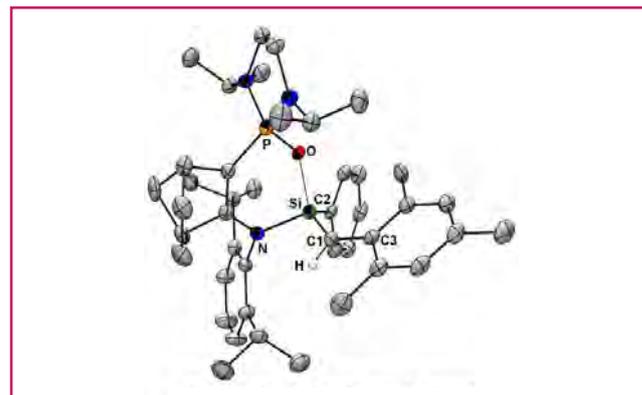
Longueurs de liaison (Å) et angles (°) : Si-C : 1,667 ; C-P2 : 1,682 ; Si-P1 : 2,253 ; N1-Si1 : 1,814 ; Si1-C-P2 : 178,20 ; C-Si-N1 : 128,45 ; C-Si-P1 : 125,54 ; N1-Si-P1 : 91,27.

## Réaction de sila-Wittig

La réaction de Wittig, qui permet la transformation de dérivés carbonyles en oléfines à partir des ylures de phosphore, est l'une des réactions les plus importantes en synthèse organique [18]. Il était donc naturel que nous nous

intéressions à la réactivité des sila-ylures de phosphonium avec les dérivés carbonyles.

Ainsi, le sila-ylure de phosphonium **2b-Ph** réagit immédiatement à température ambiante avec le mésitylaldéhyde pour conduire, via une réaction de type sila-Wittig, au silène **4** (figure 11) [11]. L'analyse structurale par diffraction des rayons X indique une configuration *trans* du silène **4**, et une interaction entre le centre silicié et l'oxyde de phosphine (figure 12). Cette complexation induit une légère elongation de la double liaison  $\text{Si}=\text{C}$  (1,76 Å), ce qui est typique des adduits silène-base de Lewis [19].

Figure 11 - Réaction de sila-Wittig avec **2b-Ph**.Figure 12 - Structure moléculaire du silène **4**.

Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) : P-O : 1,549 ; Si-O : 1,729 ; Si-C1 : 1,755 ; Si-N : 1,798 ; O-Si-C1 : 115,86 ; O-Si-N : 99,06 ; C1-Si-N : 105,87 ; N-Si-C2 : 107,09 ; P1-O1-Si1 : 127,14.

Le suivi de la réaction par RMN à basse température ( $-80$  °C) démontre la formation d'un intermédiaire de type sila-oxirane **5**, au lieu d'un sila-oxaphosphétane, intermédiaire bien connu pour la réaction de Wittig classique [20]. Le sila-oxirane **5** est obtenu sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères dont le rapport est identique à celui du produit de départ **2b-Ph** (85/15), impliquant une cycloaddition [2+1] diastéréosélective. En effet, en RMN  $^{29}\text{Si}$ , on observe deux doublets à champ très fort :  $-123$  ppm ( $J_{\text{PSi}} = 87,7$  Hz) et  $-120$  ppm ( $J_{\text{PSi}} = 71,3$  Hz), en accord avec un centre silicié hypervalent et une interaction directe P-Si. Cet intermédiaire réactionnel se transforme en silène **4** au-dessus de  $-30$  °C.

L'un des diastéréoisomères de **5** a pu être cristallisé à  $-60$  °C et caractérisé par diffraction des rayons X (figure 13). Sur cette structure, on peut noter la longueur relativement courte de la liaison P-Si pour la liaison apicale (2,491 Å).

Afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel, des calculs ont été effectués sur le profil énergétique de la réaction

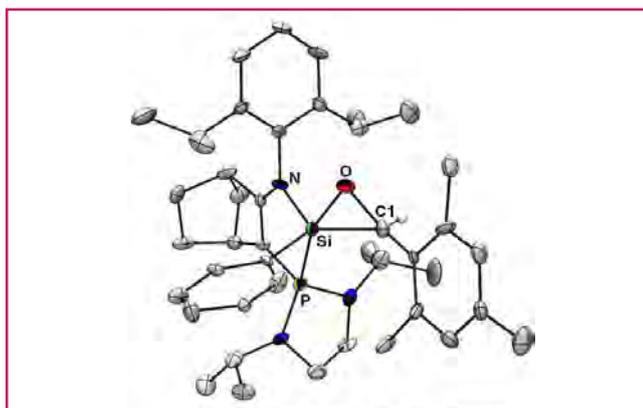


Figure 13 - Structure moléculaire du sila-oxirane **5**.  
Longueurs de liaison (Å) et angles (°) : Si-O : 1,687 ; Si-C1 : 1,850 ; O-C1 : 1,512 ; Si-P : 2,4905 ; Si-N : 1,816 ; O-Si-C1 : 50,37 ; O-C1-Si : 59,22 ; Si-O-C1 : 70,42 ; P-Si-O : 153,25.

entre un modèle simplifié de sila-ylure et le formaldéhyde (figure 14). Ces calculs confirment que le chemin réactionnel le plus favorable implique une première cyclo-addition [2+1] entre l'ylure et l'aldéhyde. L'absence de barrière réactionnelle pour cette cycloaddition est en accord avec les résultats expérimentaux, l'aldéhyde réagissant dès - 80 °C. De plus, cette réactivité démontre que les sila-ylures de phosphonium conservent un caractère important de silylénoides.

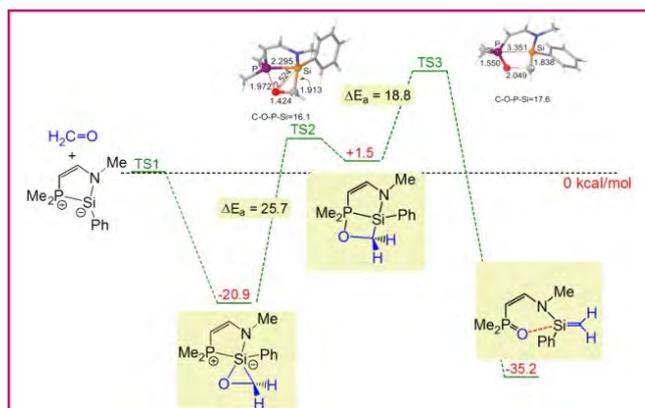


Figure 14 - Profil énergétique de la réaction de sila-Wittig (méthodes de calcul théorique B3LYP/6-31+G\*+DZPVE).

## Synthèse de phosphines *P*-chirales

Le caractère silylénoidé de ces sila-ylures de phosphonium a été exploité par réaction avec des dérivés acétyléniques [21]. En effet, **2b-Ph** réagit avec les alcynes (riches ou pauvres) *via* une cycloaddition [2+1] conduisant aux sila-cyclopropènes (silirènes) correspondants (figure 15). Ces silirènes, présentant un centre silicié pentacoordiné, sont stables à basse température et ont pu être caractérisés par

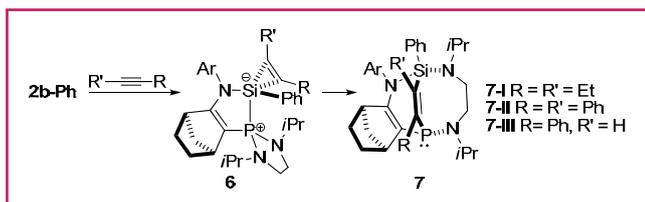


Figure 15 - Synthèse de phosphines *P*-chirales **7**.

RMN et par des études structurales par diffraction des rayons X. De plus, il est important de noter que même en partant d'un mélange de diastéréoisomères pour **2b-Ph**, un seul isomère est observé pour **6**, impliquant sans doute un dédoublement cinétique dynamique lors de sa formation.

À température ambiante, les silirènes **6** se réarrangent pour former de façon diastéréosélective des phosphines tricycliques *P*-chirales **7** [21]. Le mécanisme de formation de ces phosphines est probablement similaire à celui déjà décrit par Tamao [22]. Dans un premier temps, il y aurait extension du cycle silirène par migration 1,2 conduisant à un sila-phosphétane intermédiaire. Celui-ci évoluerait ensuite par une réaction de type « ligand coupling » (réaction de couplage par élimination réductrice) [23] entre le silicium et un des groupements sur l'atome de phosphore pentacoordiné pour former la phosphine *P*-chirale (figure 16).

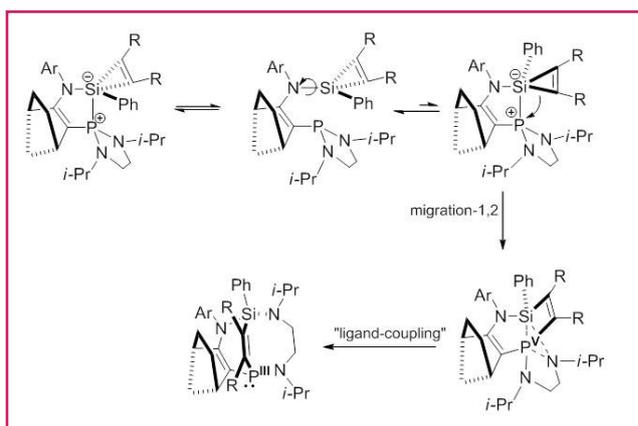


Figure 16 - Mécanisme proposé pour la formation des phosphines *P*-chirales **7**.

Les phosphines tricycliques *P*-chirales **7** étant configurationnellement stables, il était intéressant d'évaluer leurs propriétés électroniques en tant que ligands. Pour cela, les complexes Ir(I) dicarbonyle **7-I** ont été préparés et analysés par infrarouge. Les fréquences d'élongation moyennes des CO (2 018 cm<sup>-1</sup>) sont similaires à celles obtenues avec un ligand de type diaminocarbène NHC (2 021-2 030 cm<sup>-1</sup>) [24] et bien inférieures à celles des complexes avec des phosphines classiques (2 028-2 043 cm<sup>-1</sup>) [25]. Les phosphines tricycliques *P*-chirales **7** présentent donc un fort pouvoir  $\sigma$ -donneur, ce qui devrait en faire de bons candidats comme ligands en catalyse organométallique (figure 17).

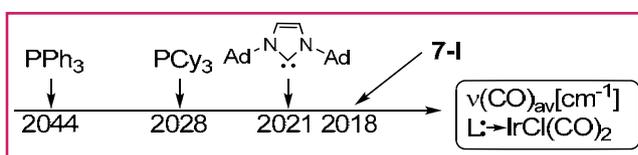


Figure 17 - Comparaison du caractère  $\sigma$ -donneur de la phosphine **7** avec d'autres ligands *L* dans des complexes [*L* :  $\rightarrow$  IrCl(CO)<sub>2</sub>].

## Réactions avec les oléfines

Formellement, la réactivité des sila-ylures de phosphonium **2** avec les aldéhydes et les alcynes met en jeu un comportement  $\alpha,\beta$ -ambiphile au même titre que les ylures de phosphonium classiques, même si le mécanisme est totalement différent, avec une première étape impliquant une cycloaddition [2+1] typique des silylènes [11, 20-21]. En fait, la réactivité  $\alpha,\beta$ -ambiphile/ $\alpha,\alpha$ -ambiphile des sila-ylures **2**

est fortement dépendante des réactifs et des conditions réactionnelles. Par exemple, la réaction avec le 2,3-diméthylbutadiène conduit au sila-cyclopentène **8** thermiquement stable *via* une cycloaddition [4+1], mettant en jeu uniquement le caractère  $\alpha,\alpha$ -ambiphile de **2** (figure 18) [20].

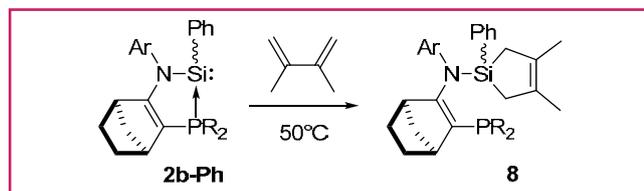


Figure 18 - Réaction de **2b-Ph** avec le 2,3-diméthylbutadiène.

Globalement, il apparaît donc que les sila-ylures de phosphonium **2** conservent un caractère silylénoloïde important, ce qui leur permet de réagir avec un grand nombre de dérivés insaturés, même peu polarisés et peu réactifs. Ainsi, **2-Ph** réagit avec l'éthylène à température ambiante pour donner le silirane pentacoordiné **9** (figure 19) [26]. De façon intéressante, cette réaction est un équilibre qui dépend de la pression d'éthylène appliquée et de la température. La réversibilité de cette réaction dépend également de la nature du fragment phosphino qui stabilise le centre silicié. En effet, si dans le cas des siliranes **9a,b**, avec des substituants amino sur le phosphore, la réaction est totalement réversible, le silirane **9c** (-PPh<sub>2</sub>) est parfaitement stable et aucune réversibilité n'a été observée, même à température élevée (120 °C). La stabilité des différentes espèces mises en jeu est donc étroitement liée à la nature du ligand (plus ou moins nucléophile).

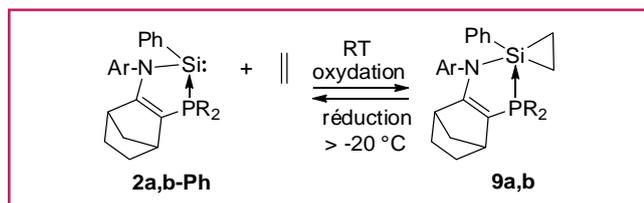


Figure 19 - Réaction de **2-Ph** avec l'éthylène.

Il apparaît donc qu'en jouant sur la nature du ligand (-PR<sub>2</sub>), on devrait pouvoir contrôler la coordination de l'éthylène sur le centre silicié. Cette coordination labile et réversible des oléfines est un phénomène très bien connu pour les métaux de transition, et cela fait partie des étapes clés de la catalyse organométallique. Par contre, c'est beaucoup plus rare en hétérochimie.

Une réactivité similaire a été observée avec l'hydrogénosilylène **2a-H**, qui réagit, réversiblement, avec le vinyltriméthylsilane à température ambiante pour conduire à la formation du silirane **10**. Par contre dans ce cas, un chauffage à 110 °C induit une insertion du fragment éthylénique dans la liaison Si-H pour conduire au deux régioisomères **11** et **12** (50 : 50) [15]. Il est intéressant de noter que cette insertion de l'oléfine permet de reformer un centre silicié divalent, toujours stabilisé par la phosphine (figure 20).

La régiosélectivité de la réaction est étroitement liée à la nature de l'oléfine utilisée. Ainsi avec l'allyltriméthylsilane, l'isomère anti-Markovnikov est très nettement favorisé (98 : 2). Cette sélectivité est en faveur de la migration d'un hydruve vers le centre carboné favorisé par l'effet- $\beta$  du silicium (figure 21).

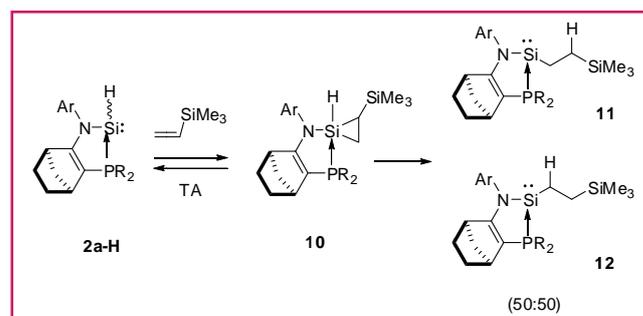


Figure 20 - Réaction de **2a-H** avec le vinyltriméthylsilane.

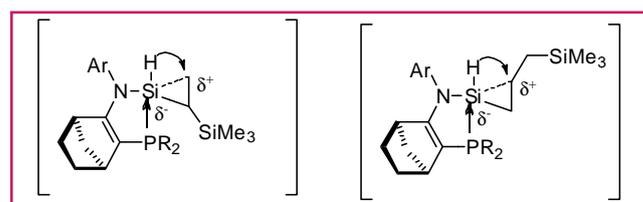


Figure 21 - Mécanisme possible de l'insertion d'une oléfine dans la liaison Si(II)-H.

Cette insertion d'oléfine dans la liaison Si(II)-H est également à rapprocher du comportement des complexes de métaux de transition. En effet, les étapes élémentaires coordination/insertion sont classiques sur un centre métallique (figure 22).

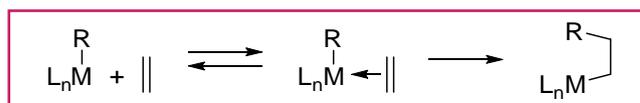


Figure 22 - Insertion migratoire de l'éthylène dans la liaison de M-R (M : métal de transition).

## Perspectives

Dans une chimie que l'on veut de plus en plus respectueuse de l'environnement, la catalyse organométallique tient une place primordiale pour les chimistes de synthèse. Elle permet en effet de diminuer le nombre d'étapes des différents processus de synthèse, mais également de les réaliser dans des conditions plus douces. Cependant, la catalyse organométallique présente des inconvénients importants : la plupart des métaux sont toxiques, surtout sous la forme de sels, et d'autre part les ressources naturelles, et plus particulièrement celles des métaux précieux, sont limitées. Les prévisions donnent un épuisement des réserves d'ici une quinzaine d'années pour l'or et le palladium et une cinquantaine d'années pour le platine [27] (figure 23).

Les ressources en silicium, deuxième élément le plus abondant après l'oxygène, sont quasiment inépuisables. Il est omniprésent au quotidien dans de nombreux domaines d'activité tels que l'électronique, la mécanique, les silicones ; il est même à la base de nombreux processus chimiques du vivant tels que la fixation du calcium ou la synthèse du collagène.

Compte tenu des ressources naturelles pratiquement illimitées de silicium comparées à celles des métaux de transition, il est évident que le développement d'une catalyse basée sur des complexes de basse valence du silicium est une thématique de recherche extrêmement ambitieuse (figure 24). Quelques systèmes catalytiques à base de silicium ou de

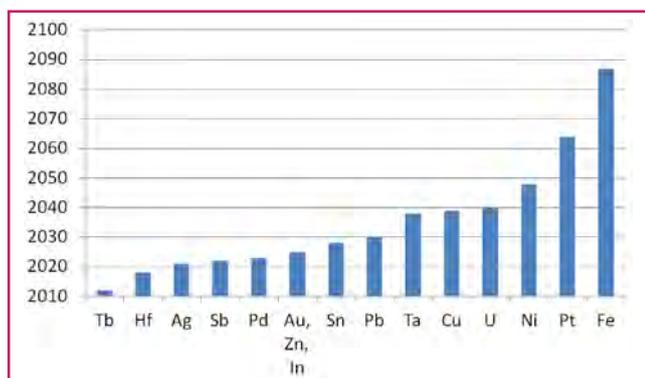


Figure 23 - Dates d'épuisement des richesses exploitables de notre planète au rythme actuel de consommation [27].

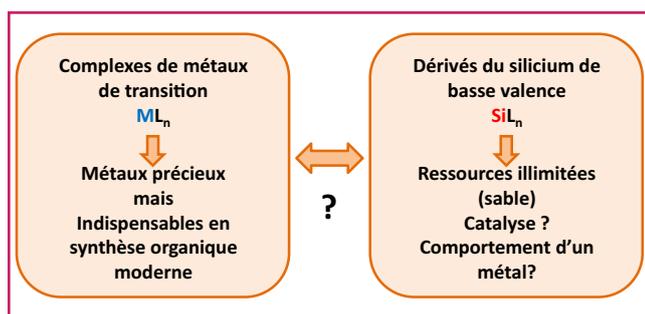


Figure 24.

cation silylium ont déjà donné de bons résultats [28], comme par exemple l'activation de liaisons C-F [29], mais tous ces systèmes catalytiques organosiliciés se basent uniquement sur les propriétés d'acides de Lewis du silicium. Vu la réactivité des nouveaux complexes de silylènes que nous avons récemment décrits, il est envisageable de développer de nouveaux catalyseurs à base de silicium avec un comportement similaire à celui des métaux de transition.

## Références

[1] Tokitoh T., Ando W., Silylenes (and germylenes, stannylenes, plumblylenes), *Reactive Intermediate Chemistry*, R.A. Moss, M.S. Platz, M. Jr. Jones (eds), John Wiley & Sons, **2004**.  
 [2] a) Mizuhata Y., Sasamori T., Tokitoh N., Stable heavier carbene analogues, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, p. 3479 ; b) Haaf M., Schmedake T.A., West R., Stable silylenes, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, p. 704.  
 [3] Denk M., Lennon R., Hayashi R., West R., Belyakov A.V., Synthesis and structure of a stable silylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 2691.  
 [4] Kira M., Ishida S., Iwamoto T., Kabuto C., The first isolable dialkylsilylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 9722.  
 [5] Karsch H.H., Keller U., Gamper S., Müller G., Si[(Me<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], a stable  $\sigma$ -bonded compound containing divalent silicon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, *29*, p. 295.  
 [6] Sen S.S., Khan S., Samuel P.P., Roesky H.W., Chemistry of functionalized silylenes, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, p. 659.  
 [7] a) Ghadwal R.S., Roesky H.R., Merkel S., Henn J., Stalke D., Lewis base stabilized dichlorosilylene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 5683 ; b) Filippou A.C., Chernov O., Schnakenburg G., SiBr<sub>2</sub>(Idipp): a stable N-heterocyclic carbene adduct of dibromosilylene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 5687.  
 [8] Jenkins R.L., Vanderwielen A.J., Ruis S.P., Gird S.R., Ring M.A., Pyrolysis of halodisilanes and the formation and insertion reactions of chlorosilylene and fluorosilylene, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, p. 2968.  
 [9] Gillette G.R., Noren G.H., West R., Lewis base adducts to diorganosilylenes, *Organometallics*, **1989**, *8*, p. 487.  
 [10] Calhorda M.J., Krapp A., Frenking G., A new look at the ylidic bond in phosphorus ylides and related compounds: Energy decomposition analysis combined with a domain-averaged Fermi Hole analysis, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, p. 2859.  
 [11] Gau D., Kato T., Saffon-Merceron N., Cossio F.P., Baceiredo A., Stable phosphonium sila-ylide with reactivity as a sila-Wittig reagent, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 8762.

[12] Fischer R.C., Power P.P.,  $\pi$ -Bonding and the lone pair effect in multiple bonds involving heavier main group elements: Developments in the new millennium, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, p. 3877.  
 [13] Driess M., Barmeyer R., Monsé C., Merz K., E(SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> ions (E=P, As): Persilylated phosphonium and arsonium ions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, p. 2308.  
 [14] Gau D., Kato T., Saffon-Merceron N., Cossio F.P., Baceiredo A., Base-stabilized C-phosphino-Sf-amino silyne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 6585.  
 [15] Rodriguez R., Gau D., Contie Y., Kato T., Saffon-Merceron N., Baceiredo A., Synthesis of a phosphine-stabilized silicon(II) hydride and its addition to olefins: A catalyst-free hydrosilylation reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 11492.  
 [16] Ottosson H., Eklöf A.M., Silenes: connectors between classical alkenes and nonclassical heavy alkenes, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, p. 1287.  
 [17] Karni M., Apeloig Y., Schröder D., Zummack W., Rabazzana R., Schwarz H., HCSiF and HCSiCl: The first detection of molecules with formal C≡Si triple bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, p. 331.  
 [18] Kolodiaznyy O.I., *Phosphorus ylides: Chemistry and application in organic synthesis*, Wiley-VCH, **1999**.  
 [19] a) Wiberg N., Wagner G., Reber G., Riede J., Müller G., Unsaturated silicon compounds. 19. Compounds of silicon. 71. Donor adducts of the stable silaethene Me<sub>2</sub>Si:C(SiMe<sub>3</sub>) (SiMe-t-Bu<sub>2</sub>): Properties and structures, *Organometallics*, **1987**, *6*, p. 35 ; b) Mickoleit M., Schmolli K., Kempe R., Oehme H., Reaction of dichloromethyltris-(trimethylsilyl)-silane with organolithium reagents: Synthesis of an intramolecularly donor-stabilized silene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 1610.  
 [20] Gau D., Rodriguez R., Kato T., Saffon-Merceron N., Cossio F.P., Baceiredo A., Nucleophilic silylenol character of stable phosphonium sila-ylides, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, p. 8255.  
 [21] Gau D., Rodriguez R., Kato T., Saffon-Merceron N., Baceiredo A., Diastereoselective synthesis of bulky, strongly nucleophilic and configurationally stable P-stereogenic tricyclic phosphines, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 12841.  
 [22] Toshimitsu A., Saeki T., Tamao K., Phosphonium sila-ylide: Reaction pathway different from ammonium sila-ylide but similar to phosphonium ylide, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 9210.  
 [23] Oae S., Ligand-coupling reactions of hypervalent species, *Acc. Chem. Res.*, **1991**, *24*, p. 202.  
 [24] Fürstner A., Alcarazo M., Krause H., Lehmann C.W., Effective modulation of the donor properties of N-heterocyclic carbene ligands by "through-space" communication within a planar chiral scaffold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, p. 12676.  
 [25] a) Canepa G., Brandt C.D., Werner H., An unprecedented dinuclear alkyl rhodium(III) complex built up by two 14-electron [RhCl<sub>2</sub>(alkyl)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] units, *Organometallics*, **2004**, *23*, p. 1140 ; b) Andrieu J., Camus J.M., Richard P., Poli R., Gonsalvi L., Vizza F., Peruzzini M., Amino-phosphanes in Rh-catalyzed hydroformylation: Hemilabile behavior of P,N-ligands under high CO pressure and catalytic properties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, p. 51.  
 [26] Rodriguez R., Gau D., Kato T., Saffon-Merceron N., De Cózar A., Cossio F.P., Baceiredo A., Reversible ethylene binding by silylene-phosphine complexes at room temperature, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 11492.  
 [27] <http://minerals.usgs.gov>  
 [28] Schulz A., Villingner A., "Tamed" silylium ions: versatile in catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 2.  
 [29] a) Douvris C., Ozerov O.V., Hydrodefluorination of perfluoroalkyl groups using silylium-carborane catalysts, *Science*, **2008**, *321*, p. 1188 ; b) Allemann O., Duttwyler S., Romanato P., Baldrige K.K., Siegel J.S., Proton-catalyzed, silane-fueled Friedel-Crafts coupling of fluoroarenes, *Science*, **2011**, *332*, p. 574.



D. Gau



A. Baceiredo



T. Kato

David Gau a effectué son doctorat, Antoine Baceiredo est directeur de recherche CNRS et Tsuyoshi Kato (auteur correspondant), chargé de recherche CNRS, au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA), Université de Toulouse\*.

Tsuyoshi Kato a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2011.

\* Université de Toulouse, UPS et CNRS, LHFA UMR 5069, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse.  
 Courriels : d.chimie@orange.fr, baceiredo@chimie.ups-tlse.fr, kato@chimie.ups-tlse.fr

# La catalyse de polymérisation

## Repousser les limites

Vincent Monteil

**Résumé** La catalyse de polymérisation est une des méthodes de synthèse de polymères les plus importantes car elle permet de synthétiser des polymères essentiels à notre vie quotidienne : les polyoléfines, comme le polyéthylène. Son fonctionnement et ses singularités seront présentés. Les polyoléfines présentent pourtant un inconvénient majeur : l'absence de polarité. La copolymérisation avec des monomères vinyliques polaires est une solution pertinente au problème mais les catalyseurs sont généralement empoisonnés par les molécules polaires. Pour surmonter ces difficultés, nous avons imaginé des chimies de polymérisation, originales et hybrides, associant simultanément catalyse de polymérisation et polymérisation radicalaire. La polymérisation duale radicalaire/catalyse permet de synthétiser une large gamme de copolymères à structure multi-blocs de l'éthylène et de monomères acryliques.

**Mots-clés** Complexes organométalliques, catalyse, Ziegler-Natta, polymérisation, polyoléfines, polyéthylène.

**Abstract** **Polymerization catalysis: pushing away the limits**

Polymerization catalysis is one of the most important polymerization chemistries because it allows the synthesis of key polymers to our everyday life: polyolefins such as polyethylene. Mechanisms and singularities will be exposed. Polyolefins exhibit nevertheless a major drawback: the lack of polarity. Copolymerization with polar vinyl monomers is an effective solution to this problem but catalysts are usually poisoned by polar molecules. To overcome these difficulties, we imagined original hybrid polymerization chemistries combining simultaneously catalytic and radical polymerizations. The dual radical/catalytic polymerization allows the synthesis of a wide range of multi-block copolymers of ethylene and acrylic monomers.

**Keywords** Organometallic complexes, catalysis, Ziegler-Natta, polymerization, polyolefines, polyethylene.

Les polymères, les macromolécules, ces molécules de grandes tailles, peuvent être d'origine naturelle comme l'amidon, la cellulose ou même le caoutchouc naturel issu de l'arbre d'hévéa. Elles sont également à la base du fonctionnement du vivant. L'ADN, les protéines sont des macromolécules. C'est leur capacité à s'organiser dans l'espace qui est à l'origine de toutes leurs propriétés.

Ces macromolécules peuvent être aussi, bien sûr, d'origine synthétique, c'est-à-dire fabriquées par l'homme, issues de la chimie le plus souvent à partir du pétrole. Les applications sont très variées, allant du sachet de supermarché au pare-chocs automobile. Les plus simples de ces polymères sont les polyoléfines, composées seulement de carbone et d'hydrogène. Ils sont également les plus produits : le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) représentent en effet plus de la moitié des polymères synthétiques, soit environ 20 kg/an/habitant sur la Terre, ce qui est considérable.

Dans ce contexte, la chimie de polymérisation ou chimie macromoléculaire permet d'assembler des molécules très simples, les monomères (par exemple l'éthylène) pour obtenir un polymère (par exemple le polyéthylène). Ensuite, son organisation dans l'espace va lui conférer des propriétés de matériau, notamment mécaniques (figure 1). Or pour polymériser ces monomères très simples mais peu réactifs

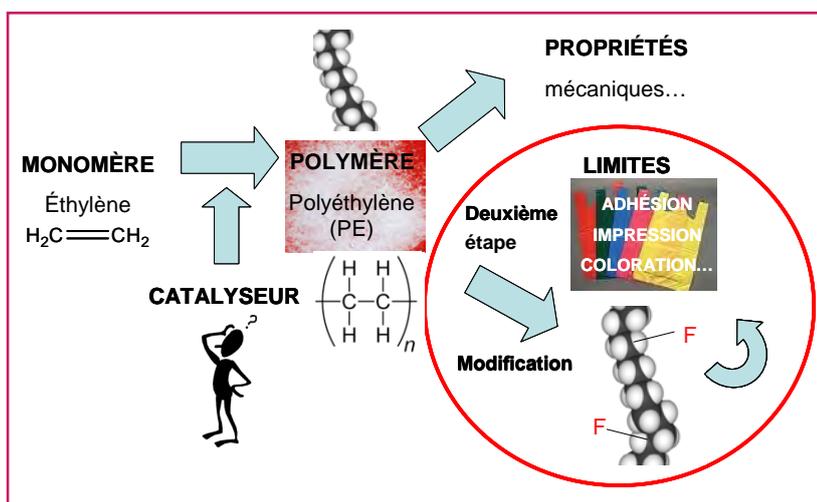


Figure 1 - Du monomère au matériau : obtention du polyéthylène à partir d'éthylène.

comme l'éthylène, la catalyse joue un rôle essentiel. Nous allons dans un premier temps expliquer le fonctionnement et les singularités de la catalyse de polymérisation et voir ensuite comment nous avons mis en place des chimies de polymérisation innovantes pour en dépasser les limites.

En particulier, l'absence de fonctions polaires dans le squelette de la chaîne de polyéthylène est préjudiciable pour

pouvoir, par exemple, colorer un objet en polyéthylène. En général, ces fonctions sont ajoutées pendant une deuxième étape qui suit la synthèse du PE (figure 1). La copolymérisation de l'éthylène avec des monomères vinyliques polaires est une solution plus directe, mais les catalyseurs sont généralement empoisonnés par les molécules polaires. Nous avons donc imaginé, depuis 2007, des chimies de polymérisation, originales et hybrides, associant simultanément catalyse de polymérisation et polymérisation radicalaire pour réaliser efficacement cette copolymérisation, qui est un verrou majeur en chimie de polymérisation.

## La place de la catalyse en chimie de polymérisation

L'utilisation de la catalyse en chimie de synthèse de polymères est donc aujourd'hui très répandue. La découverte de Karl Ziegler [1] en 1953 de la polymérisation de l'éthylène dans des conditions douces par des systèmes catalytiques mixtes titane/aluminium est à l'origine de son développement considérable, tout comme celui des polyoléfines (sans oublier la découverte contemporaine par Phillips [2] de la polymérisation de l'éthylène par des catalyseurs à base de chrome). Les polyoléfines, principalement synthétisées par polymérisation catalytique (~ 85 %), constituent à elles seules, comme déjà précisé, près de la moitié de la production des polymères (~ 115 millions de tonnes/an) [3]. Si la catalyse est ainsi incontournable en polymérisation en chaîne, on oublie souvent qu'elle est également utilisée en polymérisation par étapes : polycondensations, polyadditions [4]. Le plus souvent à base de composés métalliques, la catalyse de polymérisation peut également être organique [5]. Nous nous focaliserons dans ce qui suit sur la catalyse utilisant des composés métalliques, ce qui correspond le plus souvent à des complexes organométalliques ou à des sels métalliques (mais pas à des métaux à proprement parler comme on peut l'entendre en catalyse hétérogène).

**En polymérisation en chaîne**, les mécanismes de catalyse vont impliquer le plus souvent des métaux de transition, une étape de coordination d'un monomère vinylique (par exemple le plus simple : l'éthylène) sur ce métal et dans quasiment tous les cas, la formation d'une liaison métal-carbone [6]. En polymérisation des oléfines (éthylène, propylène...) par des métaux du groupe IV (catalyse Ziegler et post-Ziegler) ou du groupe VI (catalyse Phillips), les espèces actives seront des alkyles métalliques (liaison Met-C). Nous aurons l'occasion d'y revenir à de multiples reprises.

Des intermédiaires plus complexes, comme des complexes allyliques, sont impliqués en polymérisation des diènes (butadiène, isoprène) [7] et des carbènes métalliques (liaison Met=C) en polymérisation par métathèse (« ring opening metathesis polymerization », ROMP) [8].

Par contre, l'emploi d'un composé métallique dans un mécanisme de polymérisation en chaîne n'implique pas systématiquement une polymérisation catalytique. Un composé métallique peut par exemple être amorceur ou agent de contrôle en polymérisation radicalaire sans que l'on puisse parler de catalyse au sens strict, même si dans certains cas des liaisons métal-carbone sont en jeu.

**En polymérisation par étapes**, la situation est le plus souvent différente. La coordination des monomères sur le métal joue un rôle moins important. De simples interactions acide de Lewis/base de Lewis, des mécanismes jouant sur la nucléophilie ou l'électrophilie des espèces sont souvent mis en jeu. Les réactions catalysées sont des réactions classiques

de chimie organique, comme par exemple une estérification pour la synthèse des polyesters. La catalyse intervient souvent dans les dernières étapes de synthèse pour faire réagir des oligomères, voire des polymères entre eux pour former une macromolécule de masse molaire plus élevée ou un réseau tridimensionnel. Les conditions de polymérisation peuvent être extrêmes (catalyse de synthèse de polyester à 260-280 °C) [9] ou très douces (cas des silicones [10] : à température ambiante pour faire du moulage dentaire ou un joint de baignoire). Mais dans certains cas cependant, des réactions de chimie organométallique peu éloignées de la catalyse Ziegler sont également mises en jeu comme dans le domaine des silicones avec l'hydrosilylation par des complexes de platine [10].

## La polymérisation catalytique par coordination/insertion des oléfines

Sans entrer dans les détails de tous les mécanismes de polymérisation impliquant la catalyse, nous allons essayer d'illustrer rapidement l'apport de la catalyse en polymérisation en ne se focalisant que sur le cas des oléfines.

Le premier intérêt d'une polymérisation catalytique, qui est souvent oublié, est justement qu'elle est catalytique, c'est-à-dire qu'un grand nombre de chaînes de polymères peut être formé par centre actif (par métal). Le terme de polymérisation catalytique est souvent utilisé à tort et à travers dès qu'un métal est mis en jeu sans se référer à la définition d'une polymérisation catalytique liée à la notion de catalyse elle-même.

Comme toute polymérisation en chaîne, une polymérisation catalytique comprend une étape d'amorçage, de propagation et de terminaison et/ou transfert.

### Propagation

L'espèce active pour la propagation de la réaction de polymérisation est un complexe organométallique d'un métal de transition possédant donc une liaison métal-carbone, une lacune de coordination et des ligands. La propagation procède en deux étapes : 1) coordination du monomère sur la lacune de coordination du métal, puis 2) insertion dans la liaison métal-carbone qui dans la réalité est l'addition du groupement alkyl (cis-migration) sur l'oléfine coordonnée (figure 2).

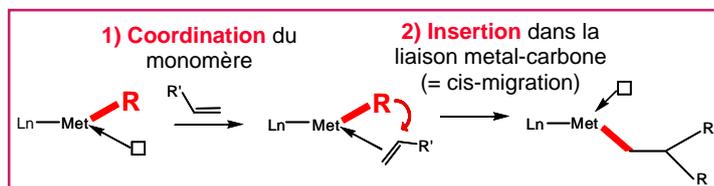


Figure 2 - Mécanisme de propagation de la polymérisation par coordination/insertion (Met : métal de transition ;  $L_n$  : ligands ; R : groupe alkyle, chaîne de polymère en croissance ; R' : alkyle).

À ce stade de la description du mécanisme, l'essentiel est dit. En effet, la comparaison avec une polymérisation radicalaire ou anionique va nous permettre d'entrevoir les avantages d'utiliser un métal de transition en termes de réactivité et de sélectivité.

En polymérisation radicalaire et en polymérisation anionique, un radical  $R^\bullet$ , respectivement un anion  $R^-$ , s'ajoute sur le monomère (figure 3).

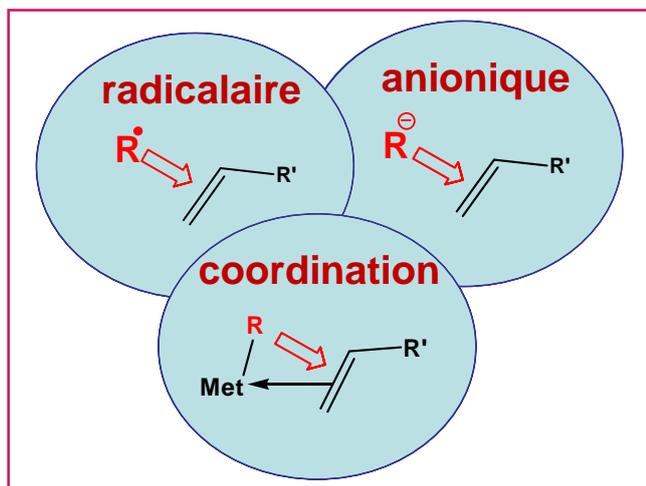


Figure 3 - Comparaison de l'étape de propagation en polymérisation radicalaire, anionique et catalytique (coordination/insertion).

Dans le cas de l'éthylène, l'addition radicalaire ou nucléophile n'est pas favorisée car le monomère éthylène est très peu réactif (pas « activé » comme un acrylate par exemple). La pression d'éthylène (qui définit sa concentration) doit donc être élevée, voire très élevée (plusieurs milliers de bars en radicalaire) pour que la réaction de propagation devienne efficace. En catalyse, la coordination de l'éthylène sur le métal de transition correspondant à un échange d'électrons va affaiblir la double liaison de l'éthylène et donc accroître sa réactivité. La liaison métal-carbone est aussi affaiblie et le fragment alkyle va s'ajouter sur une double liaison rendue plus réactive par la coordination (figure 3). Ce qui explique que la polymérisation catalytique de l'éthylène peut avoir lieu à pression atmosphérique. Il faut donc retenir le concept suivant : **coordination = activation**.

Élargissons à la polymérisation d'une  $\alpha$ -oléfine comme le propylène (voire du styrène). En se coordonnant sur le métal, les positions relatives entre le monomère et le fragment alkyle (en fait la chaîne de polymère en croissance) peuvent être figées (ce qui est renforcé par la présence d'autres ligands sur le métal), alors qu'en polymérisation radicalaire ou anionique, elles sont plus libres. En conséquence, la propagation sera beaucoup plus sélective : régiosélective avec moins de défauts d'enchaînements qu'en radicalaire (par exemple en polymérisation catalytique du styrène : 100 % d'enchaînements tête-à-queue), voire stéréosélective (figure 4). Dans ce cas, les positions du groupe méthyle (ou du groupe phényle) pourront être orientées sélectivement du même côté de la chaîne (polymère isotactique) ou de part et d'autre (polymère syndiotactique), alors que ce n'est pas le cas en polymérisation

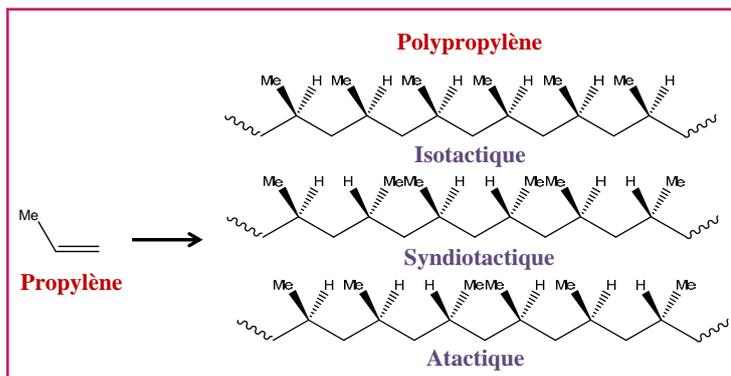


Figure 4 - Stéréosélectivité en polymérisation du propylène.

radicalaire ou anionique (polymère atactique). Et par conséquent : **coordination = sélectivité**.

Dans la continuité des discussions précédentes, il est légitime de se poser la question suivante : la polymérisation catalytique est-elle anionique ou radicalaire ? Il a longtemps été admis qu'elle était anionique à partir d'une polarisation de la liaison métal-carbone  $\text{Met}^{\delta+}-\delta^-C$ , et donc d'une addition nucléophile d'un fragment  $R^-$  sur le monomère coordonné. Aujourd'hui, on est obligé d'être moins affirmatif et de répondre que cela dépend du métal. En effet, avec des métaux de la droite de la classification périodique notamment, la coupure homolytique de la liaison métal-carbone peut être observée, et donc l'addition d'un fragment  $R^\bullet$  sur la double liaison coordonnée est probable à partir d'une polarisation  $\text{Met}^\bullet-C$  de la liaison métal-carbone.

### Amorçage et transfert

L'étape d'amorçage consiste à former la première liaison métal-carbone et la/les lacune(s) de coordination. En catalyse Ziegler, historiquement la réaction entre le tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ), le pré-catalyseur, et le triéthyle d'aluminium ( $\text{AlEt}_3$ ), le cocatalyseur, permet de former cette première liaison métal-carbone et donc le catalyseur.

Si on exclut la désactivation possible du catalyseur dans le temps, il n'y a pas de réactions de terminaison comme on peut l'entendre en polymérisation radicalaire. Par contre, les réactions de transfert sont essentielles : elles permettent de rendre la réaction catalytique et de contrôler les masses molaires, ce qui a une importance considérable. Elles peuvent être spontanées comme la  $\beta$ -H élimination, ou contrôlées par l'ajout de dihydrogène comme l'hydrogénolyse (figure 5).

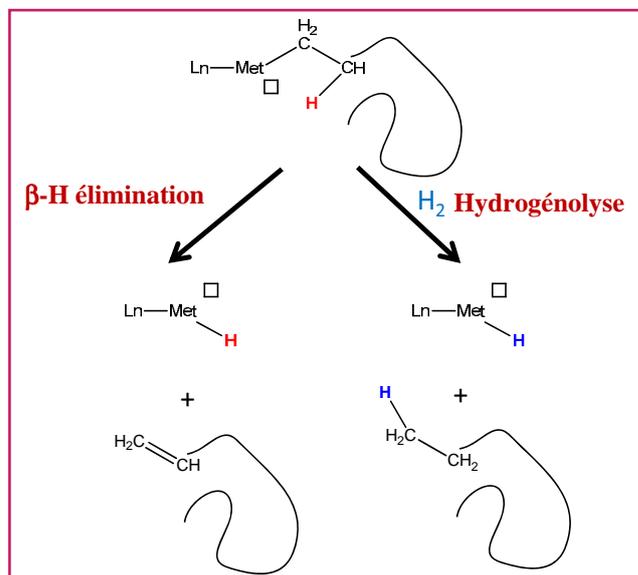


Figure 5 - Exemples de réactions de transfert en catalyse de polymérisation.

### L'importance de la catalyse de polymérisation

Comme déjà évoqué, l'essor des polyoléfines est directement lié au développement de la catalyse de polymérisation dans la foulée de la découverte de Ziegler [3]. La catalyse de polymérisation a permis de synthétiser de nouveaux polymères – polyéthylène haute densité (PEHD, HDPE en anglais), polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL, LLDPE en anglais), polypropylène... – dans des conditions douces, et

notamment le polypropylène isotactique découvert par Natta (aujourd'hui plus de 40 millions de tonnes/an) [11]. Un seul mot pour la caractériser : le contrôle. À l'heure où toute polymérisation se doit d'être contrôlée, la catalyse de polymérisation est évidemment une polymérisation contrôlée par excellence :

- contrôle de l'insertion des monomères, de la régularité de la chaîne et donc de sa capacité à cristalliser (= à s'organiser dans l'espace) ;
- contrôle de la distribution de masses molaires (à ce propos, un peu de polydispersité ne fait pas de mal pour la mise en forme du polymère !).

De par sa versatilité, sans oublier le développement du génie des procédés associé, la catalyse permet d'obtenir un très large éventail de matériaux polyoléfine avec un excellent compromis entre mise en forme (thermoplastiques) et propriétés d'usage (mécaniques, optiques...). Les polyoléfines ne sont pourtant pas parfaites, comme expliqué en introduction, et souffrent en particulier d'un manque de fonctions polaires.

Devant le volume des polyoléfines, il ne faut pas oublier l'importance de la catalyse dans le domaine des élastomères où l'on essaie d'obtenir une réplique du caoutchouc naturel par polymérisation catalytique de diènes conjugués (butadiène, isoprène). La catalyse est aussi utilisée en polymérisation par métathèse d'oléfines cycliques ou d' $\alpha,\omega$ -diènes, sans comparaison en termes de volume avec les oléfines ou les diènes conjugués [12].

## Comment apporter de la polarité aux polyoléfines : repousser les limites de la catalyse

Les polyoléfines ont donc un gros défaut : leur manque de polarité. La synthèse directe de copolymères d'oléfines et de monomères vinyliques fonctionnels polaires (acrylates, acétate de vinyle...) est donc une attente importante dans le domaine de la polymérisation car l'incorporation de groupes fonctionnels polaires dans des polyoléfines permettrait de leur amener des propriétés d'usage importantes comme, par exemple, dans le domaine de la coloration, de l'impression ou de l'adhésion. Pratiquement, on pourrait imprimer directement sur un sachet plastique sans passer par un post-traitement physico-chimique (deuxième étape de la figure 1) du film de polyéthylène.

Les résultats de la littérature ont, à notre avis, montré les limites de la catalyse en copolymérisation des oléfines et de monomères vinyliques polaires [13]. Nous avons donc pensé au laboratoire qu'il fallait innover en réfléchissant à de nouveaux concepts pour surmonter les difficultés rencontrées. Nous avons alors mis en place puis développé un travail très original à la frontière polymérisation radicalaire/polymérisation catalytique. Ce nouveau concept de polymérisation hybride se décline en plusieurs niveaux dont le premier, baptisé polymérisation duale radicalaire/catalyse, sera présenté dans ce qui suit.

## La polymérisation duale radicalaire/catalyse

Nous sommes partis du constat général que les oléfines étaient plutôt homopolymérisées par catalyse et les monomères polaires par polymérisation radicalaire. On peut également remarquer que les complexes organométalliques sont

utilisés certes par essence pour la polymérisation par catalyse, mais aussi parfois pour la polymérisation radicalaire [14]. Dans ce dernier cas, la rupture homolytique de la liaison métal-carbone est l'étape clé. La capacité du métal ainsi réduit à s'oxyder à nouveau par addition de radicaux permet de contrôler le flux de radicaux dans le milieu. Le métal est alors un agent de contrôle au sens de la polymérisation radicalaire contrôlée. Dans les deux mécanismes, les structures de complexes sont très voisines, à la différence près qu'en radicalaire, il n'y a en principe pas de position de coordination sur le métal pour le monomère (figure 6).

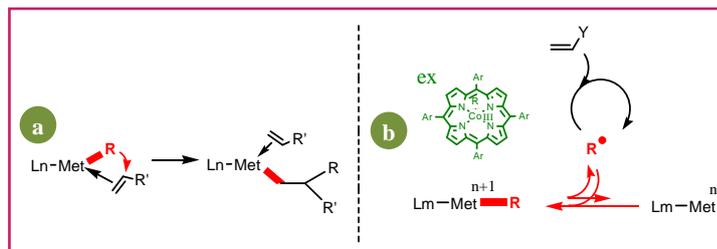


Figure 6 - Polymérisation catalytique (a) et polymérisation radicalaire (b) (avec coupure homolytique de la liaison métal-carbone) impliquant des complexes organométalliques.

Ces divers constats nous ont conduit à rechercher des chimies de polymérisation à l'interface catalyse/radicalaire pour réussir la copolymérisation. Nous avons cherché à favoriser la rupture homolytique de la liaison métal-carbone d'un catalyseur de polymérisation des oléfines, ce qui correspond à une désactivation du point de vue de la catalyse. Mais au même moment, des radicaux sont libérés dans le milieu de polymérisation et une polymérisation radicalaire devient donc possible.

Concrètement, à partir de différents complexes neutres de nickel connus pour polymériser les oléfines (figure 7 ; complexes 1 et 2 possédant une liaison métal-carbone Ni-Ph et une position de coordination pour la coordination de l'éthylène occupée initialement par une phosphine PPh<sub>3</sub>), nous avons tout d'abord montré qu'ils pouvaient, par coupure homolytique de la liaison métal-carbone, libérer des radicaux (figure 6b) susceptibles de polymériser des monomères classiques de la polymérisation radicalaire comme le styrène ou des (méth)acrylates.

## Un catalyseur de polymérisation peut-il être amorçeur d'une polymérisation radicalaire ? [15]

Des homopolymérisations ont été conduites en masse avec l'acrylate de butyle (ABu), le styrène et le méthylméthacrylate de méthyle (MMA) avec les complexes 1 et 2. Le

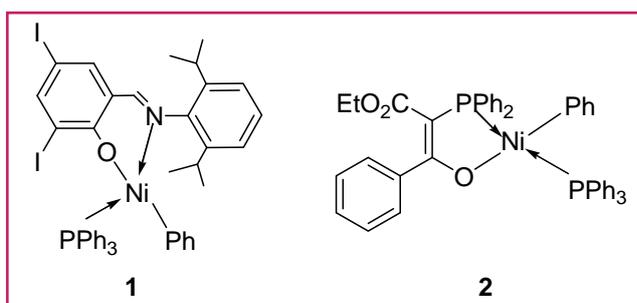


Figure 7 - Complexes de nickel(II) utilisés en polymérisation duale radicalaire/catalyse.

complexe **1** seul est peu actif dans le cas de l'ABu (conversion < 2 % en 4 h, T = 70 °C). Dans les mêmes conditions, les conversions sont plus élevées en styrène (15 %) et en MMA (30 %). La polymérisation est activée par un ajout de phosphine (PPh<sub>3</sub>), notamment en polymérisation de l'acrylate de butyle où la conversion est multipliée par cinq en présence de trois équivalents supplémentaires de phosphine par nickel. Des résultats similaires sont obtenus avec le complexe **2**.

Il semble donc que l'hypothèse de départ qui était de générer des radicaux par coupure homolytique de la liaison métal-carbone soit fondée. Pour le confirmer, nous avons copolymérisé les monomères polaires entre eux avec les deux complexes précédemment utilisés en présence ou non de phosphine additionnelle. Dans tous les cas (styrène/ABu, styrène/MMA, ABu/MMA), les rapports de réactivité sont proches de ceux d'une polymérisation radicalaire. L'augmentation de la température ou l'ajout de phosphine permet d'augmenter la vitesse de réaction en favorisant la coupure homolytique de la liaison métal-carbone.

À ce stade, nous avons voulu obtenir des preuves directes de la coupure homolytique de la liaison métal-carbone. Les techniques de RMN sont très difficiles à mettre en œuvre en présence de radicaux et d'espèces métalliques paramagnétiques. Des études de RPE (résonance paramagnétique de l'électron) – en collaboration avec L. Bonneviot (Laboratoire de chimie de l'ENS Lyon), spécialiste de la RPE du nickel – ont mis en évidence la présence de nickel au degré d'oxydation I (figure 8) et de radicaux organiques qui confirmeront bien la rupture homolytique de la liaison métal-carbone du complexe organométallique initialement au degré d'oxydation II.

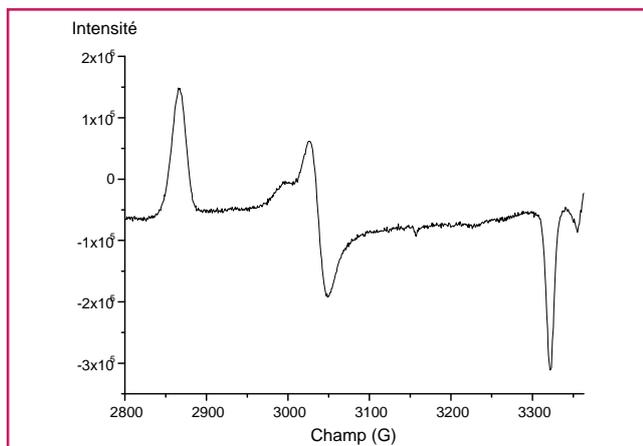


Figure 8 - Spectre RPE du complexe **1** (signaux caractéristiques d'un complexe de Ni(I)).

Les complexes de nickel peuvent donc être considérés comme des amorceurs radicalaires (figure 9). Leur efficacité d'amorçage peut être modulée par ajout de ligands de type phosphine.

### Copolymérisation oléfines/monomères polaires par un mécanisme dual radicalaire/catalyse [15-17]

Les complexes métalliques de nickel utilisés possèdent donc une dualité. Dans un premier état, le complexe est catalyseur de polymérisation de l'éthylène par coordination-insertion, mais il peut aussi devenir, comme démontré précédemment, amorceur radicalaire dans une polymérisation radicalaire d'un monomère vinylique. Quand il est catalyseur, il

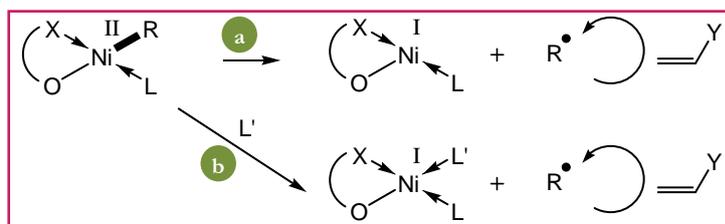


Figure 9 - Homopolymérisation de monomères vinyliques polaires à partir de radicaux issus de la coupure homolytique de la liaison nickel-carbone : (a) spontanée, (b) assistée par addition de phosphine (L, L' = PPh<sub>3</sub>, R = Ph, X = N ou P).

Reproduit avec la permission de [15]. © 2012 American Chemical Society.

est dans un état dormant pour la chimie radicalaire, et vice versa.

C'est la dualité de ces complexes métalliques que nous avons mise à profit pour synthétiser efficacement des copolymères multi-blocs de l'éthylène et de monomères vinyliques polaires dans une large gamme de composition, ce que ni la catalyse ni la chimie radicalaire ne permettent de réaliser de manière satisfaisante.

Des copolymérisations éthylène/monomère vinylique polaire ont donc été étudiées en utilisant le complexe **1**, en faisant varier différents paramètres comme la pression d'éthylène (25-250 bars), la température, la quantité de phosphine ajoutée ou la nature du monomère polaire (MMA ou ABu dans un premier temps).

Dans le cas du MMA, une large gamme de copolymères est obtenue contenant de 1 mol% à 35 mol% de MMA, allant de polymères cristallins à des matériaux totalement amorphes, ce qui est compatible avec la formation de vrais copolymères (voir tableau). Le copolymère contenant 34 % de MMA est particulièrement « étonnant » car il est totalement amorphe bien que contenant 66 % d'éthylène.

Dans le cas de l'acrylate de butyle, le comportement est différent et l'ajout de phosphine est essentiel pour observer une activité ; les copolymères synthétisés sont amorphes et riches en ABu (voir tableau).

À ce stade, différentes questions se posent : quelle est la nature précise de nos copolymères ? Avons-nous également formé des homopolymères ?

Des techniques d'extraction par la méthyléthylcétone (MEK) permettent de montrer qualitativement que les copolymères obtenus à 100 bars contiennent une fraction d'homopolyéthylène, ce qui n'est pas le cas pour ceux obtenus à 25 bars. Ces derniers ont des structures très originales car ils contiennent des quantités importantes d'éthylène tout en étant totalement ou partiellement solubles dans un solvant polaire (MEK).

Copolymérisation de MMA et ABu avec l'éthylène à partir du complexe **1**.  
Conditions de polymérisation : 50 mL de monomère polaire (MP), T = 50 °C, [Ni] = 2,3 mmol.L<sup>-1</sup>, t = 2 h ; (a) : t = 4 h ; (b) : mol% déterminé par RMN <sup>1</sup>H.  
Reproduit avec la permission de [15]. © 2012 American Chemical Society.

monomère polaire (MP)	complexe de nickel	pression éthylène	Rdt (g)	M <sub>n</sub> (PDI) g/mol	% MP polymère <sup>(b)</sup>	T <sub>f</sub> (°C)
MMA	1	25	4,1	10 000 (3,0)	20,5	112,3
	1	100	6,5	12 000 (3,7)	2,7	122,4
	1/PPh <sub>3</sub>	25	3,1	28 100 (1,7)	34,0	-
	1/PPh <sub>3</sub>	100	1,2	37 600 (1,9)	7,7	110-121
ABu <sup>(a)</sup>	1	25	-	-	-	-
	1/PPh <sub>3</sub>	25	2,2	58 000 (5,2)	86,3	-

Pour améliorer la caractérisation de ces copolymères aux structures originales, nous travaillons également en collaboration avec le Deutsches Kunststoff-Institut (DKI, Institut allemand des matériaux plastiques, Darmstadt) au développement de techniques de caractérisation de nos copolymères par chromatographie liquide en conditions critiques (LC-CC) qui permettent notamment de séparer homopolymères et copolymères. En raison de la nature des polymères, les analyses doivent être réalisées à chaud et l'équipe de Darmstadt est la seule au monde à avoir développé la LC-CC à haute température pour analyser les polyoléfines (et les copolymères d'oléfines) [18]. Ces analyses confirment les résultats d'extraction et démontrent l'absence d'homopolymères de monomères polaires (PMMA...). En revanche dans certains cas (à haute pression), de l'homopolyéthylène se forme en mélange avec des copolymères qui ont un mode d'éluion très différent de copolymères statistiques et seraient donc plutôt de nature multi-blocs (*figure 10*) [19].

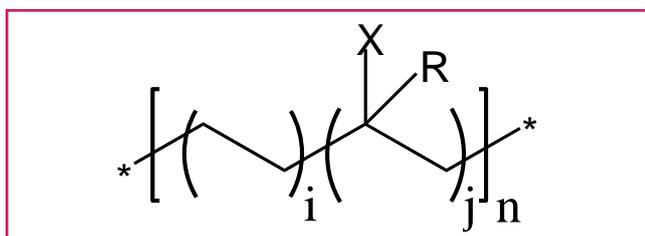


Figure 10 - Structure multi-blocs des copolymères de l'éthylène et d'un monomère vinylique polaire obtenus par polymérisation duale radicalaire/catalyse ( $X = -C(O)OR'$ ,  $C_6H_5$ ;  $R = H, Me$ ;  $R' = \text{alkyle}$ ).

L'analyse fine de microstructure par RMN  $^{13}C$  est compatible avec des copolymères à blocs avec des séquences d'éthylène (pas d'éthylène isolé) et de MMA.

Nous avons donc un faisceau de preuves montrant la formation de copolymères à blocs MMA/éthylène ou ABu/éthylène parfaitement compatible avec un mécanisme original dual catalyse/radicalaire impliquant : 1) la polymérisation de l'éthylène sur le nickel, 2) la polymérisation du MMA à partir de radicaux générés par coupure homolytique de la liaison nickel-carbone, et 3) la réversibilité de la coupure homolytique, c'est-à-dire la possibilité de réoxyder le nickel par un radical pour reformer une espèce active en polymérisation catalytique (*figure 11*) et obtenir ainsi un copolymère multi-blocs (*figure 10*).

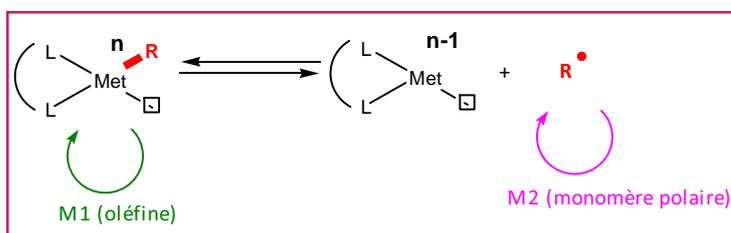


Figure 11 - Mécanisme de copolymérisation duale catalyse/radicalaire d'une oléfine (M1) et d'un monomère vinylique polaire (M2).

Par ce mécanisme dual, il est possible de varier dans une très large gamme la composition des copolymères (2-90 mol% MMA ; 40-90 mol% ABu) ce qui est totalement impossible en catalyse traditionnelle [15-17]. Des copolymères multi-blocs de l'éthylène et du styrène, de l'acrylate de méthyle ou du méthacrylate de butyle ont également été synthétisés. Le complexe **2** a été utilisé dans les mêmes

conditions, mais les résultats sont moins satisfaisants qu'avec le complexe **1**.

## Conclusion

La catalyse de polymérisation a une importance considérable en chimie de polymérisation. Elle montre ses limites quand il s'agit d'incorporer des fonctions polaires, notamment par copolymérisation d'oléfines et de monomères vinyliques polaires.

Pour surmonter ces difficultés, nous avons développé de nouvelles chimies de polymérisation mixtes associant simultanément mécanisme catalytique (coordination/insertion) et radicalaire. Un premier niveau d'application de ce concept consiste à jouer sur la dualité de complexes organométalliques de nickel, capables de posséder deux états : catalyseur de polymérisation (avec leur liaison métal-carbone) et amorceur radicalaire (après coupure homolytique de cette liaison Met-C).

Le complexe métallique semble s'accommoder de sa dualité et participe à des processus radicalaires et catalytiques conduisant à des copolymères originaux à structure multi-blocs de l'éthylène et d'une grande variété de monomères polaires dans une large gamme de composition, ce que ni la catalyse ni la chimie radicalaire ne permettent de manière satisfaisante.

Nous travaillons actuellement à développer ce concept de polymérisation hybride radicalaire/catalyse dans différentes directions au-delà de la simple polymérisation duale :

- compréhension moléculaire des mécanismes impliqués (études mécanistiques/calculs théoriques) ;
- amélioration de l'efficacité, du contrôle (notamment des longueurs de blocs) ;
- augmentation de la versatilité en termes de complexes métalliques (pas seulement monocomposants) et en termes de monomères polaires et apolaires (y compris diènes conjugués) ;
- caractérisation des microstructures de copolymères à blocs ;
- et détermination des propriétés des matériaux obtenus, de polyoléfines fonctionnelles conservant leur cristallinité (faibles teneurs en monomères polaires) à des matériaux amorphes riches en monomères polaires.

L'auteur souhaite associer à cet article Roger Spitz et Christophe Boisson qui lui ont permis de rejoindre le Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation (LCPP) en 2005 et avec qui il collabore activement dans ses activités de recherche. Il remercie également tous ses collègues du laboratoire C2P2 et sa directrice, Bernadette Charleux. Un grand merci en particulier à Jean-Pierre Broyer qui assure notamment le fonctionnement et l'entretien des réacteurs sous pression pour la polymérisation des oléfines. Il remercie enfin tous les étudiants qui ont travaillé avec lui, et en particulier Alexandra Leblanc et Étienne Grau pour le travail présenté dans cet article, ainsi que le CNRS pour l'attribution de la Médaille de bronze.

## Notes et références

- [1] a) Ziegler K., Holzcamp E., Breil H., Martin. H., Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, p. 541 ; b) Ziegler K., *Nobel Lecture*, The Nobel Foundation, **1963**, [www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1963/ziegler-lecture.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/ziegler-lecture.pdf)
- [2] McDaniel M.P., A review of the Phillips supported chromium catalyst and its commercial use for ethylene polymerization, *Adv. Catal.*, **2010**, 53, p. 123.
- [3] Muelhaupt R., Catalytic polymerization and post polymerization catalysis fifty years after the discovery of Ziegler's catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204, p. 289.



# Enseigner la chimie organique avec les orbitales

## Présentation d'une base de données d'orbitales moléculaires

Patrick Chaquin et Franck Fuster

**Résumé** Les auteurs souhaitent par cet article inciter à une utilisation des orbitales moléculaires dans l'enseignement de la chimie organique dès la deuxième, voire la première année de l'enseignement supérieur. Pour cela, des prérequis évitant tout développement mathématique sont proposés, puis est présentée une base en ligne, récemment créée, d'orbitales moléculaires adaptées à cet enseignement. Enfin, quelques exemples montrent comment ces données peuvent être exploitées pour expliquer des mécanismes réactionnels de base.

**Mots-clés** Chimie organique, orbitales moléculaires, base de données d'orbitales, enseignement.

**Abstract** **Teaching organic chemistry using orbitals presentation of a database of molecular orbitals**  
The authors wish in this paper to prompt educators in organic chemistry to use molecular orbitals as soon as in undergraduate courses. For this purpose, we first propose a set of preliminary concepts which does not involve any mathematical features. Then we present a molecular orbital database containing nearly 250 molecules especially designed for chemical education. Finally, we show how these data could be used to clear up some selected basic reaction mechanisms.

**Keywords** Organic chemistry, molecular orbitals, orbital database, education.

Nous souhaitons ici tenter de convaincre que les orbitales moléculaires peuvent être utilisées avec profit et de façon systématique dès le début de l'enseignement supérieur de la chimie organique. Les programmes des classes préparatoires ont d'ailleurs déjà introduit ces notions sur la base de la méthode de Hückel. Cette utilisation rencontre pourtant deux difficultés.

D'abord, il peut y avoir une réticence de l'enseignant à manipuler des objets non encore définis de façon rigoureuse à ce niveau du cursus. Il suffit pourtant de les considérer, provisoirement, comme des outils, des données, et non comme l'aboutissement d'une théorie physique (la mécanique quantique), avec un certain nombre d'approximations mathématiques. L'analogie a pu être faite avec les méthodes spectroscopiques : il n'est nul besoin de maîtriser la mécanique quantique, l'électronique et les transformées de Fourier pour tirer profit d'un spectre IR ou de RMN. Nous proposons un exposé possible des prérequis minimaux permettant l'utilisation effective, essentiellement qualitative, des orbitales en chimie organique.

Ensuite, il n'est pas facile de disposer d'orbitales calculées propres à discuter un large éventail de réactions de la chimie organique. Pour cela, nous présentons une base de données d'orbitales moléculaires comprenant à ce jour plus de 250 molécules, substrats et réactifs, choisies à cet effet.

Nous illustrerons notre propos par quelques exemples de chimie organique de base dans lesquels l'utilisation des orbitales apparaît comme particulièrement judicieuse.

### Des prérequis allégés pour aborder la « chimie orbitale »

#### L'orbitale moléculaire, guère plus mystérieuse que l'orbitale atomique

La description orbitale des molécules peut être comprise dès l'acquisition de la notion d'orbitale atomique (OA) sous sa forme la plus élémentaire. Les électrons d'une molécule se répartissent en couches, occupées ou non par des électrons. À chaque couche occupée est associée une énergie approximativement égale à l'opposé de l'énergie d'ionisation. L'énergie des couches vacantes correspond, de manière au moins semi-quantitative, à l'énergie d'attachement électronique. Chaque électron est décrit par une « fonction d'onde », l'orbitale moléculaire (OM), qui peut être positive ou négative en un point de l'espace. Son carré

#### Abréviations

BV : orbitale vacante de plus basse énergie (en anglais LUMO, « lowest unoccupied molecular orbital »).

HO : orbitale occupée de plus haute énergie (en anglais HOMO, « highest occupied molecular orbital »).

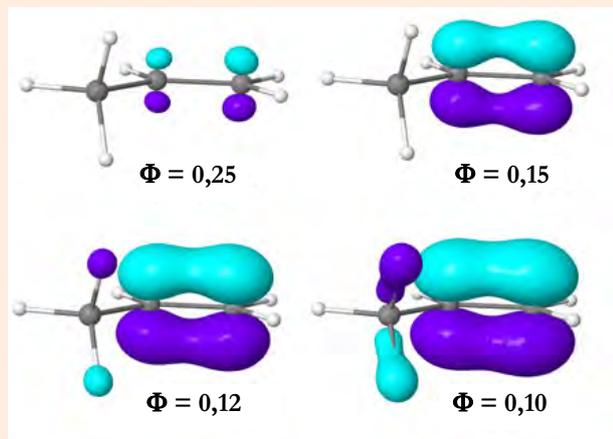
HO-1 : l'orbitale d'énergie juste inférieure à HO.

OA : orbitale atomique.

OM : orbitale moléculaire.

## Encadré 1

## « Faire parler » les orbitales en modifiant la valeur caractéristique de la représentation graphique



La modification de la valeur  $\Phi$  de l'isosurface (« cut-off », en unités atomiques) peut fournir de précieux renseignements comme le montre l'exemple ci-dessus de la HO du propène.

Une valeur élevée ( $\Phi = 0,25$ ) montre la localisation principale de l'OM et la participation prédominante de deux orbitales 2p des carbones, ainsi que la polarisation (présence d'un plus grand coefficient sur le C1).

Une valeur plus faible (0,15) met en évidence son caractère d'orbitale  $\pi$  liante. Sa polarisation est encore nettement distinguée. Avec une valeur de 0,12, on fait apparaître des localisations secondaires, ici la participation des orbitales 1s des hydrogènes au système  $\pi$ , ou hyperconjugaison.

Enfin, avec  $\Phi = 0,10$  on voit en outre la participation du carbone du méthyle (donc des liaisons  $\sigma$  C-H) à l'hyperconjugaison. En revanche, la polarisation de la liaison  $\pi$  devient moins nette.

Lorsque  $\Phi$  tend vers zéro, l'orbitale tend à occuper tout l'espace.

représente la densité de probabilité de présence de l'électron (ou densité électronique) en ce point. Une surface d'isovaleur (absolue) de la fonction d'onde constitue une représentation graphique de l'orbitale ; elle délimite un volume enfermant une fraction plus ou moins grande de l'électron et reflète sa localisation dans la molécule (voir encadré 1). Notons que le signe d'une orbitale en un point de l'espace n'a qu'une valeur relative : une orbitale et son opposé décrivent le même état physique. Le remplissage des niveaux moléculaires à l'état fondamental se fait, comme pour les atomes, par ordre croissant d'énergie en suivant la règle de Hund et le principe d'exclusion de Pauli : deux électrons au maximum peuvent présenter la même fonction d'onde ; ils ne diffèrent alors que par leur spin et constituent une « paire électronique ».

Les orbitales moléculaires sont généralement obtenues par une combinaison linéaire – un « mélange » – des orbitales atomiques, limitées aux orbitales de valence dans les méthodes les plus simples. Les contributions de ces orbitales atomiques apparaissent souvent assez clairement dans la représentation graphique de l'orbitale moléculaire.

La différence essentielle entre OA et OM est que cette dernière a des propriétés non liante/liante/antiliante :

- Une orbitale essentiellement localisée sur un seul atome est non liante. Son énergie serait à peu près la même en l'absence du reste de la molécule. Les « paires libres » de

la représentation de Lewis correspondent souvent à une orbitale non liante doublement occupée.

- Une orbitale liante entre deux atomes A et B est essentiellement localisée « entre » leurs noyaux (au sens large), que la présence de charge négative tend à attirer l'un vers l'autre (cf. les doublets liants de Lewis). Son énergie augmente si la liaison est distendue.

- Une orbitale antiliante entre deux atomes A et B présente un « élément nodal », c'est-à-dire qu'elle change de signe en passant par la valeur zéro sur une surface coupant le segment AB. Elle est donc localisée essentiellement dans la région extérieure à ce segment. De ce fait, elle attire l'un des noyaux plus fortement que l'autre et tend donc à les dissocier l'un de l'autre. Son énergie diminue si la liaison est rompue.

Le diagramme de Berlin [1] pour une molécule diatomique symétrique (figure 1) donne une idée générale de la notion de liaison/antiliante. Dans ce diagramme, la courbe 0 partage l'espace en une région où la présence d'électron exerce sur les noyaux des forces ayant, sur l'axe moléculaire, une composante plus ou moins attractrice (valeurs positives) et une région où cet effet est plus ou moins répulsif (valeurs négatives).

## Les orbitales frontalières, « couche de valence » de la molécule

L'orbitale occupée de plus haute énergie (HO, en anglais HOMO) contient les électrons de plus faible énergie d'ionisation (voir encadré 2), les plus à même d'être « donnés » dans une interaction avec une autre molécule. Les nucléophiles se caractérisent donc par une HO d'énergie élevée. À l'inverse, l'orbitale vacante de plus basse énergie (BV, en anglais LUMO) est la plus à même d'« accueillir » les électrons d'un nucléophile. Les électrophiles se caractérisent par une BV de basse énergie. Les « paires libres » et les « lacunes » de la couche de valence d'un atome dans la représentation conventionnelle des bases et acides de Lewis correspondent à leur couple HO-BV. On peut donc dire, par extension, que ce couple est en quelque sorte la « couche de valence de la molécule ».

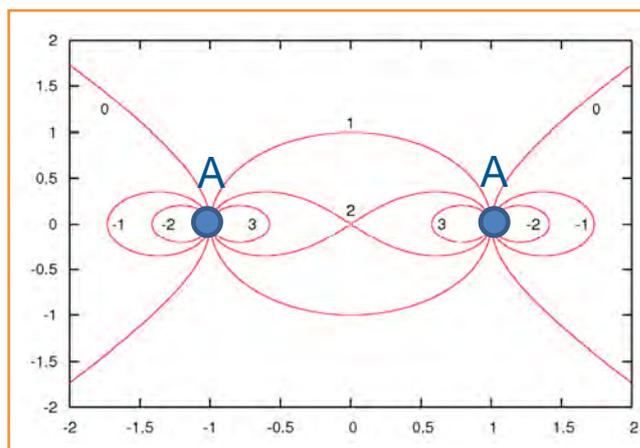


Figure 1 - Diagramme de Berlin pour une molécule diatomique symétrique  $A_2$ .

Les noyaux sont situés aux points (-1, 0) et (+1, 0) d'une unité arbitraire. En un point de l'espace, un électron exerce une force tendant à rapprocher les noyaux (valeurs positives) ou à les éloigner (valeurs négatives). Les courbes rouges sont des isovaleurs de ces forces.

## Encadré 2

Énergies orbitales et charges atomiques :  
quelle signification physique ?

Selon le théorème de Koopmans, l'énergie Hartree-Fock d'une orbitale occupée est approximativement égale à l'opposé de l'énergie d'extraction de l'électron correspondant. Ainsi, l'énergie de la HO est l'opposé de l'énergie de première ionisation. La méthode AM1 (voir encadré 3 p. 40) fournit des résultats plutôt satisfaisants comme l'attestent ces quelques données, en eV (valeur expérimentale entre parenthèses) :  $\text{CH}_4$  : 13,3 (12,6) ;  $\text{C}_2\text{H}_4$  : 10,6 (10,5) ;  $\text{C}_6\text{H}_6$  : 9,6 (9,2) ;  $\text{CH}_3\text{OH}$  : 11,2 (10,8).

Le sens physique des OM vacantes est plus problématique. L'énergie de la BV évolue qualitativement comme l'opposé de l'affinité électronique, mais se situe généralement nettement trop haut.

La « charge atomique », terme employé par commodité, n'est pas une grandeur observable. En toute rigueur, une molécule ne contient pas d'« atomes », mais des noyaux et des électrons. Il est cependant important pour le chimiste de savoir si le voisinage de chaque noyau est enrichi ou appauvri en électrons, par rapport à l'atome neutre. Il existe de nombreuses méthodes de calcul de charges atomiques qui comportent toujours une part d'arbitraire dans l'attribution des électrons à chaque noyau. Les valeurs données ici sont les « populations de Mulliken ». Soit un système modèle de deux atomes et deux orbitales atomiques. L'OM normalisée  $\Phi$ , combinaison linéaire des deux OA  $\chi_A$  et  $\chi_B$  des deux atomes A et B également normalisées, est :

$$\Phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$$

Si un électron occupe cette orbitale, sa densité en chaque point est  $\Phi^2$ , dont l'intégrale sur tout l'espace est égale à 1.

$$1 = \int \Phi^2 dv = c_A^2 \int \chi_A^2 dv + c_B^2 \int \chi_B^2 dv + 2 c_A c_B \int \chi_A \chi_B dv$$

Comme les OA sont normalisées, les deux premières intégrales sont égales à 1 et la troisième est le recouvrement  $S_{AB}$  des fonctions atomiques, soit :

$$1 = c_A^2 + c_B^2 + 2 c_A c_B S_{AB}$$

L'électron se partage donc en trois fractions : les deux premières sont attribuées à A et B respectivement ; la fraction  $2c_A c_B S_{AB}$ , appelée « population de recouvrement » est partagée à égalité entre A et B. Cette méthode a le mérite d'être simple et disponible dans les fichiers de résultats standard. Elle souffre de certaines insuffisances : mauvaise description des liaisons fortement ioniques, résultats aléatoires, voire aberrants, quand on utilise des bases étendues. Mais en base minimale, elle donne généralement des résultats satisfaisants pour des études comparatives des molécules organiques. Signalons qu'elle est utilisée implicitement lors du calcul classique des charges  $\pi$  par la méthode de Hückel dans laquelle les recouvrements  $S_{AB}$  sont négligés.

OrbiMol, une base de données dédiées  
aux orbitales moléculaires

OrbiMol est une base de données qui compte à ce jour plus de 250 molécules [2]. Son utilisation en ligne repose sur une interface web « intuitive » de l'applet java Jmol qui est un outil gratuit de visualisation 3D de molécules [3] (figure 2). Par conséquent, l'utilisation d'OrbiMol ne nécessite que l'installation de java [4] sur l'ordinateur de l'utilisateur, ce qui assure sa compatibilité avec la plupart des navigateurs.

Dès son origine, cette base de données libre de droits a été conçue pour une utilisation rapide et didactique. Le bandeau supérieur où est spécifiée la version de la base de données permet l'accès à tout instant au mode d'emploi en ligne. Le choix de la molécule à visualiser se fait par le menu où toutes les molécules sont classées par thème. Ce classement donne une idée des fonctions organiques ou des structures que l'utilisation d'OrbiMol permet d'étudier.

Lorsque la molécule est choisie dans le menu, la fenêtre principale affiche sa structure en trois dimensions ainsi que

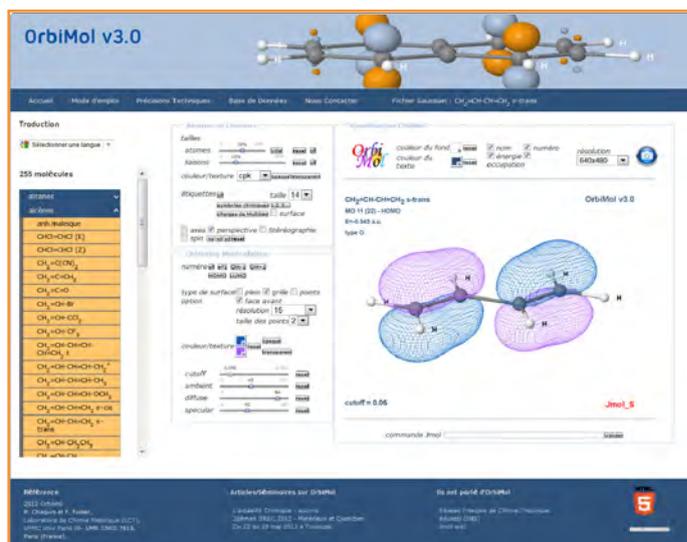


Figure 2 - L'interface d'OrbiMol [2].

les options liées à cette représentation. La section *Atomes et Liaisons* sert à modifier la *taille*, la *couleur*, la *texture*, permettant de personnaliser la représentation « boules-bâtons ». Les étiquettes sont ajustables suivant les informations que l'utilisateur veut afficher. Les autres options, à savoir *perspective*, *3D*, et *axes*, *spin*, *xy*, *xz*, *yz*, donnent accès à la perception visuelle pour les premières et à la rotation autour des axes pour les dernières.

Par défaut, la représentation spatiale de la HOMO s'affiche dans la section *Visualisation OrbiMol*. Les autres orbitales sont accessibles grâce aux options supplémentaires *LUMO*,  $n^\circ 1$ , *OM-1* (précédente), *OM + 1* (suivante) de la section *Orbitales Moléculaires*. Le type, la texture, la couleur et la résolution de la surface d'isovaleur sont totalement paramétrables par les options homonymes. Le curseur *cutoff* permet de modifier la valeur de l'isosurface et ainsi d'appréhender la localisation électronique au sein de la molécule : une valeur élevée donne la localisation principale, une valeur plus faible révèle la localisation secondaire (voir encadré 1).

Une fois l'orbitale moléculaire représentée et sa représentation personnalisée, il est possible de changer la couleur du fond et de réaliser une capture d'écran pour insérer cette représentation dans un texte. La résolution de la capture est modifiable en amont.

Enfin, la section *Fichier Gaussian* donne la possibilité de visualiser et de sauvegarder le fichier de sortie du calcul effectué par le programme de Chimie Quantique Gaussian 03 [5] (voir encadré 3). OrbiMol lit toutes les informations nécessaires dans ce fichier (coordonnées des atomes, orbitales moléculaires, énergies, occupations, charges de Mulliken, etc.). La sauvegarde de ce fichier permet son utilisation par des programmes de visualisation moléculaire (Jmol, GaussView, Molden, etc.).

Outre des molécules organiques, la base comporte : des molécules inorganiques, des « fragments »  $\text{H}_n$  pour la construction de diagrammes orbitales, des molécules déformées pour la construction de diagrammes de Walsh, les modes de vibration d'une vingtaine de molécules, la représentation de la fonction de localisation électronique (ELF, « electron localization function ») de molécules types illustrant une approche topologique de la liaison chimique.

**Encadré 3****Méthode de calcul**

Tous les résultats présentés sont disponibles dans le site OrbiMol. Il était important d'utiliser une méthode de calcul unique pour préserver le caractère comparatif des résultats. Nous avons choisi la méthode « semi-empirique » AM1 (Austin Model 1) développée par Dewar en 1985. Il s'agit d'une méthode de type « champ autocohérent » (SCF, « self-consistent field »), ou encore méthode de Hartree-Fock, donc itérative, assortie de certaines approximations :

- seuls les électrons de valence sont traités explicitement, les électrons internes étant considérés comme un « écran » ;
- on utilise une « base minimale » d'orbitales atomiques, c'est-à-dire une seule fonction pour chaque orbitale de la couche de valence. Ainsi, pour les éléments de la deuxième période, les quatre fonctions :  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  ;
- un certain nombre de termes de répulsion électroniques sont négligés et compensés par une paramétrisation empirique des autres termes.

C'est une méthode d'un bon rapport qualité/temps de calcul qui convient à l'étude semi-quantitative des molécules organiques. La géométrie moléculaire a été optimisée avec la même méthode. Cependant, la géométrie expérimentale a été utilisée pour les petites molécules.

**Exemples d'utilisation****L'interaction réactive**

L'interaction réactive en chimie organique débute dans de nombreux cas par un transfert partiel d'une paire d'électrons d'une molécule B à une molécule A, première étape de la formation d'une liaison  $B^+-A^-$ . Dans ce processus, A joue un rôle d'acide/électrophile et B un rôle de base/nucléophile. On conçoit que ceci sera d'autant plus aisé que l'écart énergétique HO(B)-BV(A) sera plus faible. Encore faut-il pour cela qu'il existe un « chemin » pour ce transfert lorsque les deux molécules se trouvent à distance d'interaction. C'est là qu'intervient le « recouvrement ». En un point de l'espace, les fonctions d'onde de A et B s'additionnent algébriquement selon leurs phases relatives, d'où résultera une augmentation ou une diminution de la densité électronique en ce point. L'approche de deux « gros » lobes va donner un grand recouvrement, une région commune à l'OM donatrice et à l'OM acceptrice. Si plusieurs lobes se recouvrent, il faut considérer que les recouvrements des lobes de signes contraires se retranchent de ceux des lobes de même signe. En revanche, le signe absolu de deux lobes se recouvrant n'a pas d'importance, puisque, comme précisé auparavant, chaque orbitale n'est définie qu'au signe près. On n'est pas obligé d'évoquer l'expression mathématique de ce recouvrement qui peut être accepté de façon intuitive, le terme étant fort heureusement assez parlant.

**Étude de la réactivité : méthode, limitations et précautions**

La réaction la plus probable est celle qui correspond à la plus forte interaction HO-BV des réactifs, déterminée suivant les trois règles suivantes :

1. Si les deux recouvrements HO-BV sont nuls, la réaction ne se produit pas.
2. Si les deux recouvrements HO-BV sont non nuls, l'interaction prédominante est celle qui correspond à la plus petite différence d'énergie HO-BV.

3. Si plusieurs géométries d'approche donnent lieu à cette interaction HO-BV, l'approche privilégiée est celle qui présente le plus grand recouvrement.

L'interaction entre réactifs correspond au début de la réaction. Elle reflète assez bien l'état de transition, à condition qu'il soit proche des réactifs. La méthode ne s'appliquerait donc légitimement qu'aux réactions sous contrôle cinétique à état de transition précoce, donc nettement exothermiques selon le « postulat de Hammond ».

En première approximation, on ne tient compte que des interactions orbitales, en négligeant les interactions coulombiennes entre charges atomiques, selon la partition de l'énergie de Klopman-Salem. De fait, les interactions coulombiennes sont fortement atténuées par la présence du solvant et sont en général négligeables entre espèces neutres. D'ailleurs, elles vont souvent dans le même sens que l'interaction frontalière. Elles pourront cependant devenir discriminantes, notamment si l'une des espèces est chargée, comme dans la compétition substitution nucléophile-élimination.

Lorsqu'on a affaire à des orbitales frontalières dégénérées ou quasi-dégénérées, la réaction peut être contrôlée non par la HO seule mais par les deux orbitales HO et HO-1 (celle d'énergie juste inférieure à HO), voire par la HO-1 seule. Dans ce dernier cas, on parle de « contrôle sous-jacent ». Dans certains cas, les écarts énergétiques des deux couples HO-BV sont comparables et il sera alors prudent de vérifier que ces deux interactions ne sont pas antagonistes.

Enfin, il ne faut pas oublier qu'on examine des molécules isolées en l'absence de solvant. Ceci conduit notamment à des valeurs exagérées des énergies orbitales des ions, mais qui conservent un caractère comparatif.

Compte tenu des approximations inhérentes à la méthode des orbitales frontalières, s'ajoutant à celles impliquées dans leur calcul, on se gardera de lui accorder foi en présence de différences minimales entre deux processus à comparer. Si on se fonde sur des différences de localisation électronique, il faut à tout le moins qu'elles soient nettement visibles sur la surface d'isovaleur de la fonction d'onde (voir *encadré 1*). En tout état de cause, une méthode qualitative ne peut indiquer que des tendances. Mais malgré toutes ces limitations, en pratique, la méthode s'applique avec succès au-delà de son domaine de validité théorique et conduit à des conclusions correctes, selon N.T. Ahn, dans 80 % des cas [6].

**Structure électronique des molécules****Liaisons  $\sigma$  et liaisons  $\pi$** 

La comparaison des OM associées aux liaisons C-C de l'éthane et de l'éthylène (*figure 3*) montre que la double liaison est décrite à l'aide de deux OM de caractéristiques différentes,  $\sigma$  et  $\pi$ . On notera la similitude des orbitales  $\sigma$  de l'éthane et de l'éthylène. L'orbitale  $\pi$  est localisée dans des régions moins liantes (cf. *figure 1*) que l'orbitale  $\sigma$ , et la liaison correspondante est par conséquent plus faible. L'énergie moyenne de dissociation d'une liaison  $\sigma_{CC}$  est en effet d'environ 350 kJ/mol contre 250 kJ/mol pour la liaison  $\pi$ . On pourra également montrer l'origine de ces orbitales en construisant l'éthylène par interaction de deux fragments  $CH_2$ .

**Liaisons localisées sur plusieurs centres**

Il s'agit de toutes les molécules qui ne sont pas ou mal représentées par une seule structure de Lewis. On parle alors de liaisons « délocalisées » dont la description requiert le concept de mésomérie.

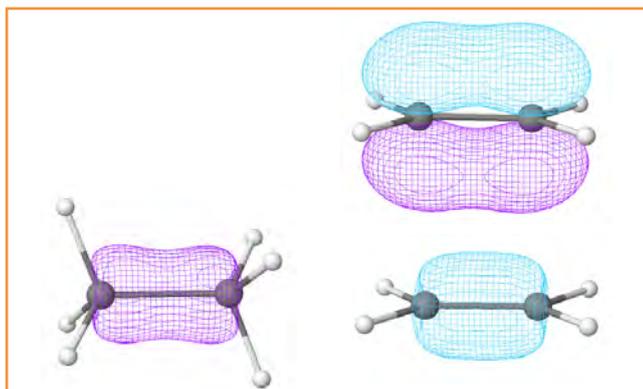


Figure 3 - Liaisons C-C. Orbitale  $\sigma$  de l'éthane (à gauche), orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  de l'éthylène (à droite).

Dans le cas de l'ozone, deux formes mésomères de poids égal sont indispensables à la description de la molécule :



Les orbitales montrent que sur les deux doublets impliqués dans la mésomérie, l'un est non liant, partagé par deux oxygènes, et correspond à l'orbitale non liante  $\pi_2$ , et l'autre liant, correspondant à l'orbitale  $\pi_1$  répartie sur les deux liaisons, soit deux « demi-liaisons  $\pi$  » (figure 4a).

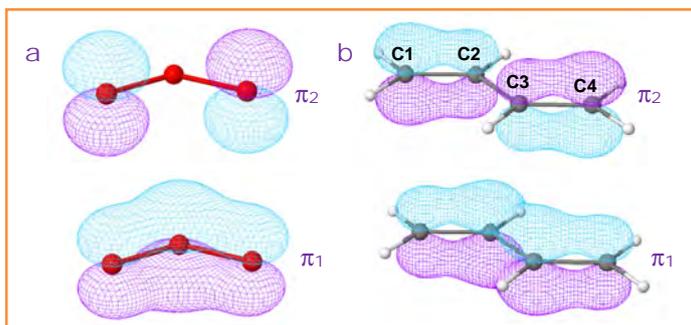
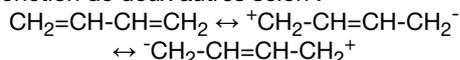


Figure 4 - Orbitales  $\pi$  doublement occupées (a) de l'ozone ; (b) du butadiène.

Dans le butadiène, une seule structure de Lewis représente assez bien la molécule, mais peut être améliorée par l'adjonction de deux autres selon :



Mais quelle est la contribution de ces formes ioniques ? L'examen des orbitales  $\pi$  occupées (figure 4b) montre que  $\pi_1$  est fortement liante entre les carbones centraux C2-C3, mais que  $\pi_2$  est antiliante entre ces atomes. Il ne peut en résulter qu'une liaison  $\pi$  assez faible, donc un faible poids des formes ioniques (un site permet son calcul en ligne [7]).

En familiarisant l'étudiant avec la description orbitaire, on peut aussi combattre une fréquente mésinterprétation des formes mésomères comme « molécules isomères en équilibre thermodynamique ».

### Électrophiles et nucléophiles

Une fois définis ces deux termes, l'étudiant admet aisément que les ions négatifs, les molécules neutres possédant un site négatif et les molécules possédant un doublet libre se

comportent comme des nucléophiles. Mais, plus généralement, ce caractère se traduit par une énergie élevée de la HO, ce qui ébauche un classement par pouvoir nucléophile (figure 5). On pourra aussi observer que la HO peut être plus ou moins « volumineuse » ou orientée, donc plus ou moins apte au recouvrement. On remarquera l'influence de l'électronégativité de l'atome lourd et de la charge dans les molécules et ions :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  etc.

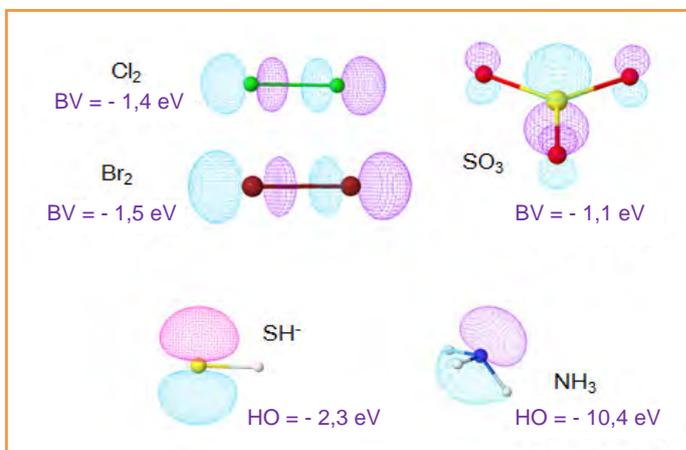


Figure 5 - HO des nucléophiles  $\text{NH}_3$  et  $\text{SH}^-$  ; BV des électrophiles  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  et  $\text{SO}_3$ .

La même étude peut se faire avec la BV des électrophiles. Le caractère électrophile des dihalogènes, qui ne présentent pourtant ni polarité ni lacune électronique, est dû à la présence d'une orbitale  $\sigma^*$  de basse énergie pointant de part et d'autre de la molécule, ce qui explique la géométrie de leur attaque « en piqué ».

Les molécules ayant une HO de basse énergie et une BV de haute énergie sont des électrophiles et nucléophiles faibles et ne présentent pas de liaisons fragiles. Elles sont en conséquence relativement inertes chimiquement : alcanes (méthane : HO = -13,3 eV ; BV = 4,7 eV), fluoroalcanes ( $\text{CF}_4$  : HO = -15,2 eV ; BV = 1,6 eV), diazote (HO = -14,4 eV ; BV = 1,1 eV)...

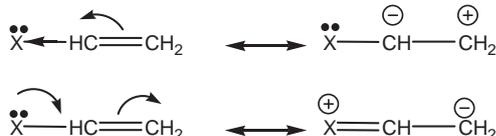
### Effets électroniques des substituants : exemple de l'éthylène substitué

La présentation des effets électroniques des substituants est souvent une source de perplexité pour l'étudiant et, en conséquence, un casse-tête pour l'enseignant.

Si on considère l'éthylène monosubstitué, l'effet du substituant est double : modification de la réactivité globale d'une part, et polarisation de l'orbitale  $\pi$  d'autre part, ce qui induit une régiosélectivité de l'attaque électrophile. Il est commode de distinguer les effets  $\sigma$  ou inductifs des effets  $\pi$  ou mésomères. L'effet inductif résulte d'une différence d'électronégativité entre le carbone et l'atome lié X, d'où une polarisation de la liaison C-X qui induit une perturbation de l'orbitale  $\pi$  de l'éthylène. L'effet mésomère a pour origine un recouvrement  $\pi$  entre des orbitales du substituant et celles des carbones. Il se traduit en général par un transfert électronique et c'est alors en quelque sorte une interaction électrophile-nucléophile intramoléculaire.

Malheureusement, ces deux effets agissent souvent en des sens opposés. Par exemple, les substituants X saturés à paire libre (X = halogène, OR, SH,  $\text{NH}_2$ ...) sont en général accepteurs  $\sigma$  (X étant plus électronégatif que C), mais

donneurs  $\pi$  ; en effet, ils possèdent des orbitales occupées de haute énergie (paires libres) et leurs orbitales vacantes ( $\sigma^*$ ) sont d'énergie beaucoup plus élevée que celle de l'orbitale  $\pi^*$  de l'éthylène. Ceci conduit aux deux effets antagonistes respectifs :



Le calcul de l'orbitale  $\pi$  (HO) permet de déterminer le bilan de ces deux interactions (figure 6). En effet, un substituant globalement donneur enrichit le groupement C=C en électrons et donc déstabilise ses orbitales. On constate par exemple qu'avec le substituant OH (modèle de OR), l'orbitale  $\pi$  est d'énergie plus élevée que celle de l'éthylène : OH est donc globalement donneur, l'effet  $\pi$  l'emportant sur l'effet  $\sigma$ . On met aussi en évidence l'effet de  $\text{CH}_3$ ,  $\sigma$  accepteur, puisque le carbone est plus électronégatif que H, mais globalement donneur grâce à un effet  $\pi$  donneur (hyperconjugaison) – participation de liaisons CH à la conjugaison –, ici prépondérant (voir aussi encadré 1). Cet effet est pratiquement absent de  $\text{CF}_3$ , les orbitales du fluor étant d'énergie trop basse pour perturber la liaison  $\pi$ . Le substituant  $\text{CF}_3$  peut être ainsi considéré comme purement  $\sigma$  attracteur. Avec le chlore, les effets donneur et accepteur sur l'énergie de la HO s'annihilent pratiquement, mais c'est l'effet  $\pi$  qui impose la polarisation.

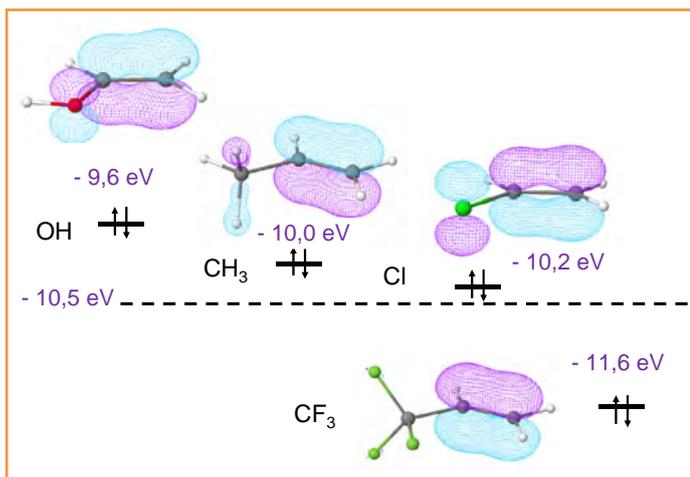


Figure 6 - Orbitales  $\pi$  (HO) de quelques dérivés de l'éthylène : éthénol (modèle d'éther d'éno), propène, chloroéthène et 3,3,3-trifluoropropène. L'énergie de la HO de l'éthylène non substitué est de - 10,5 eV.

Dans le butadiène (figure 4b), la HO est localisée de façon prépondérante en C1 et C4, ce qui ne peut être qualitativement expliqué par des formes mésomères.

La régiosélectivité de l'addition d'une molécule dissymétrique (règle de Markovnikov) est, selon l'orthodoxie, justifiée par la stabilité relative des deux carbocations intermédiaires pouvant être formés par l'attaque de l'électrophile. Ceci suppose que l'état de transition est proche du cation, donc que cette étape est endothermique, ce qui ne semble généralement pas le cas. L'examen de l'interaction des réactifs paraît donc plus approprié et permet de retrouver le résultat expérimental en considérant le plus grand recouvrement  $\pi$ -électrophile. Par exemple, dans l'addition de HCl,  $\text{H}^+$  se fixe sur

le carbone présentant le plus « gros » lobe (l'électrophile intervient par sa BV,  $\sigma^*$  de HCl ou autre, selon l'espèce protonée réactive dans le milieu considéré).

### Substitutions et élimination dans les halogénoalcanes

Les halogénoalcanes RX sont susceptibles de subir une réaction de substitution nucléophile. On présente habituellement le caractère électrophile du carbone de la liaison C-X comme résultant de la différence d'électronégativité des deux éléments, d'où une polarisation en  $\text{C}^+\text{X}^-$ . On s'attendrait ainsi à des dérivés d'autant plus réactifs que la différence d'électronégativité est plus importante. Pourtant, le plus réactif de la série est le dérivé iodé, alors que l'iode a la même électronégativité que le carbone. On peut alors arguer de la polarisabilité de la liaison C-I et de sa relative fragilité, mais l'analyse orbitalaire permet de comprendre aisément cette tendance. Le nucléophile opère un transfert électronique de sa HO vers la BV du substrat, l'orbitale  $\sigma^*$  de C-X, cette liaison se trouvant de ce fait progressivement affaiblie. Or l'énergie de l'orbitale  $\sigma^*$  de C-X est de 0,5 eV pour l'iodoéthane contre 0,8 eV pour le bromoéthane et 1,5 eV pour le chloroéthane. De même, l'absence de réactivité des dérivés fluorés, dont la liaison C-F est pourtant la plus polaire, s'explique par la forte énergie de dissociation de cette liaison, mais se manifeste également par l'énergie très élevée (4,9 eV pour le fluoroéthane) de l'orbitale  $\sigma^*$ , qui n'est d'ailleurs pas la BV. Il existe d'ailleurs une relation entre l'énergie de liaison, l'écart  $\sigma$ - $\sigma^*$  et la polarisabilité, la « dureté absolue » constituant un concept unificateur [8].

Par ailleurs, dans la réaction  $\text{S}_{\text{N}}2$  (figure 7), l'approche *anti* par la zone opposée à l'halogène (conduisant à « l'inversion de Walden ») est clairement favorisée par rapport à l'approche *syn*, qui n'entraîne qu'un très faible recouvrement.

Enfin, on peut voir que la BV des dérivés halogénés présente une localisation secondaire sur l'hydrogène du méthyle adjacent en position *anti* (participation d'une orbitale  $\sigma^*$  des C-H), suggérant la possibilité d'une compétition de l'élimination E2 avec la  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Mais le recouvrement lors de l'approche E2 étant manifestement très faible, c'est l'interaction électrostatique qui est ici discriminante : dans le chloroéthane, la charge de l'hydrogène est positive ( $\approx 0,1$ ), tandis que celle du carbone est négative ( $\approx -0,1$ ). C'est pourquoi les bases fortes anioniques de Brønsted favorisent l'élimination.

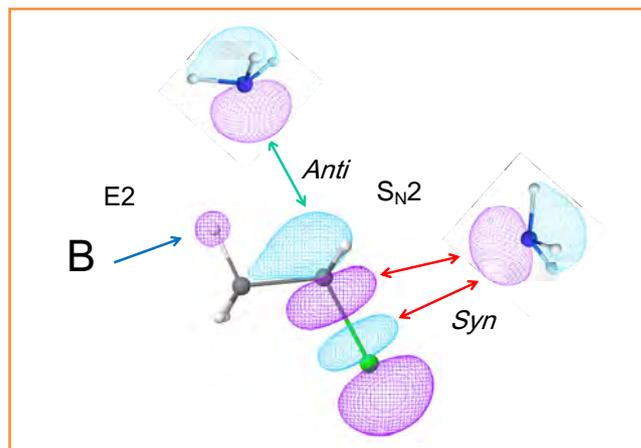


Figure 7 - La BV du chloroéthane est une orbitale  $\sigma^*$  de C-Cl avec une localisation secondaire sur un hydrogène du méthyle adjacent.

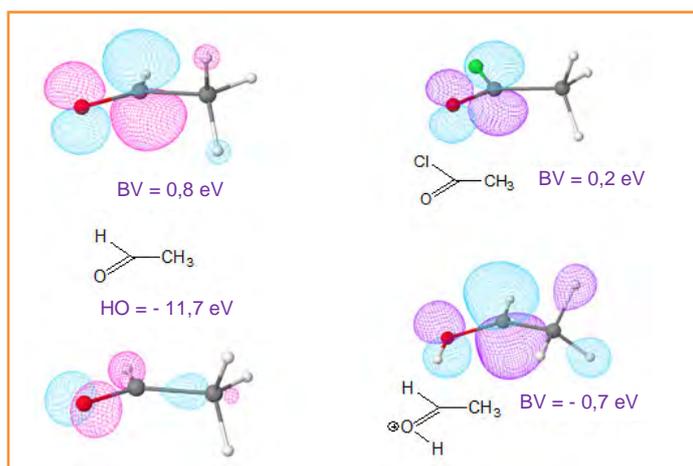


Figure 8 - Orbitales frontalières de l'éthanal (à gauche) ; BV du chlorure d'acétyle et de l'éthanal protoné (à droite).

### Réactivité des dérivés carbonylés

Le contraste entre la réactivité des doubles liaisons C=C et C=O ressort à l'évidence du simple examen de leurs orbitales frontalières. Sur l'exemple de l'éthanal (figure 8), on voit que la HO n'est plus l'orbitale  $\pi$  de C=O (à -12,8 eV), mais une orbitale centrée principalement sur l'oxygène, correspondant à une paire libre de la représentation de Lewis, qui lui confère de faibles propriétés basiques. La BV est l'orbitale  $\pi^*$  de C=O, principalement localisée sur le carbone, laissant prévoir l'attaque de ce site par des nucléophiles. Cette orbitale est nettement plus basse (0,8 eV) que l'orbitale  $\pi^*$  de l'éthylène (1,4 eV), mais pas assez pour faire de l'éthanal un électrophile fort. C'est pourquoi ces réactions ne sont rapides qu'en présence d'un catalyseur acide (assistance électrophile). De fait, la forme protonnée de l'éthanal montre une orbitale  $\pi^*$  fortement abaissée (-7,1 eV, valeur exagérée par l'absence de solvant) et à la polarisation plus marquée. On voit aussi que la réactivité du chlorure d'acétyle est supérieure à celle de l'aldéhyde. L'énergie de la BV permet une comparaison des divers dérivés carbonylés vis-à-vis de l'addition nucléophile (exemples : acétate de méthyle, BV = 1,1 eV ; éthanamide, BV = 1,5 eV).

Comme dans les halogénoalcanes, la BV de l'éthanal présente une localisation secondaire sur des hydrogènes du méthyle, suggérant la possibilité d'une capture de proton par une base.

### Substitution électrophile aromatique et règles de Hollemann

Dans ce type de réaction, une difficulté peut surgir du fait que les HO sont parfois dégénérées. C'est le cas du nitrobenzène (figure 9) : il faut tenir compte de la HO et de la HO-1, quasi dégénérées, de sorte qu'on ne peut, à leur simple examen, déduire l'orientation *méta* de la deuxième substitution. Cependant, on explique bien sa plus faible réactivité par le niveau de ces orbitales comparé à celui des HO du benzène (-9,6 eV) ; en outre, les charges de Mulliken favorisent nettement les sommets *méta* (-0,14) par rapport aux *ortho* (-0,07) et au *para* (-0,09). Le recours aux charges atomiques peut se justifier ici par le fait que les électrophiles utilisés sont souvent des ions (ex :  $\text{NO}_2^+$ ) ou des entités très fortement polarisées (ex :  $\text{SO}_3$ ). Mais on rencontre bien ici les limites de la méthode.

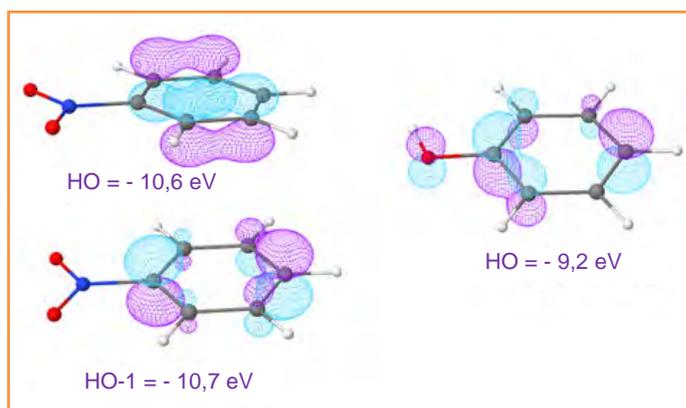


Figure 9 - Orbitales du nitrobenzène et du phénol impliquées dans la réaction de substitution électrophile aromatique.

En revanche, la HO du phénol (-9,6 eV) est nettement au-dessus de la HO-1 (-9,8 eV) et montre clairement l'attaque préférentielle en *ortho* et *para*, confirmée par les charges atomiques, ainsi que sa plus grande réactivité que celle du benzène. Le dibrome donne donc rapidement, et sans catalyseur, le 2,3,5-tribromophénol.

De même, la sélectivité (cinétique) de la substitution du naphthalène, ainsi que celles du furane et du pyrrole (entre autres) sont aisément prévisibles à l'examen de leurs HO.

### D'autres exemples

Nous nous sommes limités à des exemples correspondant aux mécanismes de la chimie élémentaire, précisément parce qu'il n'est pas dans les habitudes de les présenter systématiquement en termes orbitaux. Mais les orbitales de la base permettent aussi la discussion plus classique des cycloadditions, notamment les réactions de Diels-Alder : corrélation de la vitesse de réaction avec la différence BV(diéno-phile)-HO(diène), régiosélectivité et *endo* sélectivité.

L'écart HO-BV donne aussi une idée des variations relatives de la fréquence d'absorption dans le domaine UV-visible, permettant de mettre en évidence l'effet qualitatif de la conjugaison et de la substitution.

### Conclusion

La chimie orbitale ne supplantera certes pas les méthodes plus classiques d'approche de la structure et de la réactivité. Elle peut cependant apporter, selon les cas, une vision plus synthétique ou complémentaire et même, parfois, une solution à des problèmes rebelles aux représentations de Lewis et formes mésomères. Il ne faut pas non plus négliger l'attrait certain que peut exercer un joli dessin en 3D et en couleur sur les étudiants et, avouons-le, sur les enseignants ! Avouons-nous aussi qu'en tant que chimistes théoriciens, il ne nous déplairait pas qu'un contact précoce et fructueux avec notre discipline suscite chez les étudiants de l'intérêt, voire des vocations, dans la suite de leurs études ?

Les auteurs remercient, pour leurs contributions à OrbitalMol, Marie-France Couret (LCT-UPMC), qui a aidé à la mise en place du site, et Qianqian Ma (étudiante UPMC, stage L3), qui a significativement enrichi la base d'orbitales. Ils sont également très reconnaissants à François Volatron (LCT-UPMC) et Claudine Gutlé (LISA-Paris 7) pour leur relecture de ce texte et leurs suggestions ayant permis de l'améliorer.

## Pour en savoir plus

- Anh N.T., *Orbitales frontières*, EDP Sciences/CNRS Éditions, 1995.
- Jean Y., Volatron F., *Structure électronique des molécules*, Dunod, 2003.
- Chaquin P., *Manuel de chimie théorique*, Ellipses, 2000.
- Rauk A., *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, 2001.
- Fleming I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, 1970.
- Fleming I., *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, 2009.
- Albright T.A., Burdett J.K., Whangbo M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, 1985.

## Notes et références

- [1] Berlin T., Binding regions in diatomic molecules, *J. Chem. Phys.*, 1951, 19(2), p. 208.
- [2] Chaquin P., Fuster F., *OrbiMol*, [www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol](http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol)
- [3] [www.jmol.org](http://www.jmol.org)
- [4] [www.java.com](http://www.java.com)
- [5] Frisch M.J. et al., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004 ; [www.gaussian.com](http://www.gaussian.com)
- [6] Anh N.T., *Orbitales frontières*, EDP Sciences/CNRS Éditions, 1995, p. 2. Sur les limitations de la méthode, voir ibid. p. 191 et suivantes.

- [7] Humbel S., Getting the weights of Lewis structures out of Hückel theory: Hückel-Lewis configuration interaction (HL-CI), *J. Chem. Educ.*, 2007, 84, p. 1056 ; Goudard N., Carissan Y., Hagebaum-Reignier D., Humbel S. : [www.hulis.free.fr](http://www.hulis.free.fr)
- [8] Chaquin P., Électronégativité absolue, dureté absolue et orbitales frontières : des repères théoriques et expérimentaux pour la chimie moléculaire, *L'Act. Chim.*, 2006, 303, p. 44.



P. Chaquin

**Patrick Chaquin** (auteur correspondant) est professeur émérite et **Franck Fuster** est maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Théorique\*.



F. Fuster

\* UPMC Université Paris 6, UMR 7616, CNRS/Sorbonne Universités, Laboratoire de Chimie Théorique, Case courrier 137, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.  
Courriels : [chaquin@lct.jussieu.fr](mailto:chaquin@lct.jussieu.fr), [franck.fuster@upmc.fr](mailto:franck.fuster@upmc.fr)

**udppc**

L'Union des professeurs de physique et de chimie  
Une association d'enseignants  
au service des enseignants  
[www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)

**CONSULTEZ BupDoc**  
<http://udppc.asso.fr/bupdoc>

**ENVOYEZ DES ARTICLES**  
[lebup.secretaire@udppc.asso.fr](mailto:lebup.secretaire@udppc.asso.fr)

**CONGRÈS**  
Orléans  
27-30 oct.  
2013

**Le Bup**  
une revue scientifique  
Tous les Bup  
de 1907 à ce jour  
en téléchargement gratuit  
pour toute adhésion  
et abonnement  
[abonnement@udppc.asso.fr](mailto:abonnement@udppc.asso.fr)

Siège social et courrier : 42, rue Saint-Jacques - 75005 PARIS  
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61  
<http://www.udppc.asso.fr/>

# La chimie innovante récompensée

## Les lauréats des prix Pierre Potier et ChemStart'Up 2012

Roselyne Messal

Le prix Pierre Potier, créé en 2006 par le Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, en partenariat avec la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC) et l'Union des Industries Chimiques (UIC), récompense chaque année des produits ou procédés chimiques innovants qui contribuent au respect de l'homme et de son environnement et dont les applications sont au cœur de la vie quotidienne – en hommage à Pierre Potier, une personnalité exceptionnelle à l'origine de deux des anticancéreux les plus vendus au monde : le Taxotère® et la Navelbine®.



### Trophées et Médailles 2012

Pigments dispersibles pour peinture en poudre, cire antidérapante, couleurs végétales, procédé de recyclage de terres rares, de récupération d'iode dans les effluents, procédé vert pour la synthèse du graphène... figuraient parmi les 29 dossiers de cette 7<sup>e</sup> édition, démontrant la diversité et la bonne vitalité de la recherche et de l'innovation. Cette année, le jury a attribué trois trophées et deux médailles :

- Trophée à **Arkema** (catégorie Produit) pour son Altuglas® ShieldUp, un **verre acrylique nanostructuré**, léger et ultra résistant, qui allie deux composants – le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), déjà connu pour ses propriétés optiques exceptionnelles et sa résistance aux rayures et au vieillissement, et un élastomère – organisés à l'échelle nanométrique. Résultat : un vitrage totalement recyclable, alliant transparence parfaite et résistances mécanique et chimique, avec une facilité de mise en œuvre par thermoformage. Beaucoup plus léger que le verre qu'il remplace, ce matériau trouve de nouvelles applications dans l'industrie automobile, l'aéronautique, les vitrages sécuritaires... Dix ans de recherche auront été nécessaires pour sa mise au point ; développé à Lacq, le produit est fabriqué à Carling en Lorraine.
- Trophée à **Sanofi** (catégorie Procédé), pour une **nouvelle voie de synthèse** beaucoup plus rapide de l'**artémisinine**, substance

naturelle issue de l'armoise, utilisée dans le **traitement du paludisme**. Développé en collaboration avec IOWH (Institute for One World Health) et Amyris Biotechnologies, ce procédé d'hémi-synthèse à partir de levures découvertes par J. Kiesling (Université Berkeley, Californie) a bénéficié des compétences de Sanofi en matière de technologies de fermentation, développement chimique et industrialisation. Qualifié dès 2010 à l'échelle semi-industrielle, le nouveau procédé, sensiblement amélioré, met en œuvre des technologies « vertes » (catalyse, photo-oxygénation). Sa production industrielle d'ici fin 2012 permettra de couvrir une grande partie des besoins mondiaux à un prix stabilisé, répondant ainsi à un véritable **enjeu de santé publique**.

- Trophée à **Fermentalg** (catégorie Procédé), une société de **biotechnologie** industrielle créée en 2009 qui a développé un procédé unique et breveté d'exploitation industrielle des **micro-algues**, basé sur la **mixotrophie**. Les micro-algues sont en effet des organismes mixotrophes – ils se nourrissent à la fois par autotrophie (absorption de lumière) et par hétérotrophie (absorption de produits organiques) – et ont la capacité de produire certaines molécules à haute valeur ajoutée pour des marchés divers (cosmétique, nutrition, chimie verte, biocarburants...). Leur culture en fermenteurs à partir de substrats organiques et en présence de lumière permet d'optimiser les rendements en biomasse et la productivité dans des conditions de stérilité contrôlée (pas de pesticides...), l'eau issue de l'étape étant réutilisée. Cette



Figure 1 - De gauche à droite : La Twizy de Renault : véhicule électrique avec toit en plaque PMMA Altuglas® ShieldUp (photo © Renault Marketing 3D-Commerce/Arkema, DR) ; Synthèse de l'artémisinine : photo-oxydation (site de Garesio, Italie) (photo Sanofi, DR) ; Des micro-algues pour de futurs biocarburants ? (photos Jean Michel Lesaux/Fermentalg, DR).

approche permet d'envisager la valorisation de coproduits industriels (glycérol, lactose, dérivés de cellulose). Après dix années de recherche et de mise au point, le procédé est en cours d'industrialisation pour plusieurs souches algales brevetées, notamment la *Botryococcus braunii*, qui présente la particularité de produire de manière extracellulaire des hydrocarbures utilisables comme kérosène après hydrocraquage, ainsi que d'autres molécules d'intérêt.

Fermentalg a déjà signé un accord industriel avec le groupe Sofiprotéol pour produire des oméga-3 et est engagée dans d'autres programmes (chimie verte et marché des biocarburants).

- Médaille à **BASF** (catégorie Procédé), pour son **procédé industriel en milieu aqueux pour la production de structures métallo-organiques de type MOF** (Basolite A520), de nouveaux matériaux pouvant intervenir dans le stockage de gaz, la vectorisation d'actifs. Pionnier dans ce développement, BASF concrétise plusieurs années de partenariat recherche académique/recherche industrielle et une étroite collaboration avec Gérard Férey, Médaille d'or 2010 du CNRS pour ses « metal organic frameworks » (MOF)\*. Dès 2008 était mise au point la production industrielle de trois différents MOF (100 kg/jour). Aujourd'hui, la synthèse industrielle s'effectue en milieu aqueux (production des deux premières tonnes de Basolite A520 dès décembre 2010). C'est à ce jour le seul procédé industriel de MOF aluminium qui permet leur fabrication en milieu aqueux à l'échelle de la tonne, avec de nombreux avantages (réduction des coûts, impact environnemental, sécurité du personnel). Cette innovation de la chimie ouvre la voie à des applications très variées dans les secteurs de l'énergie, des transports et de la santé.

- Médaille à **Wheatoleo** (catégorie Start-up), une société de **bio-technologie et chimie verte**, qui exploite depuis 1996 les brevets déposés par ARD (Agro-industrie Recherches et Développements) sur l'utilisation des **co-produits agricoles pour la synthèse de tensioactifs** (recherche soutenue par la Communauté européenne, l'Ademe et la Région Champagne-Ardenne). Le procédé est en total respect de la chimie verte (économe en énergie, pas de produits fossiles, sans rejet d'effluents) et ces agro-tensioactifs innovants (APP (alkyl poly pentosides) et sophoroses lipides), qui utilisent le son de blé et des alcools gras végétaux, sont peu irritants et biodégradables. En plein développement et déjà acteur dans les tensioactifs non ioniques, Wheatoleo renforce son équipe pour aborder à l'international des marchés variés (cosmétique, détergence ménagère, nettoyage industriel, produits phytosanitaires).

## Prix ChemStart'Up

Associé au prix Pierre Potier, le prix ChemStart'Up, destiné à favoriser l'implantation de jeunes entreprises innovantes ayant de réelles perspectives de développement industriel (donc de créations d'emplois), a été attribué à **Ecoat**, une start-up créée en 2011 à Grasse, pour ses **nouveaux polymères biosourcés destinés à l'industrie des peintures**. Avec huit chercheurs, Ecoat a développé et breveté un nouveau mécanisme réactionnel basé sur des synthons d'origine végétale greffables sur de nombreux polymères. Ce mécanisme s'active lors de l'application de la peinture, substituant le séchage oxydatif de la peinture catalysé habituellement par des sels de cobalt. Résultat : une peinture avec une durabilité nettement accrue, sans aucun sel de métaux lourds.

Cette start-up, qui innove également dans les résines de peinture « alkydes » à l'eau et d'origine naturelle, vient de lancer la marque Secoia, avec une large gamme de résines basée sur la substitution de matières premières fossiles et l'utilisation de systèmes réticulants (figure 2).

Par ailleurs, le brevet est exploitable dans de nombreux autres polymères (acrylique, époxy, polyester) et autres industries (adhésifs, papier, construction...) – des collaborations et licences sont déjà en cours. Ecoat a signé une collaboration industrielle en région Aquitaine pour produire et lancer ses technologies sur le marché européen. Avec dix ingénieurs et docteurs recrutés depuis sa création, cette start-up en pleine croissance s'attend à une forte progression de son chiffre d'affaires (1,5 millions d'euros pour 2012).

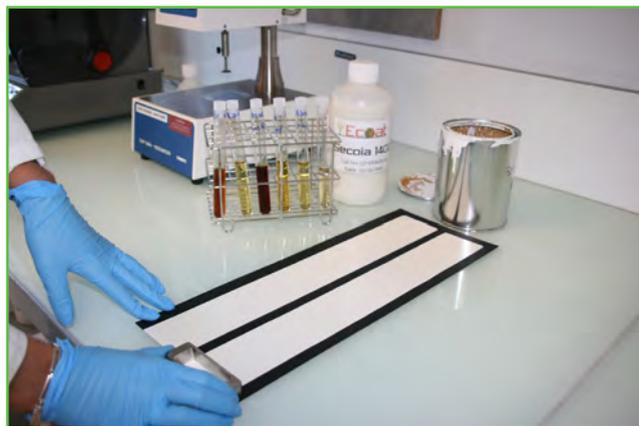


Photo Ecoat, DR.

Figure 2 - Émulsion Secoia : films de peinture pour tests par abrasion humide (on aperçoit dans les tubes à essais différentes résines synthétisées au laboratoire).

Les prix ont été remis au Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie le 12 septembre dernier, en présence d'Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005, Philippe Goebel, président de l'UIC, Maurice Leroy, président de la FFC, et Arnaud Montebourg, ministre du Redressement productif. Les lauréats et intervenants ont tous rappelé le dynamisme de l'industrie chimique, une industrie incontournable, capable de répondre aux enjeux du futur (eau, énergie, matières premières...) en apportant des solutions techniques et durables.



Remise des prix Pierre Potier au Ministère de l'Industrie le 12 septembre dernier.

Bien conscient de l'importance de l'industrie chimique en France, le ministre a tenu à rassurer les lauréats et le public en promettant, « pour défendre les atouts de la compétitivité », le soutien financier et le renforcement des outils nécessaires à l'innovation (pôles de compétitivité, programme des investissements d'avenir (PIA), Instituts d'excellence en matière d'énergie décarbonée (IEED), maintien du crédit impôt recherche (CIR), aide aux start-up, création de la Banque publique d'investissement (BPI)...).

Au fil des ans, le prix Pierre Potier est devenu un label qui valorise l'image de la chimie et offre aux entreprises une vraie reconnaissance. Un cercle des lauréats est en cours de lancement ; il favorisera le partage d'expériences et la rencontre d'autres acteurs du développement durable, pour susciter dès maintenant des candidatures pour les prix 2013.

\* Voir l'entretien « Trajectoire des MOF : du laboratoire à l'industrie » sur le site de l'Institut de chimie, [www.cnrs.fr/inc/communication/direct\\_labos/itvfereybasf.htm](http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/itvfereybasf.htm)



**Roselyne Messal**  
est journaliste à *L'Actualité Chimique*\*.

\* SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris.  
Courriel : [redaction@lactualitechimique.org](mailto:redaction@lactualitechimique.org)  
[www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

# La guerre des terres rares

Régis Poisson

## Résumé

Ces quinze dernières années, les terres rares sont devenues indispensables à l'élaboration de produits de hautes technologies critiques en matière d'énergie ou d'application militaire. Au départ, elles constituaient un très faible marché, mais le développement des technologies propres dans les années 1990, à l'initiative des pays développés, a conduit à une explosion de la demande (alliages métalliques pour les batteries, aimants permanents pour les éoliennes, luminophores pour l'éclairage de basse énergie). Leur extraction étant polluante et les Chinois en proposant des concentrés à bas coût, les pays développés se sont retirés de cette activité, la laissant aux Chinois. En 2010, la Chine diminue brutalement ses quotas d'exportation de terres rares, mettant dans une situation délicate l'industrie basée sur celles-ci qui réalise brutalement, mais un peu tard, que la Chine est en position de monopole (elle en fournit 97 %) et qu'il n'y a pas de plan B. La contre-attaque est lancée. Les Américains possédant l'une des plus grandes réserves de terres rares mettent de gros moyens. L'Europe, autour de Rhodia Rare Earth Systems se mobilise dans la recherche de nouveaux approvisionnements et le recyclage des produits en fin de vie. Les Japonais, les plus menacés, se lancent dans le même processus. De son côté, la Chine, qui a en fait mesuré le danger des dégâts environnementaux créés par leur extraction intensive, souhaite elle aussi trouver des approvisionnements extérieurs. Par ailleurs, elle veut profiter de sa croissance interne pour assurer la fourniture des meilleurs produits finis sur son marché et prendre définitivement une position de leader mondial sur les produits... Cet article a pour objet de cerner les causes de cette situation désolante dans laquelle les pays développés (États-Unis, Europe, Japon et Corée) se sont plongés et de faire le point sur la pertinence et la nature de la contre-attaque qui se met en place.

## Mots-clés

**Terres rares, Chine, technologies propres, traitement des minerais.**

## Abstract

### The rare earths war

These last fifteen years, the rare earths have come to be essential in the manufacturing of the high technology products critical for the energy saving and the military applications. At the beginning, rare earths market was very small. The development of clean technology in the years 1990, at the initiative of the developed countries, led to a burst of the demand (metal alloys for batteries, permanent magnet and phosphors for low energy lighting). Their extraction processes being very polluting, China starting to offer rare earths concentrates at low cost, the developed countries gave up their extraction activity to the profit of the Chinese. In 2010, China reduced brutally its rare earths exportation allocations, leading the rare earths based industry in quite a difficult situation. Developed countries discover brutally, but a bit too late, that China is in position of monopole, supplying 97% of the rare earths, and that there is no alternative plan! The counter-attack is launched. The USA, owning one of the largest rare earths resources, mobilize considerable means for extraction, separation and manufacturing of end products. Europe, with Rhodia Rare Earth Systems (now Solvay), focus on the research of new sources of rare earths and the recycling of end-of-life products. Japan, the most threatened, is going in the same direction. For its part, China has measured the danger of its environmental damages created by this intensive extraction of rare earths. It wishes, as well, find external supply. Furthermore, as long as the internal growth is present, Chinese want to take advantage of this situation to ensure the supply of the best products in their domestic market and through this, to build a definitive leadership on the rare earths products. This article's goal is to better identify the reasons of this depressing situation where developed countries (USA, Europe, Japan and Korea) are immersed and to take stock of the relevance and the nature of the counter-attack which is taking place.

## Keywords

**Rare earths, China, clean technologies, minerals treatment.**

Le 14 mars dernier, *Les Échos* titraient : « Terres rares : l'Europe, les États-Unis et le Japon bataillent contre la Chine ». Les trois partenaires « occidentaux » ont porté plainte à l'Organisation mondiale du commerce (OMC) contre les restrictions de la Chine sur les exportations de ces métaux indispensables aux produits de haute technologie. La veille, nous avions vu aux informations Barack Obama qui s'exprimait avec force sur le sujet.

Selon *Les Échos*, le Japon en consomme 32 000 tonnes, les États-Unis 11 000, l'Europe 11 000, le reste hors Asie 5 000 et la

**Chine 72 000**, soit au total 131 000 tonnes. La Chine est pratiquement le seul fournisseur.

Comme montré dans la *figure 1*, les quotas d'exportation sont de plus en plus sévères. Le prix moyen des terres rares explose, creusant le désavantage de coût des produits fabriqués hors de Chine [1].

En quelque sorte, non contente d'être un grand fournisseur de produits à base de terres rares, la Chine est pratiquement le seul fournisseur de terres rares et est en position de faire la loi dans le domaine de leurs applications [2]. Ceci pénalise fortement les fabricants

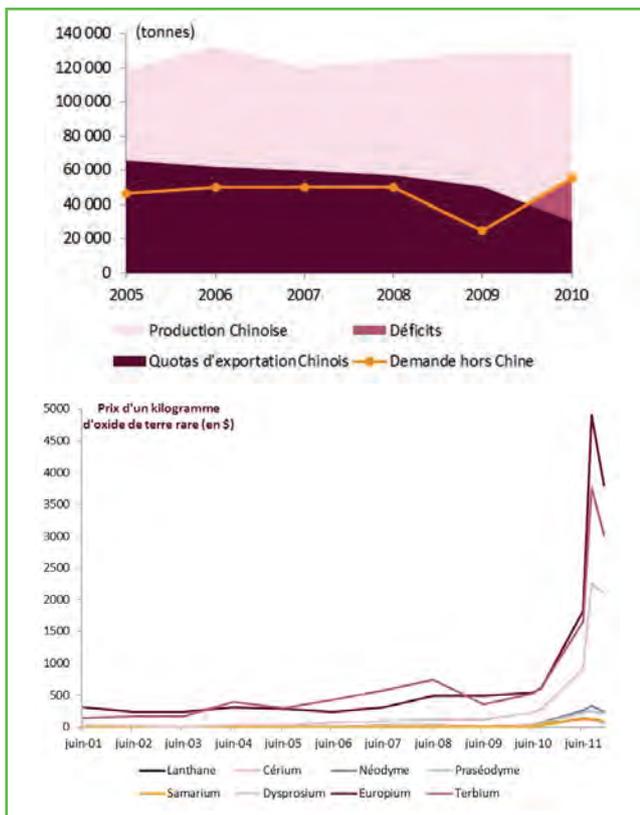


Figure 1 - Évolution des quotats d'exportation chinois et des prix des terres rares [1].

occidentaux de produits de technologie propre, comme les véhicules électriques (aimants NdFeB), les véhicules hybrides (batteries NiMH), les éoliennes (aimants NdFeB) et les ampoules fluorescentes basse énergie (yttrium, europium et terbium), mais aussi de nombreux autres produits contenant des composants à base de terres rares comme ceux utilisés dans les avions à réaction, les équipements militaires, le contrôle de la pollution des moteurs à combustion, l'imagerie médicale, la radiothérapie, et d'autres équipements électriques ou électroniques tels que les condensateurs céramiques, les supraconducteurs, les ordinateurs, les Smartphones, etc. [3-4] (encadré 1).

## Les débuts des terres rares

### L'origine des terres rares en France

Les hasards de la vie ont voulu que je commence ma carrière (en 1971) à l'usine des terres rares de La Rochelle et que j'ai assuré la direction des recherches de cette activité jusqu'en 1992.

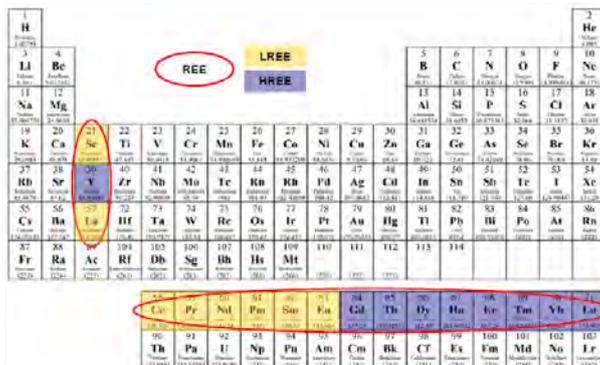
En 1962, dans le contexte post-gaullien de la mise en place d'un secteur chimique français fort, à l'image de celui de l'Allemagne, des actifs chimiques de Pechiney et de Saint-Gobain ont été regroupés dans une société commune Pechiney-Saint-Gobain. En l'occurrence, cette usine de terres rares provenait de Pechiney. À cette époque, elle était vétuste, basée sur une séparation des terres rares par cristallisation fractionnée, peu rentable, et positionnée sur un marché très étroit. Fort du conseil du Dr H.B.G. Casimir, directeur du laboratoire Philips de Eindhoven et premier président de l'EIRMA (European Industrial Research Management Association), assurant que les terres rares étaient promises à un grand avenir dans le développement futur de l'électronique, le directeur général de l'époque décida de garder cette usine et d'y investir.

En 1971, elle produisait encore les fabrications d'origine telles que les sels de thorium pour les manchons incandescents [5], utilisés principalement dans les lamparos en Asie du sud-est... (sic !), et

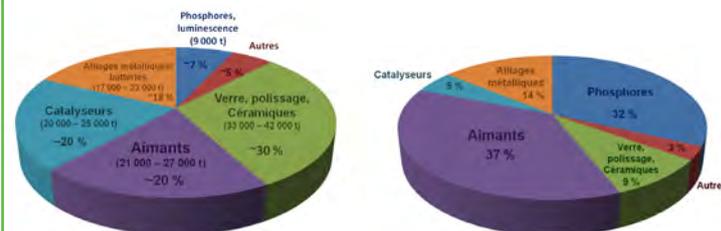
### Encadré 1

## Terres rares et applications [4]

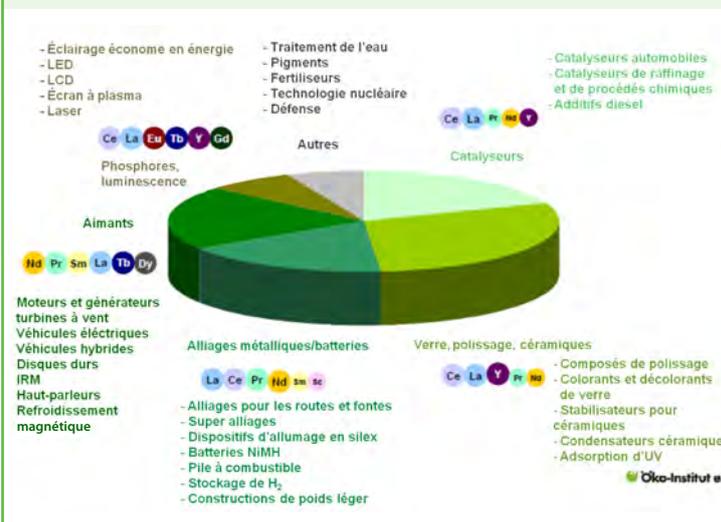
Les terres rares regroupent quinze éléments de la classification périodique, du numéro atomique 57 à 71, auxquels on a coutume d'ajouter deux autres éléments : le scandium et l'yttrium. On distingue huit terres rares légères (les cériques, LREE) et neuf lourdes (les yttriques, HREE) ; on comprend que le critère de classement n'est pas la masse puisque l'yttrium est un des éléments les plus légers. En fait, la façon dont on peut séparer ces terres rares est partiellement empirique. C'est la logique des chimistes !



Leurs principales applications et leur distribution en volume sont données dans la figure ci-dessous en tonnes. On distingue cinq grands secteurs d'applications, dont quatre d'égal volume. La partie droite de la figure donne la distribution en valeur. Les luminophores, le plus petit marché en volume, représentent 30 % du marché en valeur, à peu près équivalent à celui des aimants permanents. Si on rentre plus dans le détail, on comprend que chaque grand secteur contient de nombreux segments, reposant chacun sur des terres rares spécifiques. La valeur du marché des luminophores s'explique par le fait que ces produits sont basés sur des terres rares qui sont plus rares, donc plus chères. C'est le cas de l'europium qui est une terre rare légère, et des terbium, yttrium, gadolinium qui sont des terres rares lourdes. Encore la logique des chimistes !



La différence de prix entre les alliages et les aimants tient en partie à l'utilisation de terres rares lourdes. De toute façon, la rareté relative des produits dépend de la nature du minerai : la bastnaésite est riche en cériques, le xénotime est riche en yttrium.



le « mischmetal » (mélange de plusieurs métaux de terres rares), utilisé pour fabriquer sur place des pierres à briquet destinées au monde entier. S'étaient ajoutés de nouveaux produits en devenant comme les « Cerox » (oxyde de cérium) pour le polissage du verre, l'euporium et l'yttrium pour la télévision en couleur, le néodyme pour les verres.

Fort des développements du CEA dans l'extraction de l'uranium, l'usine venait de passer à l'extraction liquide/liquide pour la séparation des terres rares. Cette activité n'en restait pas moins positionnée sur un marché étroit et perdait de l'argent.

### Situation générale à la fin des années 1980

Les marchés s'étaient effectivement développés : luminophores pour les téléviseurs couleur à tubes cathodiques, aimants samarium/cobalt pour les baladeurs (Sony), catalyse de postcombustion des automobiles à essence (cérium et terres rares trivalentes), cracking catalytique des essences (FCC), catalyseurs organométalliques, ampoules fluorescentes trichromatiques mises sur le marché en 1990 (maintenant appelées « à basse consommation d'énergie »), pour ne citer que les principaux. En 1982 apparaissait un aimant révolutionnaire : le néodyme fer/bore (NdFeB).

Au début des années 1980, la production de minerais était de l'ordre de 50 à 60 000 t, dont 25 000 sous forme de monazite (Australie 60 %, Inde 20 %, Brésil 12 %, Malaisie 8 %), 15 000 sous forme de bastnaésite (États-Unis) et 10 à 20 000 en Chine.

Les producteurs d'oxydes purifiés étaient Rhône-Poulenc en France, traitant la monazite australienne et centré sur les applications électroniques et la catalyse, Molycorp Inc. aux États-Unis, traitant son propre minerai et centré sur les cériques pour les poudres de polissage et la catalyse ainsi que sur l'euporium pour les luminophores, et Mitsubishi Chemical Industries au Japon. Pour les métaux et alliages, on trouvait Santoku Corp. et Sumitomo Special Metals au Japon, Godtschmidt et Treibacher en Europe, Research Chemicals aux États-Unis.

À l'époque, donc avant que Deng Xiaoping se dévoile au printemps 1992 en lançant « *Le Moyen-Orient a le pétrole... La Chine a les terres rares* », on était loin d'avoir compris que les Chinois avaient une stratégie dans le domaine des terres rares et qu'elle était en fait en place depuis dix ans... Pourtant, à la fin des années 1980, les prix très faibles des terres rares chinoises commençaient à mettre à mal l'industrie américaine, qui dominait jusqu'alors le marché grâce à l'exploitation de la mine californienne de Molycorp Inc. (Mountain Pass), une des plus grandes réserves mondiales.

### Comment en est-on arrivé là ? Quel a été le jeu des acteurs ?

Donc nos grands guerriers vainqueurs du monde avec un passif de 50 millions de morts lors de leur dernière échauffourée, récemment concentrés sur le bien-être de leurs citoyens et le sauvetage de la planète, n'ont pas pris au sérieux les problèmes géopolitiques des terres rares. Ils s'agacent maintenant d'avoir été pris au piège par ce pays communiste si longtemps affaibli par ses problèmes politiques et qui veut établir sa suprématie dans notre monde libéral et démocratique.

### L'Europe

L'acteur est Rhône-Poulenc, leader mondial des terres rares séparées (50 % de parts de marché !) avec une usine à La Rochelle qui exporte 90 % de sa production. Le groupe a continuellement conforté sa position sur les marchés en construisant un atelier dans l'usine de Freeport Texas (1980), puis en mettant en place des joint ventures au Japon avec Sumitomo Metal Mining (Nippon Rare



© Brücke-Osteuropa/Wikimedia.

Terres rares issues de la mine de Baotou (Mongolie, Chine) : praséodyme, lanthane, cérium et néodyme.

Earths, 1986) et avec Santoku (Anan Kasei, 1993) pour produire localement, et enfin en rachetant Research Chemicals à Phoenix aux États-Unis (1987) pour produire des métaux.

Dès 1980, Rhône-Poulenc avait vu poindre des concentrés de terres rares venant du sud de la Chine et provenant d'argiles substituées aux terres rares (lourdes). L'image que l'on en avait était que chaque « ferme » chinoise se faisait un revenu secondaire en lixiviant ses argiles ; les coopératives venaient récupérer ces lixiviats et les traitaient.

On n'avait pas imaginé par contre que les Chinois sauraient les séparer comme nous par un procédé d'extraction liquide/liquide. Tragique méprise car dès 1987, on découvre qu'ils ont un atelier de séparation, moins sophistiqué que le nôtre mais selon le même type de procédé, et des mélangeurs/décanteurs semblables aux nôtres. Par ailleurs, chacun sait que les diagrammes de McCabe et Thiele pour dimensionner l'extraction liquide/liquide font partie des bases du génie chimique !

1992 est une année clef. Le minerai de monazite riche en thorium produit inévitablement des déchets radioactifs de faible radioactivité. Ces déchets sont cependant envoyés au site de la Manche de l'Andra. Le site étant plein, l'agence ouvre un nouveau, mais considère qu'elle ne peut plus y intégrer les déchets de Rhône-Poulenc (!), qui se retrouve donc avec ses déchets sur les bras le temps de trouver une solution. Un signalement est fait par le maire de La Rochelle compte tenu de la proximité de l'usine des lieux d'habitation et de l'émotion des écologistes locaux et un débat réunit toutes les parties prenantes au Sénat [6].

On est en plein paradoxe. La France, qui a fait le choix du nucléaire, a des déchets radioactifs émis par plusieurs sites et se pose mille questions à propos du stockage de déchets non nucléaires de faible radioactivité (très inférieure aux 370 Bq/g, limite supérieure des déchets radifères admis sur les sites de l'Andra). Pire, une des applications des terres rares concerne les écrans renforceurs de rayons X. Grâce à cette innovation, il est possible de diminuer d'un facteur 4 les radiations émises au cours de chaque radiographie à l'hôpital ou ailleurs. L'économie d'irradiation au plan mondial est sans commune mesure avec le peu de radioactivité émise par ces déchets.

Il aurait fallu se battre, mais deux autres facteurs sont intervenus. Du point de vue de la direction de Rhône-Poulenc, à la veille d'une privatisation (qui aura lieu en 1993), plus concentrée sur la création future d'Aventis que sur la chimie, l'aspect stratégique et géopolitique de cette petite activité non intégrée en aval lui échappe complètement. Elle fera bien pire à la création de Rhodia. D'autre part, celui que l'on sait maintenant être « le diable » est arrivé avec la proposition alléchante de vendre des concentrés de terres rares à un prix bien inférieur au coût de revient de l'usine. L'atelier minerais est fermé en 1994.

Une tentative en 1992 de développer en Australie une usine de 6 000 t/an jointe à une usine de gallium avait avorté pour des raisons

de coût et de traitement de la radioactivité... Pour conforter son approvisionnement, Rhône-Poulenc met en place des joint ventures successivement à Baotou (Mongolie intérieure) : Rhodia Rare Earth Co. (1997), et à Liyang (Chine, province du Jiangsu) : Rhodia Founder Rare Earth New Material Co. (2000).

Rhodia est très implanté en Chine grâce à ses joint ventures qui fabriquent sur place des produits transformés pour les acteurs locaux. Bien que ces joint ventures ne soient pas des WFOE (« wholly foreign owned enterprise », type d'entreprise de la République Populaire de Chine destiné aux entrepreneurs ou investisseurs étrangers), Rhodia est l'une des deux sociétés étrangères installées dans le pays à disposer des quotas les plus importants. Cependant en 2010, l'annonce abrupte de la réduction des quotas de 40 % par rapport à 2009 a été un choc. Du fait de l'importance de cette rupture, le groupe a dû privilégier les livraisons à ses clients stratégiques, notamment dans l'automobile dont les pots catalytiques ne peuvent fonctionner sans cérium, ou pour les ampoules à basse consommation qui utilisent le terbium pour assurer un bon équilibre chromatique. Il a eu la possibilité d'optimiser sa chaîne de production en transformant une plus grande partie des terres rares en Chine, profitant ainsi du fait que les produits transformés échappent aux quotas et peuvent être exportés librement. Somme toute, le choc a été assez bien absorbé.

## Le Japon

Le Japon (et la Corée que nous ne traiterons pas ici) a été un contributeur majeur dans le développement des applications à base de terres rares pour l'électronique et, comme on le verra plus loin, dans les alliages de terres rares et leurs applications : batteries au lithium et aimants permanents pour voitures (Toyota).

En dehors des terres rares séparées venant de Rhodia et de leur propre raffinage, les Japonais ont fait le choix de s'appuyer, pour leurs approvisionnements en matières premières, sur les terres rares produites en Chine. De ce fait, le Japon est presque totalement dépendant de la Chine, notamment pour les alliages métalliques. Depuis quelques années, les Chinois en usent et en abusent. Lors de l'incident créé par le chalutier chinois le 7 septembre 2011, au large des îles Diaoyu contrôlées par le Japon, les Japonais ont dû faire marche arrière sous la pression des industriels nippons [7].

Le Japon est toujours le leader, au moins sur le plan technologique, dans le domaine des alliages avec Shin-Etsu Chemical, Showa Denko et Santoku Corp., et dans celui des aimants avec Hitachi et Shin-Etsu.

Sous la pression des Chinois, les Japonais sont contraints, pour minimiser les restrictions sur les exportations, de réaliser une part de leur production en Chine car les restrictions sur les quotas ne portent pas sur les produits manufacturés en Chine [8-10].

Shin-Etsu, qui pèse encore 40 % du marché mondial des alliages à base de terres rares, a dû construire une usine d'alliages en Chine à Fujian (3 000 t, démarrage en 2012). Il garde cependant sur son territoire la fabrication des produits de haute performance et dispose par ailleurs d'une filiale de production d'aimants en Thaïlande.

Showa Denko a annoncé en juin 2011 qu'il allait déplacer une partie de sa production d'alliages en Chine (utilisés dans les véhicules hybrides), ce qu'il avait jusque là pu éviter en important des mélanges de fer et de terres rares non soumis aux quotas. Mais les Chinois ont clos cette échappatoire !

Hitachi, le plus grand producteur mondial d'aimants permanents (avec la marque NEOMAX<sup>®</sup>, au départ créée par Sumitomo), avait les mêmes soucis de non-divulgaration de son savoir-faire en matière d'aimants permanents. Il ne fabriquait les aimants destinés aux véhicules hybrides et électriques qu'au Japon. Apparemment, il va s'associer en 2012 avec une société minière pour construire une usine d'aimants au sud de la Chine, près d'une source de néodyme. Comme dans le cas de Showa Denko, 20 % de la production sont transférés sur l'autre rive de la mer de Chine [11].

## Les États-Unis

L'acteur est Molycorp avec sa mine de Mountain Pass, l'une des plus grandes réserves de terre rares au monde. Après avoir dominé la production mondiale au niveau de 20 000 t/an, Molycorp a commencé à souffrir à la fin des années 1980, du fait de la concurrence chinoise à bas coût de production. Là aussi, l'exploitation pose des problèmes environnementaux. En 1995, l'extraction de minerai est arrêtée et Molycorp vit sur ses stocks ; la mine sera finalement fermée en 2002.

## Les alliages et les aimants

L'une des premières applications des terres rares a été le « mischmetal », un métal comprenant un mélange de terres rares légères obtenu par réduction électrolytique des chlorures à l'image de la métallurgie de l'aluminium (d'où la présence au départ de cette usine à Pechiney).

Les propriétés magnétiques des alliages de terres rares ont été découvertes dans les alliages à base de samarium et de cobalt dans les années 1960 [12] au cours de recherches sur des moteurs à aimants permanents miniaturisés pour la NASA. Ceci constituait un saut de puissance considérable par rapport aux meilleures ferrites.

Le vrai développement industriel du SmCo trouve son apogée dans les baladeurs lancés en 1979 par Sony. Les NdFeB sont inventés en 1982 indépendamment par General Motors Corp. (Magnequench<sup>®</sup>) et Sumitomo Special Metals Co. (NEOMAX<sup>®</sup>). Ces alliages possèdent un fort champ coercitif (on double la puissance par rapport au SmCo !). Ils sont basés sur des produits plus abondants, donc moins chers, et ouvrent des domaines d'applications non accessibles au SmCo. Le temps de résoudre certains problèmes inhérents à la présence du fer (notamment la corrosion) et cet aimant ouvre la voie à de nombreuses applications dans les moteurs à aimants permanents.

Rhône-Poulenc, qui avait abandonné sa production de mischmetal au milieu des années 1980, se lance dans l'aventure en achetant en 1987 une société américaine, Research Chemicals (créée en 1966 par Nuclear Corporation of America – Nucor), spécialisée dans la préparation des alliages mère par calciothermie et produisant couramment du SmCo [13].

Le groupe comprend assez vite qu'il ne possède pas le savoir-faire des métallurgistes et qu'il n'a pas accès aux marchés : une collaboration est établie avec Santoku en 1993. Rhône-Poulenc quitte finalement cette activité et revend en 1999 ses parts à Santoku qui devient propriétaire de Research Chemicals, confortant ainsi sa position d'acteur mondial dans le domaine des métaux.

General Motors, qui de son côté avait besoin de ces alliages magnétiques pour ses véhicules, monte en 1986 une nouvelle division, « Magnequench », pour produire des alliages NdFeB et les aimants à liants correspondants. En 1995, alors que le dumping chinois achève de fragiliser la rentabilité du site de Mountain Pass (Molycorp), par ailleurs confronté à des problèmes environnementaux, deux firmes chinoises, alliées pour l'occasion à un investisseur américain, font une offre sur Magnequench. Le gouvernement des États-Unis résiste mais finit par donner son accord en 1997, à condition que les Chinois acceptent de conserver la firme sur le sol américain durant cinq ans. À l'expiration du délai en 2002, les employés sont licenciés et l'entreprise est littéralement démontée et déménagée à Tianjin, en Chine ! D'autres producteurs, allemands et japonais entre autres, ferment alors leurs usines américaines pour la même destination [14].

En moins d'une décennie, le marché des alliages et des aimants permanents a vécu un déplacement complet de leadership. Alors qu'en 1998, 90 % de la production mondiale des aimants se trouvaient aux États-Unis, en Europe et au Japon, les alliages et les



© Hitachi Metals.

Aimant permanent NEOMAX®.

aimants aux terres rares sont aujourd'hui vendus pour une faible part par quelques Européens, mais essentiellement par la Chine et le Japon. Ces derniers possèdent les technologies de pointe mais s'approvisionnent en matières premières exclusivement en Chine !

En 2009, il ne reste pratiquement rien de ce secteur dont le centre de décision est américain. D'une manière générale, comme le montre le graphique devenu célèbre (*figure 2*), la Chine est pratiquement le seul fournisseur de terres rares et fait la loi dans le monde entier.

## La contre-attaque

### Du Japon

Les Japonais ont vécu avec cette forte dépendance aux Chinois jusqu'à ces deux dernières années. La conjonction des prix en hausse, des quotas en baisse et des incitations fortes à produire en Chine leur a fait prendre conscience de la situation dramatique à laquelle ils étaient confrontés. L'appui des autres partenaires occidentaux les ont convaincus qu'il fallait se libérer de l'emprise chinoise. Comme eux, ils se sont impliqués dans des projets miniers apparaissant de par le monde. Un accord préliminaire a été récemment signé avec Lynas pour un approvisionnement partiel [15].

Le Japon et le Vietnam ont convenu officiellement de coopérer en matière d'exploration, d'exploitation minière et d'extraction de terres rares en commençant par le projet Dong Pao. Cet accord formalise celui annoncé par Toyota Tsuho Corp. où une joint venture entre Sojitz Corp. et la compagnie minière d'État Lavreco produirait

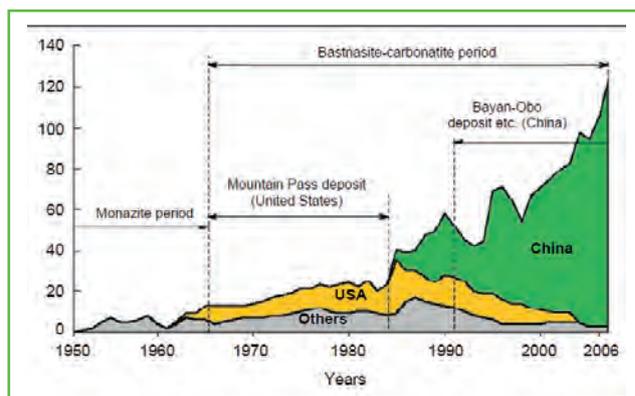


Figure 2 - La production mondiale de terres rares entre 1950 et 2006 [d'après Angerer G. et al., *Rohstoffe für Zukunftstechnologien*, 2009, Fraunhofer ISI, Karlsruhe].

plus de 20 % des besoins en terres rares du Japon (3 000 t/an en 2013 et 7 000 t en 2014 [16]).

Le Japon et l'Inde se sont mis d'accord fin 2011 sur la promotion au niveau privé d'un développement en commun dans le domaine des terres rares indispensables pour les automobiles et les technologies de l'information, avec en premier lieu le site d'Orissa [17].

Par ailleurs, Hitachi a mis au point un procédé permettant de récupérer les métaux de terres rares provenant des disques durs, prévoyant de récupérer 10 % de leurs besoins par cette voie dès 2013.

Enfin en décembre 2011, les Japonais ont annoncé la perspective d'un accord pour créer une joint venture avec Molycorp pour la production d'alliages et d'aimants sur le sol américain (aux dernières nouvelles, ceci s'est soldé par un simple accord commercial).

### Des États-Unis

Les abandons successifs de positions industrielles en matière de terres rares et notamment la perte de Magnequench® sont devenus un sujet politique qui a enflé régulièrement ces dernières années. En période pré-électorale, on comprend mieux l'intervention de Barack Obama.

Mais en fait, la contre-attaque est bien avancée, à travers la société Molycorp Inc. :

- Le 4 avril 2011, elle devient propriétaire à 90 % de AS Silmet, une société estonienne, producteur notable de métaux rares (700 t) et de métaux de terres rares (3 000 t) en Europe, qui possède une usine à Sillamae.
- Le 15 avril 2011, Molycorp fait l'acquisition de Santoku America Inc. (SAI) et de son site (l'ex Research Chemicals !) situé en Arizona – il s'agit de la filiale américaine de Santoku, l'un des premiers producteurs d'alliages et de métaux de haute pureté en terres rares hors de Chine. Ceci lui permet d'accélérer le plan de déploiement d'une chaîne d'approvisionnement entièrement intégrée « de la mine aux aimants ».
- Le 8 mars 2012, Molycorp signe un accord définitif avec Neo Material Technologies Inc., selon lequel elle se porte acquéreur de cette société pour 1,3 milliard de dollars. Cette transaction, qui devrait arriver à son terme fin 2012, crée une réelle synergie entre les deux entreprises, l'une disposant d'une des réserves en terres rares les plus importantes au monde, et l'autre possédant une plateforme de préparation d'aimants selon la technologie brevetée Magnequench® (celle perdue en 2002 !). Par ailleurs, Neo Materials dispose d'une capacité de séparation en Chine. Ceci crée l'une des sociétés de terres rares les plus avancées sur le plan technologique et intégrée verticalement.

- Molycorp s'engage dans une série d'initiatives « historiques » :
  - Modernisation et expansion de la mine et de l'usine de traitement des terres rares à Mountain Pass. Cette initiative, connue sous le nom de projet Phoenix, consiste en deux phases d'expansion : production annuelle de 19 050 t d'oxydes de terres rares à la fin du 3<sup>e</sup> trimestre 2012, puis capacité de production annuelle portée à 40 000 t fin 2012.
  - Mise en place de la meilleure chaîne de fabrication intégrée au monde « de la mine aux aimants ».
  - Développement des applications innovantes des terres rares (R & D).
  - Développement des technologies pour un recyclage efficace des terres rares.
- Par ailleurs, en toute discrétion, la société américaine OM Group a acheté mi-2011 le producteur allemand d'aimants permanents Vacuumschmelze [18] !

## De l'Europe

En dehors de la France, différents États, notamment le Royaume-Uni, les Pays-Bas et l'Allemagne, se sont inquiétés de la situation vis-à-vis de la Chine.

Le **Royaume-Uni** a une industrie faiblement dépendante des terres rares, mais compte cependant deux fabricants d'aimants permanents : OeMag International Co., fabricant d'aimants et d'électroaimants, et Less Common Metals, producteur d'alliages SmCo et NdFeB (racheté par Great Western Minerals), qui a annoncé une forte extension de sa production. Le parlement britannique s'est ému de la problématique générale des terres rares dès janvier 2011 [19].

Aux **Pays-Bas**, Philips est fortement impacté et s'est joint au concert de protestations, mais aussi Walker Magnetics pour les aimants de levage [20].

L'**Allemagne**, très fortement impactée, notamment à travers Siemens, a réagi très vite fin 2010 et a sonné l'alarme en Europe [21-22]. Elle a plusieurs directions d'actions :

- L'industrie allemande, soucieuse de son approvisionnement futur, a annoncé le 31 janvier 2012 *via* la BDI (Union fédérale des industries allemandes), la création d'une entreprise baptisée « Alliance » pour la sécurisation des matières premières. Les fondateurs sont douze grandes entreprises allemandes, parmi lesquelles des géants de la chimie (BASF, Bayer, Wacker Chemie), de l'automobile (BMW, Daimler), de la sidérurgie (ThyssenKrupp, Stahl-Holding-Saar) ou encore Bosch. Le but de l'initiative est de repérer très en amont les projets d'exploration à l'étude dans le monde, d'y participer, d'évaluer les gisements, et éventuellement d'offrir aux entreprises membres des participations à leur exploitation.

Il s'agit pour les membres de s'assurer un approvisionnement suffisant en matières premières et notamment en terres rares, ces composants indispensables à de nombreux segments de l'industrie, notamment high-tech. L'initiative s'inscrit dans le plan du gouvernement, qui a fait du sujet une de ses priorités. L'« Alliance » est ouverte à d'autres acteurs, qu'ils soient issus de l'industrie ou de la finance. Elle est dirigée par Dierk Paskert, qui vient d'E.ON Energy [23-24].

- Une nouvelle société a été formée, Seltenerden Storkwitz AG (appartenant au groupe Deutsche Rohstoff AG), pour relancer l'exploitation de la mine de Storkwitz en Allemagne de l'est [25].

- Action sur sa « zone d'influence » (Europe de l'est et Asie centrale) :
  - La chancelière Angela Merkel a signé l'an dernier des contrats avec la Mongolie, qui possède des gisements gigantesques, et la Russie ;

- Un accord a été signé en février dernier avec le Kazakhstan, qui confère le droit aux sociétés allemandes de rechercher et d'exploiter des mines contenant des terres rares et d'autres matières premières en échange d'investissements technologiques ou autres [26].

- Conscient de sa dépendance, le géant de l'électronique Siemens investit dès 2012 six millions d'euros dans les universités allemandes

pour faire avancer la recherche sur ces métaux précieux [27]. Quatre axes de travail seront menés à l'Université technique d'Aix-la-Chapelle et au Centre de recherche de Jülich :

- évaluation fiable de gisements alternatifs par rapport à la Chine,
- développement de procédés durables de production et d'extraction des terres rares,
- analyse du cycle de vie pour la production des terres rares,
- méthodes efficaces pour le recyclage des terres rares.

## Autres pistes de minerais en Europe

En premier lieu, on trouve Tasman Metals Ltd [28] qui est en train de développer sa mine Norra Karr en Suède. Ce gisement se caractérise par une forte concentration en éléments lourds (50 % sur les 300 000 t d'oxydes de terres rares disponibles). Tasman travaille aussi sur ses autres projets de gisements de terres rares lourdes : Olserum en Suède et Korsnäs en Finlande. C'est l'occasion de se rappeler que la Suède est la terre d'origine des terres rares (voir encadré 2).

Greenland Minerals and Energy Ltd développe le projet Kvanefjeld [29], gisement géant multieléments considéré comme la plus grande réserve mondiale de terres rares. Stans Energy Corp. [30] a acquis auprès du gouvernement du Kirgizstan, à la bourse de Centre Asie, le site Kutessey II ainsi que les droits d'exploitation. Ce site constitue une réserve de terres rares estimée à 46 500 t d'oxydes de terres rares riches en terres rares lourdes.

## Rhodia-Solvay (France/Belgique)

Rhodia, comme on l'a vu plus haut, n'est pas sujet au même chantage que les Japonais. Par ailleurs, le groupe avait anticipé la menace endémique des Chinois et s'était mobilisé très tôt.

- Le 12 décembre 2011, Rhodia Rare Earth Systems (membre du groupe Solvay) et China Rare Metals and Rare Earth Co. (filiale de Chinalco) annoncent la signature d'une lettre d'intention qui établit les bases d'une alliance stratégique dans le domaine des terres rares. Cet accord porte non seulement sur l'approvisionnement en

### Encadré 2

## Les terres rares : une invention suédoise ?

La Suède est reconnue comme la maison maternelle des éléments terres rares car nombre d'entre eux ont été découverts dans une carrière du village de Ytterby, près de Stockholm. Cérium, erbium, holmium, lanthane, scandium, terbium, thulium, ytterbium, yttrium furent nommés par les chimistes suédois et finlandais qui les séparèrent pour la première fois. La bastnaésite, ce minerai à base de terre rare si important aujourd'hui, trouve son origine dans le village suédois de Bastnäs, où un gisement cérique fut exploité pour la première fois à la fin des années 1800 (maintenant le projet Tasman !).

Sur le plan géologique, Ytterby est sur une roche métamorphique (« pegmatite dike »). Carl Axel Arrhenius, géologue amateur en quête de minéraux, fit de fréquentes visites sur ce site. En 1787, il trouva une roche exceptionnellement lourde dans une des décharges. Comprenant l'importance de sa découverte, il envoya des échantillons à plusieurs chimistes. Le professeur Johan Gadolin, de l'Université d'Åbo (à présent en Finlande), démontra que ce minéral de composition  $Y_2FeBe_2Si_2O_{10}$  était nouveau et contenait un nouvel alcalino-terreux, que l'on nomma gadolinite en son honneur.

D'autres minéraux exotiques se trouvaient sur ce site. Après la découverte de la gadolinite, il fallut presque cinquante ans avant que le premier élément soit isolé. Pour honorer la localité, la plupart des éléments découverts dans cette mine reçurent des noms inspirés de lieux voisins :

**1843** Terbium, découvert par Carl Gustaf Mosander.

**1843** Yttrium, découvert par Carl Gustaf Mosander.

**1878** Ytterbium, découvert par Jean-Charles Galissard de Marignac (vient d'Ytterby).

**1879** Erbium, découvert par Per Teodor Cleve.

**1879** Holmium, découvert par Per Teodor Cleve (Stockholm en latin).

**1879** Scandium, découvert par Lars Fredrik Nilsson (vient de Scandinavie).

**1879** Thulium, découvert par Per Teodor Cleve (latin pour les pays nordiques).

**1880** Gadolinium, découvert par Jean-Charles Galissard de Marignac (vient de gadolinite).

terres rares, mais également sur le développement technologique et les marchés, en capitalisant sur les avantages compétitifs de chacune des entreprises dans la chaîne de valeur. Ceci vient conforter la position de Rhodia qui a déjà deux joint ventures avec des producteurs de terres rares. La nomination d'un ressortissant chinois à la tête de l'activité terres rares va aussi dans ce sens.

• Par ailleurs, Rhodia œuvre dans trois directions [31] :

- *La diversification de ses approvisionnements* : il y a deux ans, le groupe a engagé un partenariat avec l'Australien Lynas auquel il apporte un soutien technologique pour la construction d'une unité d'extraction de terres rares en Malaisie qui commencera à fonctionner à la fin 2012 ; il en sera un important client. Il établit un plan de diversification pour les dix prochaines années et étudie des opportunités dans différentes régions du globe, comme Orissa en Inde et Arafura en Australie qui sont des projets bien avancés, et bien d'autres dont ceux de Great Western Mineral Group Ltd (Steenkampskraal, Hoida lake, etc.) [4, 32].

- *L'optimisation de l'utilisation des terres rares* : la réduction des pertes de production, en recyclant les chutes de production des usines, permet d'optimiser l'utilisation des terres rares. Ainsi, une nouvelle unité industrielle a été démarrée en novembre 2010 sur le site de La Rochelle ; elle permet de recycler 97 % des terres rares contenues dans les chutes de production de l'usine. De la sorte, plus de 99,8 % des terres rares qui pénètrent aujourd'hui sur le site sont désormais utilisés pour faire des produits marchands. Optimiser l'usage des terres rares et leurs performances peut également être réalisé en travaillant sur de nouveaux produits, permettant d'avoir le même résultat avec moins de terres rares. Dans ce cadre, le groupe a développé un procédé innovant pour produire de nouvelles poudres luminophores utilisées dans la fabrication des écrans LCD et des lampes à basse consommation. Ces produits sont actuellement en phase de qualification industrielle chez ses clients.

- *Le recyclage que la hausse des prix rend économiquement viable* : en avril 2012, a démarré sur les sites de Saint-Fons et de La Rochelle une filière de récupération de terres rares issues des lampes à basse consommation hors d'usage qui produira dans un premier temps environ quelques centaines de tonnes d'oxydes de terres rares. Rhodia et Umicore ont développé un procédé de recyclage des terres rares contenues dans les batteries rechargeables NiMH – ces batteries en contiennent environ 7 %. Umicore, sur son site belge d'Hoboken, séparera le nickel et le fer mélangés aux terres rares par son procédé ultra-haute température. Le concentré de terres rares sera ensuite envoyé sur le site de La Rochelle pour être affiné et reformulé. Ce procédé est en cours de démarrage cette année. Le groupe travaille sur d'autres pistes comme le recyclage des aimants.

### La Communauté européenne

Fin 2011, la Commission européenne a lancé un programme de recherche ERA-MIN appliqué aux métaux stratégiques et notamment aux terres rares [33-34]. Son but est de structurer dans ce domaine des recherches actuellement très fragmentées et d'assurer ainsi leur représentativité dans les plus hautes instances européennes traitant de la recherche et de l'innovation. Coordonné par le CNRS, il comprend actuellement onze partenaires de neuf pays : Allemagne (BMBF, Jülich), Espagne (CDTI), Finlande (Tekes), France (CNRS), Hongrie (MBFH), Pays-Bas (M2i), Pologne (NCBiR), Portugal (FCT), Suède (VINNOVA, SGU).

Structuré autour de trois thématiques principales – les questions transverses (intelligence minérale, perceptions et acceptabilités sociales, formation), les ressources primaires (milieux continentaux et marins, impacts environnementaux) et les ressources secondaires (recyclage) et substitution –, ERA-MIN est un lieu d'échange et de partage d'informations entre les communautés scientifiques et techniques, la plate-forme européenne existante ETP-SMR et les principaux donneurs d'ordres publics, économiques et industriels



Quelques applications des terres rares : voiture électrique (© LSDSL), ampoule fluorescente basse consommation, Smartphone et ordinateur (© Fotolia/Stokkete).

impliqués, et ce dans le plus grand nombre de pays européens. C'est aussi une cellule de réflexion pour établir une prospective et une structure de référence afin d'aider les gouvernements des États membres à adapter leurs politiques et stratégies nationales, en phase avec la vision européenne. Enfin, ERA-MIN souhaite être un levier pour favoriser la coordination inter-gouvernementale et les financements publics-privés. Ajoutons que ce programme développera et formalisera les partenariats nécessaires avec les pays en dehors de l'Union européenne, comme la Russie, l'Amérique du Nord, l'Amérique du Sud et l'Afrique.

## Conclusion et questions

Les États-Unis semblent effectivement avoir pris les choses en main, ce qui est en cohérence avec le souci récent de réindustrialiser leur pays. Ils sont bien partis pour établir une filière de la mine aux produits.

Le Japon, leader dans les métaux et alliages pour les aimants permanents, les piles NiMH et les disques durs, est par contre à la peine. Il est totalement dépendant de la Chine, elle-même productrice, pour son approvisionnement. C'est une décision importante de savoir si le monde occidental veut être solidaire ou non, et cela n'a pas l'air d'être tout à fait le cas...

En Europe, en dehors de Rhodia Rare Earth Systems, leader mondial des terres rares séparées, il existe des industriels fabriquant des produits à base de terres rares : lampes à basse énergie (Philips, Sylvania, Osram), aimants (OeMag, Less Common Metals et Vacuumschmelze, le plus important mais sous contrôle américain !), catalyseurs pour automobiles (Johnson Matthey, Umicore et BASF), équipements électroniques pour le médical, aérodéfense et sécurité, automobile et télécommunications (Siemens).

Tout ce monde industriel est globalement dépendant de la Chine en matière d'approvisionnement en terres rares et partage le même souci de se libérer de cette menace. Les pays et principalement l'Allemagne et la France bougent. Mais existe-t-il une stratégie et une volonté commune de se coordonner dans la maîtrise opérationnelle des matières premières ? La démarche nous apparaît comme n'étant pas vraiment coordonnée au niveau européen, et notamment entre la France et l'Allemagne. Comment l'« Alliance » [21] créée par l'Allemagne, qui est une société opérationnelle, s'articule-t-elle avec l'usine à gaz ERA-MIN centrée sur la R & D, mise en place par la Commission européenne et où la France semble en première ligne [33-34] ?

Il existe, comme on l'a vu, des réserves potentielles de terres rares considérables en Europe (incluant le Groenland). Le projet ERA-MIN prend-il en compte un développement coordonné de ces réserves ? Ceci dit, nous ne connaissons pas tous les méandres de la politique et leurs faces cachées...

L'Europe consomme 11 000 t/an de terres rares incluses dans des produits manufacturés et qui se retrouvent dans les équipements en fin de vie. En attendant que les gisements européens (ou autres) soient opérationnels, est-elle prête à se mobiliser dans un processus de recyclage ?

Les pays européens, qui sont à la recherche de développement de nouvelles filières créatrices d'emplois, seraient peut-être bien inspirés de s'entendre un minimum et de se mobiliser dans une filière terres rares de la mine aux produits comme les États-Unis sont en train de le faire ? Certains, dont l'Öko Institute [4] et David Weber [35] encouragent cette attitude. Existe-t-il, entre Européens, une volonté commune de créer cette filière ?

Les politiques ont-ils pris la mesure des défis ? On doute de leur capacité à avoir des politiques industrielles, quand on sait qu'en France, par exemple, ils ont découvert ces problèmes à l'occasion de l'incident diplomatique créé par le chalutier chinois [7] !

Quant aux Chinois, on peut être surpris par leur comportement. Ils ont la main sur les matières premières et sont eux-mêmes des producteurs très importants, notamment en alliages et aimants. Pourquoi cette subite raideur sur les exportations qui crée une augmentation des prix et donne ainsi un sens aux projets alternatifs ? En première analyse, ils tuent la poule aux œufs d'or. Dans *La sale guerre des terres rares*, documentaire de Guillaume Pitron diffusé en septembre dernier sur France 5, ils se sont clairement exprimés sur le sujet : ils ne veulent plus continuer à prendre en charge tous les problèmes environnementaux ; ils souhaitent sous-traiter à l'extérieur une partie de l'extraction des terres rares et trouver des partenaires occidentaux pour développer ensemble la production de produits finis dont la Chine a besoin dans le cadre de sa croissance. Par ailleurs, tant que la croissance interne est là, elle veut en profiter pour prendre définitivement une position de leader mondial sur les produits...

## Références

- [1] <http://energie.sia-conseil.com/20120119-terres-rares-face-a-la-flambees-des-prix-la-securisation-de-la-filiere-est-elle-requise>
- [2] <http://blog.nema.org/blogs/currents/archive/2011/07/15/china-reduces-quotas-for-rare-earth-exports-again.aspx>
- [3] <http://tasmanmetals.com/s/PrincipalUses.asp>
- [4] [www.oeko.de/oekodoc/1112/2011-003-en.pdf](http://www.oeko.de/oekodoc/1112/2011-003-en.pdf)
- [5] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Manchon\\_%C3%A0\\_incandescence](http://fr.wikipedia.org/wiki/Manchon_%C3%A0_incandescence)
- [6] [www.senat.fr/opecest/rapport/rapport\\_t2\\_dechets\\_radioactifs\\_1992.pdf](http://www.senat.fr/opecest/rapport/rapport_t2_dechets_radioactifs_1992.pdf)
- [7] [www.lepoint.fr/monde/malgre-un-grave-incident-diplomatique-le-japon-reste-cordial-avec-la-chine-17-09-2010-1237808\\_24.php](http://www.lepoint.fr/monde/malgre-un-grave-incident-diplomatique-le-japon-reste-cordial-avec-la-chine-17-09-2010-1237808_24.php)

- [8] [www.reuters.com/article/2011/08/12/us-rareearth-japan-idUSTRE77B3TH20110812](http://www.reuters.com/article/2011/08/12/us-rareearth-japan-idUSTRE77B3TH20110812)
- [9] <http://proedgewire.com/rare-earth-intel/weekly-review-the-many-facets-of-japanese-ree-strategy>
- [10] [www.nistep.go.jp/achiev/ftx/eng/stfc/stt038e/qr38pdf/STTqr3803.pdf](http://www.nistep.go.jp/achiev/ftx/eng/stfc/stt038e/qr38pdf/STTqr3803.pdf)
- [11] <http://proedgewire.com/rare-earth-tv/japanese-rare-earth-users-plan-chinese-operations>
- [12] <http://webu2.upmf-grenoble.fr/iepe/textes/Almeida-these.pdf>
- [13] [www.molycorp.com/about-us/our-facilities/molycorp-tolleson/history](http://www.molycorp.com/about-us/our-facilities/molycorp-tolleson/history)
- [14] [www.monde-diplomatique.fr/2010/11/ZAJEC/19832#nb12](http://www.monde-diplomatique.fr/2010/11/ZAJEC/19832#nb12)
- [15] [www.isnare.com/?aid=660348&ca=World+Affairs](http://www.isnare.com/?aid=660348&ca=World+Affairs)
- [16] [www.thanhniennews.com/2010/pages/20111101-japan-vietnam-sign-rare-earth-nuclear-cooperation-agreement.aspx](http://www.thanhniennews.com/2010/pages/20111101-japan-vietnam-sign-rare-earth-nuclear-cooperation-agreement.aspx)
- [17] [www.reuters.com/article/2010/10/27/us-india-rareearths-interview-idUSTRE69Q1V320101027](http://www.reuters.com/article/2010/10/27/us-india-rareearths-interview-idUSTRE69Q1V320101027)
- [18] [www.reuters.com/article/2011/07/05/us-vacuumschmelze-omgroup-idUSTRE7641WY20110705](http://www.reuters.com/article/2011/07/05/us-vacuumschmelze-omgroup-idUSTRE7641WY20110705)
- [19] [www.parliament.uk/pagefiles/504/postpn368rare\\_earth\\_metals.pdf](http://www.parliament.uk/pagefiles/504/postpn368rare_earth_metals.pdf)
- [20] [www.brailon.com/images/Lifting\\_Neo\\_En\\_V2.pdf](http://www.brailon.com/images/Lifting_Neo_En_V2.pdf)
- [21] [www.spiegel.de/international/business/0,1518,725606,00.html](http://www.spiegel.de/international/business/0,1518,725606,00.html)
- [22] [www.gresea.be/spip.php?page=imprimer\\_articulo&id\\_article=85](http://www.gresea.be/spip.php?page=imprimer_articulo&id_article=85)
- [23] [www.lesechos.fr/entreprises-secteurs/industrie-lourde/actu/0201871173094-terres-rares-l-alliance-des-industriels-allemands-282091.php](http://www.lesechos.fr/entreprises-secteurs/industrie-lourde/actu/0201871173094-terres-rares-l-alliance-des-industriels-allemands-282091.php)
- [24] [www.dw.de/german-industry-sets-up-alliance-to-secure-raw-materials/a-15703849](http://www.dw.de/german-industry-sets-up-alliance-to-secure-raw-materials/a-15703849)
- [25] <http://rareearthinvestingnews.com/5885/germany-to-develop-rare-earth-deposit>
- [26] [www.mining.com/2012/02/10/germany-and-kazakhstan-ink-4-billion-rare-earths-deal](http://www.mining.com/2012/02/10/germany-and-kazakhstan-ink-4-billion-rare-earths-deal)
- [27] [www.industrie.com/it/terres-rares-vers-une-production-plus-durable.12385](http://www.industrie.com/it/terres-rares-vers-une-production-plus-durable.12385)
- [28] <http://tasmanmetals.com/s/Home.asp>
- [29] [www.ggg.gl/rare-earth-elements/rare-earth-elements-at-kvanefjeld](http://www.ggg.gl/rare-earth-elements/rare-earth-elements-at-kvanefjeld)
- [30] <http://stansenergy.com>
- [31] Les enjeux des métaux stratégiques : le cas des terres rares, Compte rendu de l'audition publique du 8 mars 2011 et de la présentation des conclusions le 21 juin 2011, *Rapport de l'OPECST N° 782* de MM. Claude Birraux, député, et Christian Kert, député, fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.
- [32] [www.gwmg.ca/html/projects/exploration/Steenkampskraal/index.cfm](http://www.gwmg.ca/html/projects/exploration/Steenkampskraal/index.cfm)
- [33] [www2.cnrs.fr/presse/communiqu/2344.htm](http://www2.cnrs.fr/presse/communiqu/2344.htm)
- [34] [www.bulletins-electroniques.com/actualites/68642.htm](http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/68642.htm)
- [35] [www.terresrares.fr/topic/index.html](http://www.terresrares.fr/topic/index.html)



**Régis Poisson**, retraité, a consacré sa carrière à la R & D et à l'innovation dans l'industrie chimique. Membre de l'EIRMA (à titre individuel), il dirige la société de conseil en innovation AETV-Balard\*.

\* Courriel : [Regis.poisson@aetv-balard.com](mailto:Regis.poisson@aetv-balard.com)  
[www.aetv-balard.com](http://www.aetv-balard.com)

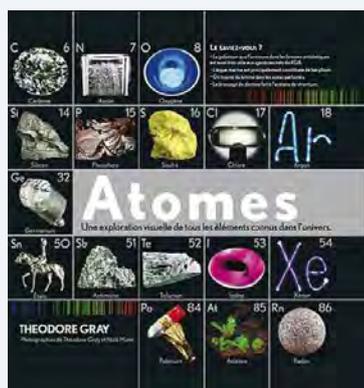
les éditions d'île de france

102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT

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

edition@edif.fr - www.edif.fr

Atomes : un livre à (s')offrir pour les fêtes



Voilà un – très beau – livre qui a tout de suite attiré mon regard dans le rayon sciences de ma librairie préférée. Il présente tous les éléments du tableau périodique sur une double page (voire deux), avec de superbes illustrations de l'élément et de diverses utilisations que l'homme en fait (ou en a fait). Le texte est pédagogique, avec une touche humoristique. Bien sûr, il s'agit d'un ouvrage de vulgarisation et on n'y trouvera pas toutes les données numériques. Une exploration visuelle à mettre entre toutes les mains !

Il s'agit de la traduction du best-seller *The Elements* de Theodore Gray, notamment connu pour ses articles dans *Popular Science*, ou *PopSci*, mensuel américain de vulgarisation scientifique fondé en 1872, et pour son site [periodictable.com](http://periodictable.com).

L'application iPad existe également, et à en lire les commentaires publiés sur Internet, elle va encore bien au-delà des possibilités offertes par le papier : le tableau périodique prend vie... et l'application serait quasi addictive\* !

S. Bléneau-Serdel

\* *Atomes - Une exploration visuelle de tous les éléments connus dans l'univers* de Theodore Gray (photos : Theodore Gray et Nick Mann), Éditions Place des victoires, 2010, 240 p., 20,23 €. À noter : l'édition d'un *calendrier 2013 issu du livre*.

\* [www.geardiary.com/2010/07/25/iphone-app-review-the-elements-by-theodore-gray-adapted-for-the-iphone-4-by-touchpress](http://www.geardiary.com/2010/07/25/iphone-app-review-the-elements-by-theodore-gray-adapted-for-the-iphone-4-by-touchpress)  
[www.generation-nt.com/livre-numerique-visionnaire-ipad-fait-son-debut-international-newsire-1021241.html](http://www.generation-nt.com/livre-numerique-visionnaire-ipad-fait-son-debut-international-newsire-1021241.html)

Recherche et développement

La météorite martienne de Tissint révèle ses secrets



© C. Smith, National History Museum, Londres.

En juillet 2011, la chute d'une météorite a été observée dans le désert sud marocain. Trois mois ont été nécessaires pour découvrir les premiers fragments et trois autres pour leur attribuer une origine martienne. Un consortium international étudie cet événement tout à fait exceptionnel – puisque la dernière chute martienne connue date de 1962 – et les premiers résultats sont parus dans *Science* en octobre dernier [1]. Le consortium, dirigé par Hasnaa Chennaoui Aoudjehane (Univ. Hassan II, Casablanca), professeur associé à l'UPMC, regroupe une majorité de chercheurs français dont trois géologues, Albert Jambon de l'Institut des sciences de la Terre de Paris (UPMC/CNRS), Violaine Sautter et Brigitte Zanda du Laboratoire de Minéralogie et Cosmochimie du Muséum (Muséum national d'Histoire naturelle /CNRS), qui ont pu mener des analyses géochimiques poussées.

La plupart des météorites trouvées ont séjourné préalablement un certain temps à la surface de la Terre et donc subi les attaques du temps. La découverte d'une météorite d'origine martienne fraîchement tombée constitue un événement exceptionnel justifiant la mobilisation des meilleurs spécialistes mondiaux de la discipline. La météorite de Tissint est une shergottite picritique, c'est-à-dire une roche magmatique riche en olivine. Elle est particulièrement riche en verre noir formé par la fusion de la roche sous

l'effet d'un choc intense lors d'un impact. Ce verre contient à la fois des bulles de gaz, aujourd'hui ouvertes, attestant du piégeage de gaz atmosphérique martien, et les marques des interactions entre l'intérieur, la surface et l'atmosphère martienne. La présence de traces de soufre et de fluor irrégulièrement réparties dans ce verre suggère une altération aqueuse à partir du sol martien par l'intermédiaire de fissures préexistantes avant qu'un choc ne soit venu les figer dans le verre pour l'éternité.

\* Source : UPMC, 12/10/2012.

[1] Chennaoui Aoudjehane H. *et al.*, Tissint martian meteorite: A fresh look at the interior, surface and atmosphere of Mars, *Science*, 2012, 338(6108), p. 785.

Synthèse de protéines : une nouvelle approche chimique

La synthèse de protéines par le biais d'assemblage chimique de peptides, en utilisant des réactions chimiosélectives appelées ligations chimiques, s'impose actuellement comme outil complémentaire aux techniques recombinantes. L'approche chimique peut être mise à profit non seulement pour obtenir des protéines munies de modifications post-traductionnelles homogènes, d'acides aminés non naturels ou de sondes biophysiques, mais aussi pour introduire des modifications au niveau du squelette peptidique. Des chercheurs du Centre de biophysique moléculaire (CBM/CNRS, Orléans) ont développé une approche de ligation peptidomimétique, c'est-à-dire ne formant pas une liaison peptidique native, mais un lien covalent mimant cette liaison. Cette approche exploite la cycloaddition 1,3-dipolaire entre les alcynes et les azotures catalysée par le cuivre(I) (CuAAC ou « click chemistry »). Cette réaction chimiosélective génère au sein du site de ligation un hétérocycle de type triazole, excellent bioisostère non hydrolysable de la liaison peptidique trans. Une stratégie de ligations successives fondée sur la protection des alcynes par des groupements silyles a été appliquée avec succès à la synthèse en solution d'un analogue de la cystatine A (98 aa), dont l'activité inhibitrice vis-à-vis des cathepsines à cystéine a été conservée (collaboration avec une équipe de l'Université de Tours) [1].



Mediachimie.org  
 La première médiathèque dédiée à la fois à la chimie, à ses innovations, à ses métiers et formations

Ouvert fin novembre, voilà un nouveau site pour tout public créé par des scientifiques, universitaires et experts industriels\*, pour mieux transmettre les connaissances des chimistes d'aujourd'hui aux générations futures. Il recèle des informations classées par thèmes (énergie et économie des ressources, santé et bien-être, analyses et imagerie, histoire de la chimie...), un espace métiers (par thèmes, fonctions et domaines d'activité), un espace éducation (de la seconde à l'enseignement supérieur), des documents et vidéos...

\* Collaboration Fondation Internationale de la Maison de la Chimie, CNDRP-CRDP, EDP Sciences, Union des Industries Chimiques et L'Actualité Chimique (SCF).

Alors que la principale limitation de ces approches de ligations multiples successives est liée à la purification chromatographique des intermédiaires, les chercheurs d'Orléans ont mis au point un bras azoturé baso-labile [2] qui permet l'étiquetage du peptide afin de le greffer sélectivement sur une résine hydrocompatible par CuAAC. Cette immobilisation permet non seulement de procéder à des ligations successives sur support solide, mais également d'éliminer par simple filtration les peptides tronqués, principaux contaminants des segments peptidiques. Le peptide est finalement décroché par un traitement en milieu basique doux. Ces deux avancées majeures [1-2] ont été appliquées à la synthèse d'analogues de protéines comme la mucine humaine MUC1 (protéine surexprimée à la surface de certains adénocarcinomes) [3]. C'est la première fois qu'est rapportée la synthèse par ligation chimique en phase solide d'un polypeptide aussi long et avec une pureté aussi remarquable.

• Source : CNRS, 05/11/2012.

- [1] Valverde I.E., Lecaillon F., Lalmanach G., Aucagne V., Delmas A.F., Synthesis of a biologically active triazole-containing analogue of cystatin A through successive peptidomimetic alkyne-azide ligations, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51(3), p. 718.
- [2] Aucagne V., Delmas A.F., Compounds and method for purifying peptides produced by solid phase peptide chemistry, brevet WO/2011/058188.
- [3] Aucagne V., Valverde I.E., Marceau P., Galibert M., Dendane N., Delmas A.F., Towards the simplification of protein synthesis: iterative solid-supported ligations with concomitant purifications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51(45), p. 11320.

## Industrie

### Croissance faible prévue en 2013

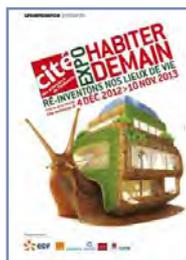
Les débouchés industriels et ceux liés aux biens de consommation ont reculé en France et en Europe. Les enquêtes de conjoncture de septembre auprès des industriels de la chimie confirment la dégradation des perspectives à court terme (alourdissement des stocks de produits finis et bas niveau des carnets de commande). De ce fait, l'Union des Industries Chimiques (UIC) anticipe désormais un recul de 1,2 % en volume pour l'ensemble de l'année 2012. La demande extérieure devrait cependant constituer le principal soutien à l'activité en 2012 et au total, le solde de la balance commerciale de l'industrie chimique devrait rester positif cette année, avec une activité très contrastée selon les secteurs (chimie minérale : + 3,5 % en 2012, + 1,4 % en 2013 ; chimie organique : - 4,5 % en 2012 ; spécialités chimiques et autres produits industriels : contraction des volumes en 2012, sauf applications

innovantes ou sur le marché du luxe, perspectives incertaines pour 2013 ; produits phytosanitaires : bien orientée en 2012 grâce au contexte climatique ; secteur des savons, parfums et produits d'entretien : activité stable, + 1 % en 2013). Avec une lente reprise en zone euro et un soutien des pays tiers, la croissance pourrait être de 0,6 % en 2013 (+ 8,9 en 2010, + 5,9 en 2011) et il n'y aurait pas en France et en Europe d'amélioration significative de la conjoncture économique avant la 2<sup>e</sup> moitié de 2013. Dans ce contexte, « il est essentiel que les mesures annoncées par le gouvernement dans le pacte national pour la croissance, la compétitivité et l'emploi soient mises en place rapidement et qu'elles soient complétées au plus tôt par des actions garantissant aux industriels un accès compétitif à l'énergie » (Philippe Gœbel, président de l'UIC).

• Source : UIC, 12/11/2012.

## Chimie et vie quotidienne

### Habiter demain : ré-inventons nos lieux de vie !



La Cité des sciences et de l'industrie accueille une exposition, dont un des partenaires est la Fondation de la Maison de la Chimie, qui fournit les clés essentielles pour comprendre l'habitat de demain. Le visiteur est invité à explorer les enjeux de l'habitat pour les vingt prochaines années en termes de construction, d'habitabilité, d'évolution de la société, et à prendre du recul face à ses propres choix.

• Jusqu'au 10 novembre 2013, cite-sciences.fr

## Réouverture du Musée Curie



© Sacha Lenormand/Musée Curie.

Après deux années de travaux, le Musée Curie a rouvert ses portes en septembre dernier et propose au public un nouveau parcours muséographique, qui conserve le caractère authentique et historique de ce lieu de mémoire – le bureau et le laboratoire où Marie Curie exerça durant vingt ans ont été conservés en l'état.

• **Entrée gratuite** (le visiteur est invité à faire un don).  
<http://musee.curie.fr>



## La SECF centenaire !



La Société des Experts Chimistes de France (association loi 1901) vient de fêter ses cent ans. Cette société scientifique a pour mission première d'aider les entreprises et organismes à garantir les valeurs d'usage de leurs produits et leur conformité à l'égard des réglementations, des méthodes de mesure et des normes. Avec son large réseau d'expertise et ses cinq commissions – Sciences analytiques, Traçabilité, Emballages, Évolution du laboratoire, Réglementations –, la SECF (membre de la Fédération Française pour les sciences de la Chimie) offre un lieu de rencontres et d'échanges aux acteurs de la chimie et des industries de procédés, de la pharmacie, de la cosmétologie, de l'agroalimentaire, des matériaux, de l'environnement... qui ont à faire face aux progrès rapides des méthodes analytiques et aux réglementations européennes et nationales de plus en plus strictes.

• [www.chimie-experts.org](http://www.chimie-experts.org)

Contact au sein du Comité de rédaction de L'AC : Jean-Claude Daniel ([jeanclaudedaniel3@free.fr](mailto:jeanclaudedaniel3@free.fr)).

## Livres



### Matière et matériaux De quoi est fait le monde ?

E. Guyon (coord.)  
335 p., 27,50 €  
Belin/Pour la Science, 2010

Matière et matériaux : quel beau sujet ! Quoi de plus commun dans notre environnement que les matériaux, mais paradoxalement quel secteur de la connaissance est autant sous-enseigné ? Ce livre devrait pouvoir remédier déjà à un aspect : parfaire la culture générale de chacun. En effet, inondés que nous sommes d'informations hétéroclites dispensées et dispersées sur la toile, ce livre nous offre sous une forme à la fois structurée et riche une vraie synthèse d'un thème peu vulgarisé.

Car ce livre est une réussite. Par son approche transdisciplinaire, les auteurs – sous la coupe d'Étienne Guyon que l'on ne présente plus, mais aussi d'une équipe aux compétences variées (je ne peux m'empêcher de citer la présence de Bernard Valeur, auteur d'un autre très bel ouvrage en 2011 chez le même éditeur, *La couleur dans tous ses éclats*) – nous présentent de façon concise et très pédagogique un panorama de la science de la matière. Si vous ne l'avez encore feuilleté, je vous invite à le faire. Sa structure, en 82 petits chapitres comme autant de petits articles de vulgarisation d'en moyenne 3-4 pages et divisée en sept parties, nous plonge au cœur de la matière et des matériaux par une approche originale : « matière à se déplacer », « à se nourrir », « à construire », « à vêtir », « de l'art et de la beauté ». Sous-entendu, on trouve dans ce livre aussi bien de la chimie (les molécules sont dessinées !), de la physique (sans jamais voir d'équations), de la biologie, de la formulation. On y parle de rhéologie – pas de théologie – et de déplacement d'animaux, de temps et d'argiles, de cosmétiques et de pigments, de colles et de magma, de fluorescence et d'archéobactéries, de cellulose, de mouillage et de céramique... On saute d'un sujet à l'autre comme on vagabonde sur le chemin de la connaissance. De plus, chaque chapitre est toujours richement et joliment

illustré de figures, encarts, schémas et photos permettant une lecture plaisante et aisée. Riche d'un index, d'un glossaire et d'une bibliographie, c'est aussi un livre facile à consulter.

À l'heure où l'enseignement des sciences (et de la chimie) est en pleine mutation, où la culture générale scientifique se doit d'être une plus-value pour les futurs citoyens, ce livre pourra prendre sa place dans la bibliothèque de tout un chacun, scientifique de formation ou non. Les éditions Belin ont encore réussi le pari de faire un très joli livre qui a obtenu le prix Roberval Grand Public 2011. Peut-être pouvons-nous attendre pour la prochaine édition un ajout sur les propriétés électroniques et quantiques de la matière ?

Xavier Bataille



### Nos aliments sont-ils dangereux ? 60 clés pour comprendre notre alimentation

P. Feillet  
240 p., 22 €  
Éditions Quæ, 2012

Membre de l'Académie d'agriculture de France et de l'Académie des technologies, Pierre Feillet se préoccupe d'alimentation, de technologie et de société. Ici, il donne des clés factuelles pour bien répondre à la question du risque éventuel que pourraient faire courir les aliments.

Peut-on boire du lait ? Se nourrir avec des aliments biologiques est-il meilleur pour la santé ? Les fruits et légumes nous protègent-ils contre le cancer ? N'est-il pas dangereux d'utiliser les micro-organismes pour fabriquer les aliments ? Y a-t-il des OGM dans nos assiettes ? Comment nourrir les hommes en économisant l'énergie ? Soixante questions regroupées en huit chapitres, pour un livre de 240 pages illustrées.

Un texte sérieux, mais pas encombré de références (il n'y en a pas, sauf parfois des indications générales telles que « *En 2008, selon les estimations des chercheurs de l'Inra...* »)..., ce qui pose d'ailleurs la question du crédit que l'on doit accorder aux données livrées par l'auteur, non pas que je doute personnellement de ces données, mais surtout parce que ce livre

se trouve face à (au moins) deux publics bien différents : ceux qui sont convaincus qu'il y a du danger, et ceux... qui prennent les choses avec plus de recul.

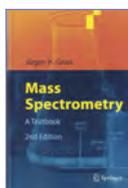
Oui, certains médias vendent de la peur, et il est essentiel que des individus compétents, honnêtes intellectuellement, fassent entendre un autre son de cloche que celui de fanatiques aux motifs pas toujours clairs (pour la presse catastrophiste, un des motifs est clair : vendre sa production). Cela étant, la vraie question est de savoir si l'on peut vraiment convaincre : le vieux proverbe dit que l'on ne fait pas boire un âne qui n'a pas soif, et, de même, on doit se demander si nous avons la moindre chance d'influencer nos interlocuteurs, afin que la collectivité où nous vivons prenne des décisions collectives qui ne soient pas nuisibles à elle-même, et à nous-mêmes individuellement.

Entre les convaincus d'avance, et les réfractaires, à quoi bon un tel livre ? Heureusement, il y a les groupes des indécis, des sans opinion, de ceux qui voudraient en savoir plus. Pour ceux-là, le courage qu'a l'auteur de considérer toutes les questions qui font le plus débat (OGM, pesticides, crise de la vache folle...) doit être un motif de confiance, mais l'absence de références précises n'est-elle pas handicapante, dans cette entreprise de conviction ? Ceux-là, qui voudraient savoir, voient bien le monde s'affronter : se satisferont-ils de faits assésés par un membre d'un des deux camps ? Certes il y a la réputation de l'auteur, et notamment son appartenance à des Académies, ce qui n'est pas rien : de récentes études ont montré que le public ne croit plus ni les politiques ni les journalistes, mais conserve sa confiance dans les Académies ! Toutefois, les hésitants cultivés se satisferont-ils de la masse de faits assemblés (et souvent peu contestables : l'auteur sait de quoi il parle, même s'il ne justifie pas ses dires) ?

Il y a là une grave question, qui concerne également la chimie, que craint une partie de la population. Élargissons donc la question à notre science chimique : comment convaincre nos concitoyens qu'elle est merveilleuse ? Comment leur permettre de comprendre que la science et ses applications ne sont pas à mettre dans le même sac ? Comment faire comprendre que nous n'avons pas trop de chimie (science), mais que nous en manquons cruellement, afin de produire des médicaments encore plus efficaces,

des textiles encore plus remarquables, des peintures ou vernis encore améliorés, des pesticides encore plus spécifiques ? Dans ma *Sagesse du chimiste* (Éd. L'œil neuf, 2009), j'avais proposé la voie de l'émerveillement, fondée sur l'idée de Jean de la Fontaine : « *Si Peau d'Âne m'était conté, j'y prendrais un plaisir extrême* ». Toutefois, à la réflexion, j'ai l'impression que c'est par l'enseignement scolaire que nous avons une chance de poser les fondations d'une confiance renouvelée et durable dans la chimie, dans la connaissance, dans l'alimentation moderne. Il faut expliquer aux enfants, et je crois donc que les experts devraient en priorité s'adresser aux enseignants qui, à l'école, ne sont pas tous spécialistes des matières scientifiques ou technologiques.

Hervé This



**Mass spectrometry  
A textbook (2<sup>nd</sup> ed.)**

J.H. Gross  
754 p., 94,90 €  
Springer, 2011

Déjà en 2004, lors de la parution de la première édition, les critiques étaient unanimes pour saluer les qualités de cet ouvrage. Sept ans plus tard, cette réédition reprend la presque totalité du contenu précédent, y ajoutant plus de 246 pages. Certains chapitres ont été profondément remaniés et deux nouveaux ont été introduits : « Tandem mass spectrometry » (chap. 9), consacré aux analyses en mode MS/MS, par combinaison de différents analyseurs, et « Ambient mass spectrometry » (chap. 13), qui traite des nouvelles méthodes d'ionisation à pression atmosphérique introduites ces dernières années, dont le nombre va en s'accroissant, occasionnant un foisonnement de nouvelles abréviations (DESI, DART, ELDI...).

Les enseignants trouveront l'ouvrage très utile, car il couvre à peu près tous les aspects de la spectrométrie de masse contemporaine. Il traite de ses aspects fondamentaux, des règles de fragmentation en chimie organique, mais aussi de ses applications en chimie inorganique. Il présente succinctement les principes fondamentaux de la plupart des appareillages actuellement

disponibles sur le marché. La documentation est abondante et pertinente, et les figures et tableaux sont également très nombreux. Ils trouveront également sur le site Internet consacré à cet ouvrage\* des exercices et leurs solutions, ainsi que des images haute définition tirées de l'ouvrage, pouvant illustrer un cours magistral. Ce site permet également de communiquer avec l'auteur pour lui signaler des erreurs (peu nombreuses, celles de la première édition ayant été corrigées) ou des suggestions.

Cette critique se terminera ainsi par les recommandations habituelles incitant le lecteur à se procurer l'ouvrage de J. Gross, mais en lisant ses pages, on ne peut s'empêcher de réfléchir sur la situation actuelle de la spectrométrie de masse, et sur la manière la plus pertinente d'en parler.

Selon sa définition même, la spectrométrie de masse reste l'étude des masses et des abondances des ions dérivés d'une substance étudiée, mais le résultat est de plus en plus conditionné par la méthode de dissociation et l'appareillage utilisés pour analyser les ions formés. Or la panoplie des équipements ne cesse de croître, les constructeurs faisant un travail remarquable d'innovation, de conception et de réalisation d'appareils complexes. Quant aux méthodes d'activation, dissociation, collision, ionisation..., chaque nouvelle parution des revues scientifiques spécialisées en décrit une nouvelle moisson. Très peu de laboratoires ont la possibilité de modifier ces équipements comme certains ont pu le faire dans le passé. Ces belles machines sont fermées, et on ne peut y accéder que par le clavier de l'ordinateur. Pieds et poings ainsi liés, il faut utiliser l'appareillage tel quel, mais consacrer son temps en amont à la préparation des échantillons, et en aval à l'interprétation des résultats.

La conséquence de cette situation est qu'hormis quelques centres de recherche publics ou privés équipés d'une panoplie de spectromètres de masse de plusieurs types, bien des laboratoires n'en ont qu'un seul, ou quelques-uns d'une même catégorie. Certains trouveront alors que l'ouvrage de Gross survole, mais n'approfondit pas suffisamment les sujets liés à l'appareillage qu'ils utilisent quotidiennement. Une autre conséquence est que, pour qui se voit confier la tâche (et les crédits) d'acquérir un nouvel appareil, l'entreprise se révèle souvent ardue.

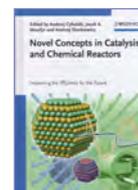
Une autre remarque, mineure, est que l'auteur a bien su ajouter de nouveaux

sujets de discussion lors de cette réédition, mais n'a visiblement pas eu le courage d'enlever ceux qui sont aujourd'hui rarement utilisés, tels l'ionisation de champ et la désorption de champ (FI et FD, objets du chapitre 8), ou le bombardement par des atomes ou des ions accélérés (FAB et LSIMS, chapitre 9).

Enfin, la spectrométrie de masse a trouvé ces dernières années des applications importantes dans de nombreux domaines biologiques, notamment pour le séquençage des protéines et l'analyse de tissus par imagerie. Gross présente bien sûr ces innovations, toutefois sans se laisser entraîner à ne traiter que de ces questions. Il est ainsi remarquable qu'il ait présenté de manière à peu près égale les multiples facettes de la spectrométrie de masse moderne, que ce soit en chimie organique, en biochimie et dans de nombreux domaines de physico-chimie, et c'est pourquoi on ne peut que recommander d'acquérir et de consulter cet ouvrage intéressant.

Patrick Arpino

\*[www.ms-textbook.com](http://www.ms-textbook.com)



**Novel concepts in catalysis and  
chemical reactors  
Improving the efficiency of the  
future**

A. Cybulski, J.A. Moulijn,  
A. Stankiewicz (eds)  
372 p., 115 €  
Wiley-VCH, 2010

Que ce soit dans le domaine de l'énergie, de la synthèse de produits de gros tonnage, de la chimie dite « fine » ou de la dépollution, la catalyse occupe une place centrale. L'objectif du livre présenté par nos collègues de Varsovie et de Delft, Andrzej Cybulski, Andrzej Stankiewicz et Jacob Moulijn, est de nous montrer comment des technologies émergentes ou de nouveaux concepts permettront de rendre plus efficaces les procédés catalytiques en termes de rendement, de sélectivité et d'économie d'énergie. Nous y apprenons qu'en 2010, les biens créés par procédés catalytiques représentent un montant de 3 000 milliards de dollars. La part de la catalyse dans l'économie mondiale est telle qu'aucune piste d'amélioration ne peut être négligée,

au niveau du catalyseur, du réacteur et de l'usine.

Cet ouvrage réunit les contributions d'auteurs majoritairement européens, mais aussi japonais et américains, issus du monde académique et de l'industrie, qui au travers de quinze chapitres tracent un état des lieux des progrès récents en catalyse vue sous l'angle de la cinétique, de la chimie des matériaux et, surtout, dans une seconde partie, de l'ingénierie chimique. C'est l'une des limites de l'exercice : les derniers chapitres offrent une belle unité, à l'inverse des premiers qui s'identifient davantage à une collection de monographies un peu disparate. Les difficultés rencontrées lors de l'élaboration du livre, liées au décès d'Andrzej Cybulski, expliquent peut-être ce morcellement des contributions. Venons-en maintenant au cœur du livre. Qui dit nouveaux procédés dit nouveaux substrats ou nouvelles façons de les transformer. Dans le chapitre 8, nos collègues d'Åbo Akademi détaillent les procédés de valorisation des molécules issues du bois et les difficultés rencontrées pour mettre au point ces procédés. Le chapitre 5 est consacré à la catalyse enzymatique : modification des enzymes par évolution dirigée, utilisation d'acides aminés non naturels dans la constitution des enzymes ou d'enzymes naturelles pour des réactions non naturelles. Par ailleurs, l'amélioration de l'efficacité du procédé catalytique passe par un meilleur contrôle du transport des molécules à transformer, tout d'abord au sein du catalyseur : mésoporosité créée à l'intérieur de grains de zéolithe (chap. 2), MOF (« metal-organic frameworks », chap. 4), membranes zéolithiques (chap. 10).

Les chapitres 9 et 11 à 15 peuvent pratiquement se lire dans la continuité. Nous rentrons dans le domaine des réacteurs : catalyseurs structurés (monolithes, fibres), bien connus dans le cadre des procédés de dépollution, mais maintenant également exploités en catalyse triphasique (chapitre 9) ; microréacteurs, qui permettent des avancées dans la maîtrise des transferts de chaleur, surtout pour des réactions fortement exothermiques (chap. 12), et dans l'homogénéité du milieu réactionnel, si tant est que soient résolus les problèmes de distribution des réactifs et d'obstruction des canaux (chap. 11). Le chapitre 15 résume les techniques d'étude des transports de matière dans les microréacteurs. Le chapitre 14 détaille les facteurs techniques et financiers à

prendre en compte pour la conversion d'un procédé de type batch en un procédé continu, théoriquement plus rentable. Enfin, le chapitre 13 porte sur l'utilisation de formes d'énergies alternatives : plasma, réacteurs micro-ondes, fibres optiques insérées à l'intérieur de monolithes pour la photocatalyse.

En conclusion, ce livre intéressant en dépit de son découpage malaisé s'adresse plutôt au chercheur en génie des procédés qui, à côté de quelques revues sur les aspects moléculaires de la catalyse, trouvera une foule d'informations sur les derniers développements appliqués dans ce domaine. Je souhaiterais terminer en saluant nos collègues du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, Michel Cabassud et Christophe Gourdon, auteurs d'un chapitre d'une grande clarté sur les réacteurs échangeurs de chaleur.

Éric Marceau



### La supraconductivité 100 ans après

S. Blundell (trad. B. Zajac)  
167 p., 18 €  
Belin/Pour la Science, 2011

En 2011, on célébrait les cent ans de la découverte de la supraconductivité. À cette occasion, est parue la traduction de l'ouvrage de Stephen Blundell, professeur à l'Université d'Oxford où il dirige le groupe de physique de la matière condensée : *Superconductivity, a very short introduction* (Oxford University Press, 2009).

Ce livre assez complet retrace l'histoire de cette passionnante aventure scientifique et technique, depuis la course aux basses températures grâce à la liquéfaction des gaz entamée au début du XIX<sup>e</sup> siècle avec les travaux de Faraday, puis la liquéfaction de l'hélium et la découverte de la supraconductivité dans le mercure par Kammelingh Onnes en 1911, jusqu'à la découverte des pnictures supraconducteurs en 2008, en passant par l'élaboration de la théorie Bardeen-Cooper-Schrieffer (dite BCS) dans les années 1950 et par la folie des cuprates supraconducteurs à « haute température critique » et le « Woodstock de la physique » en mars 1987. Enfin, un chapitre est consacré aux applications

les plus notables des supraconducteurs, comme la fabrication d'aimants, notamment pour l'IRM et les accélérateurs de particules comme le LHC qui a permis récemment de prouver l'existence du boson de Higgs. Les autres applications (détecteurs de particules, jonctions Josephson, SQUID...) sont seulement évoquées brièvement.

Agrémenté par de nombreuses photographies et tables, l'ouvrage, qui s'adresse à un large public non spécialiste, est agréable à lire. L'auteur s'attache à bien décrire les étapes ainsi que les nécessaires errements et erreurs qui émaillent les différentes découvertes scientifiques. Pour cela, il n'hésite pas à rapporter une foule d'anecdotes historiques qui contribuent à rendre l'ouvrage particulièrement vivant et instructif.

Les notions de physique proprement dites sont abordées de manière à la fois pédagogique et nuancée, ce qui permet de recommander ce livre comme une première introduction à l'histoire des supraconducteurs. Pour le lecteur plus spécialiste, on conseillera plutôt l'ouvrage plus exhaustif et précis (quoique beaucoup moins récent) de J. Matricon et G. Waysand, *La guerre du froid*, publié en 1994. Dans les points négatifs, on regrettera dans cette version française un certain nombre de maladresses ou d'erreurs de traduction (comme « preuve » au lieu de « épreuve », « gauge » au lieu de « jauge »), qui restent heureusement isolées.

Brigitte Leridon



### La situation énergétique en France et dans le monde

#### Quels choix politiques ?

Société Française de Physique  
112 p., 9,50 €  
EDP Sciences, 2012

Ce petit ouvrage est écrit par la Commission Énergie-Environnement de la SFP. Le problème de l'énergie est partout et par tous identifié comme majeur pour l'avenir à relativement court terme de nos civilisations industrielles. Le nombre de publications, conférences et rapports sur la question est en conséquence considérable. Le problème est d'ailleurs couplé avec

celui du changement climatique qui fait l'objet d'un nombre non moins considérable de publications. Qu'apporte alors cette nouvelle parution ?

D'abord elle est modeste, proposant en une centaine de pages de balayer les principales composantes de la question (demande, offre, distribution, environnement). Elle le fait de façon quantifiée (on n'en attend pas moins de physiciens), résumant chaque fois que possible la situation ou les scénarios d'évolution par des tableaux chiffrés. En troisième lieu – et je dirais « surtout » –, elle s'efforce de traiter l'ensemble du problème : l'ensemble des solutions aujourd'hui envisagées pour produire de l'énergie ou réduire l'émission de CO<sub>2</sub>, la question des réseaux de distribution, les difficultés économiques et industrielles rencontrées par le solaire. Ces trois facteurs en font un fascicule utile qui servira d'appui à quiconque veut se pencher sur le problème avec le maximum de chances d'objectivité.

On se doit cependant de signaler quelques manques (non exhaustifs, il resterait des détails), mais comme nous ne sommes pas spécialistes, c'est surtout pour faire ressortir la difficulté d'une description définitive. On semble avoir oublié – depuis que l'énergie occupe tout le monde – l'observation ancienne selon laquelle le « problème du XXI<sup>e</sup> siècle sera celui de l'eau ». Il reste pourtant toujours vrai que l'alimentation en eau est responsable de catastrophes actuelles et en devenir. Et elle se résout si l'on dispose d'énergie (dessalement de l'eau de mer) : ce facteur susceptible de bouleverser l'analyse des besoins en énergie et de leur répartition géographique devrait être pris en compte explicitement.

Autre surprise – sur la biomasse – : on continue à mettre l'accent sur la concurrence entre surfaces agricoles pour biomasse et pour alimentation. Cela reste probablement le cas dans le cadre d'une analyse nationale, mais la biomasse est devenue « de seconde génération », s'intéressant aux déchets et rebuts des matières agricoles. L'analyse doit changer et considérer globalement les terres de la planète.

Un regret : si la différence entre énergie primaire et énergie secondaire est bien prise en compte (heureusement), c'est parfois avec un certain manque de clarté. Exemple : le tableau de la page 39 ; illustration aussi : les discours sur « l'âge d'or de l'électricité » qui devraient davantage expliciter les bilans au niveau primaire. Ou encore : l'utilisation de l'hydrogène

– incidemment peu abordée – devrait davantage citer les difficultés de sa production (besoin de nouveaux catalyseurs à développer par exemple).

Enfin, impossible de ne pas dire un mot de « politique ». Je trouve des phrases comme « droit à l'erreur restreint », nécessité d'une « véritable ascèse énergétique » ou du « bouleversement du mode de vie de nos sociétés », sans signification pratique. Elles traduisent simplement la culture scientifique des rédacteurs qui veulent tout de même que les développements aient des conclusions – question d'esthétique ; mais elles ne renvoient à aucune réalité. En dépit de ces imperfections, cette publication est stimulante et apporte une réelle valeur ajoutée – dans le champ de l'analyse et dans les repères de chiffrage. Elle fera progresser la réflexion des lecteurs.

Paul Rigny

### À signaler

#### Trucs et recettes de beauté Que dit la science ?

D. Rodino (ed.)

160 p., 18 €

Belin/Pour la Science, 2012



#### FutuRIS 2012

#### La recherche et l'innovation en France

J. Lesourne, D. Randet (eds)

448 p., 27,90 €

Éditions Odile Jacob, 2012

Cette 7<sup>e</sup> édition présente l'état du système français de recherche et d'innovation (SFRI) dans son environnement européen, ses acteurs en mouvement (universités, jeunes pousses...), ainsi que des analyses, points de vue et propositions, pour mieux comprendre le paysage de la recherche et les grands défis à relever d'ici 2020.



#### Histoire de la recherche contemporaine

(Tome I, n° 2)

#### Dossier « Chimie : comment se font les découvertes ? »

J. Belloni, R. Bimbot (coord.)

198 p., 15 €

CNRS Éditions, 2012

La Revue pour l'histoire du CNRS, récemment rebaptisée *Histoire de la recherche contemporaine*, consacre ce numéro à quelques grandes avancées de la chimie et au cheminement qui a conduit à leur découverte.



#### Œuvres de Lavoisier Correspondance Vol. VII (1792-1794)

590 p., 70 €

Éditions Hermann, 2012

Ce 7<sup>e</sup> volume, qui couvre la dernière phase de la monarchie constitutionnelle et de la Convention jusqu'à son arrestation et son procès, clôt la série chronologique de la correspondance de ce grand chimiste, initiée depuis 1955 par le Comité Lavoisier de l'Académie des sciences.



#### Écologie chimique Le langage de la nature

M. Hossaert McKey, A.-G. Bagnères-Urbany (eds)

192 p., 24,90 €

CNRS/Le Cherche midi, 2012

Rédigé par des chercheurs membres de laboratoires CNRS ou associés, ce livre grand public dévoile les secrets d'une science encore récente : l'écologie chimique ou l'art de décrypter le langage chimique qui nous environne.

### 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° 948 (novembre 2012)

- La démarche technologique, une approche expérimentale du paragraphe « Applications », par G. Pasin.
- Analyse des spectres IR et RMN d'une molécule, par A. Gilles.
- Les ballons olympiques, par J. Rivas-Enterrios, M. Gueye-Bussy, R. Drigui Rodriguez.
- Des systèmes dispersés dans nos assiettes : une étude au microscope optique, par J. Piard.

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

12-14 décembre 2012



## Journées de la section régionale Centre-Ouest

Poitiers

- [www.societechimiquedefrance.fr/extras/Section\\_centre/SCF-Poitiers2012/JourneesSCF-Poitiers2012.htm](http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Section_centre/SCF-Poitiers2012/JourneesSCF-Poitiers2012.htm)

13 décembre 2012



## Journée Catalyse Centenaire du prix Nobel de Paul Sabatier

Toulouse

- <http://paul-sabatier.sciencesconf.org>

14 décembre 2012



## Journée en hommage au P<sup>r</sup> Jean Tirouflet

Dijon

- [www.icmub.fr](http://www.icmub.fr)

30-31 janvier 2013

## REACH 2013

7<sup>e</sup> Rencontre annuelle

Paris

- [www.development-institute.com/fr/article/10610-43/reach\\_2013/programme](http://www.development-institute.com/fr/article/10610-43/reach_2013/programme)

7-8 février 2013



## Journées de la division Chimie de coordination

Lyon

- <http://jcc2013.univ-lyon1.fr>

7-8 février 2013



## XX<sup>e</sup> Journées Jeunes chercheurs de la SCT

Romainville

- [www2.sct-asso.fr](http://www2.sct-asso.fr)

15-16 février 2013



## Village de la chimie

Paris

- [www.villagedelachimie.org](http://www.villagedelachimie.org)

18-21 février 2013

## 2<sup>nd</sup> Biotechnology world congress

Dubaï (Émirats arabes unis)

- <http://biotechworldcongress.com>

18-21 février 2013

## 5<sup>th</sup> ICDDT

International conference on drug discovery and therapy

Dubaï (Émirats arabes unis)

- <http://dubaiconf01.com/icddt>

20-21 février 2013

## MSCE 2013

International conference on materials science and chemical engineering

Singapour (Singapour)

- [www.msce-conf.org](http://www.msce-conf.org)

3-7 mars 2013

## Hybrid materials 2013

Sorrente (Italie)

- [www.hybridmaterialsconference.com/index.html](http://www.hybridmaterialsconference.com/index.html)

12-14 mars 2013

## ISCL 2013

International symposium on chemistry for life

Tlemcen (Algérie)

- <http://iscl.univ-tlemcen.dz>

14-15 mars 2013

## ICIBET 2013

International conference on e-education, e-business and information management

Pékin (Chine)

- [www.iceepsd.org/icibet2013](http://www.iceepsd.org/icibet2013)

19-22 mars 2013

## PolyChar-21

21<sup>st</sup> International conference on polymer characterization - World forum on advanced materials

Daegu (Corée)

- [www.yesgb.co.kr](http://www.yesgb.co.kr)

20-22 mars 2013

## IRC 2013

International rubber conference

Paris

- [www.irc2013.com](http://www.irc2013.com)

26-28 mars 2013

## Intersol'2013

Congrès-Exposition international sur les sols, les sédiments et l'eau

Lyon

- [www.intersol.fr](http://www.intersol.fr)

4 avril 2013



## 1<sup>st</sup> SCT workshop on biologically relevant molecular diversity

Paris

- [www.SCTworkshopApril2013.org](http://www.SCTworkshopApril2013.org)

8-11 avril 2013

## RITS 2013

Colloque Recherche en imagerie et technologies pour la santé

Bordeaux

- <http://rits2013.fr>

12-16 mai 2013

## NanoTech 2013

Washington (DC, États-Unis)

- [www.techconnectworld.com/Nanotech2013](http://www.techconnectworld.com/Nanotech2013)

13-16 mai 2013

## AchemAsia 2013

9<sup>th</sup> International exhibition and conference on chemical engineering and biotechnology

Pékin (Chine)

- [www.achemasia.de](http://www.achemasia.de)

15-17 mai 2013



## ElecNano5

Electrochemistry in nanoscience

Bordeaux

- [www.elecnano.fr](http://www.elecnano.fr)

21-24 mai 2013

## ISGC-2

2<sup>nd</sup> International symposium on green chemistry

La Rochelle

- <http://isgc2.conference.univ-poitiers.fr>

21-24 mai 2013

## JIES 2013

32<sup>e</sup> Journées internationales de l'éducation scientifique

Chamonix

- [www.jies-chamonix.org](http://www.jies-chamonix.org)

26-30 mai 2013

## Chimie sans frontières

96<sup>e</sup> Congrès canadien de chimie

Québec (Canada)

- [www.csc2013.ca/French/index\\_french.html](http://www.csc2013.ca/French/index_french.html)

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : [www.societechimiquedefrance.fr](http://www.societechimiquedefrance.fr), rubrique **Manifestations**.

## Les nouveaux administrateurs et le nouveau Bureau



Le nouveau Bureau (de gauche à droite) : Igor Tkatchenko, Stanislas Pommeret, Olivier Homolle, Gilberte Chambaud, Albert Descoqs, Marc Taillefer, Edmond Amouyal, Paul Rigny. Photo : C. Carret/SCF, DR.

Le 6 novembre 2012, au siège de la SCF, le dépouillement des votes pour l'élection des douze nouveaux membres statutaires du Conseil d'administration 2012-2015 a conduit au résultat suivant (par ordre alphabétique) :

**Élisabeth Bordes-Richard, Gilberte Chambaud, Sophie Commereuc, Olivier Homolle, Bernard Langlois, Bernard Meunier, Nicole Moreau, Paul Rigny, Clément Sanchez, Igor Tkatchenko, Christine Travers, Lydie Valade.**

Il faut noter une bonne participation, avec une progression de plus de 20 % des votants et... la parfaite parité entre élues et élus !

Ils rejoignent au Conseil les membres de droit, c'est-à-dire :

- les présidents des divisions scientifiques : Daniel Duprez (Catalyse), Michel Glotin (Chimie des polymères et matériaux), Jean-René Hamon (Chimie de coordination), Nicole Jaffrezic-Renault (Chimie analytique), Jacques Kervennal (Chimie industrielle), Jean-Charles Mouguel (Enseignement-formation), Jean-Marie Nédélec (Chimie du solide), Stanislas Pommeret (Chimie physique), Marc Taillefer (Chimie organique) ;
- quatre représentants des sections régionales : Edmond Amouyal (Île-de-France), Serge Cosnier (Rhône-Alpes), Claudine Follet (Nord-Pas-de-Calais Picardie), Philippe Knauth (Provence-Alpes-Côte d'Azur) ;
- deux représentants des groupes thématiques : Edmond Amouyal (Photochimie), Cécile Bonnet-Gonnet (Formulation) ;
- et deux représentants des Clubs de jeunes : Charlène Gadais (Nancy-Metz), Martin Pichette-Drapeau (Languedoc-Roussillon).

Réuni le 20 novembre, le Conseil d'administration a élu le **nouveau Bureau** de la SCF :

Président : Olivier Homolle

Vice-présidents : Edmond Amouyal, Gilberte Chambaud, Stanislas Pommeret, Marc Taillefer

Secrétaire général : Igor Tkatchenko

Trésorier : Albert Descoqs (co-opté)

Le Rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique* est membre de droit.

### Troisième Séminaire résidentiel de la SCF

Le troisième Séminaire SCF s'est tenu les **20 et 21 novembre 2012** en région parisienne. Y étaient conviés les membres élus de l'ancien et du nouveau Conseil d'administration, les présidents des divisions scientifiques, des sections régionales et les représentants des groupes thématiques et des clubs de jeunes sociétaires.

Trois thèmes ont été abordés : **Structuration, Adhérents et Visibilité**. Nous y reviendrons dans le prochain numéro.

### Adhésion et renouvellement des cotisations 2013

Les bulletins d'adhésion 2013 sont disponibles sur le site Internet de la SCF et l'inscription en ligne est opérationnelle<sup>(1)</sup>. Ils sont également disponibles auprès des sections régionales ou sur simple demande au service « Adhésion » de la SCF<sup>(2)</sup>.

Les personnes ayant adhéré à la SCF en 2012 ont dû recevoir un courrier avec les bulletins pré-remplis, qu'il suffit de retourner après modifications éventuelles. Elles ont également la possibilité de renouveler leur adhésion en ligne en se rendant sur

la page adhésion via « Mon compte » qui leur proposera la version électronique de ce bulletin de renouvellement. Les inscriptions en ligne sont sécurisées dès lors que vous arrivez à la page de paiement par carte bancaire.

Cette année, vous pouvez adhérer directement à l'IUPAC à un tarif préférentiel et bénéficier de la livraison de *Chemistry International* et de réductions pour les manifestations scientifiques de l'IUPAC.

Vous avez également l'opportunité de vous abonner aux revues de ChemPubSoc Europe, l'entité qui rassemble les 17 sociétés savantes de chimie européennes propriétaires des titres de journaux européens tels que *Chemistry, Eur. J., Eur. J. Inorg. Chem., Eur. J. Org. Chem., ChemBioChem, ChemPhysChem, ChemPlusChem, ChemMedChem, ChemSusChem, ChemCatChem* et *ChemistryOpen* en vous inscrivant directement en ligne sur le site de Wiley<sup>(3)</sup>.

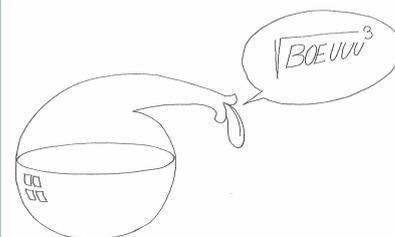
Les membres de la SCF bénéficient également d'un tarif d'abonnement préférentiel pour *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (Springer Verlag).

(1) [www.societechimiquedefrance.fr](http://www.societechimiquedefrance.fr), « Adhésion ».

(2) Nadine Colliot : 01 40 46 71 66  
adhesion@societechimiquedefrance.fr

(3) [www.onlinelibrary.wiley.com](http://www.onlinelibrary.wiley.com), puis « Subscribe/Renew ».

### Archives de L'AC... on progresse petit à petit !



Après 1973, ce sont maintenant toutes les archives de 1974 qui sont accessibles sur le site<sup>(1)</sup>, avec notamment un article de Vasarely (oui, le peintre !) sur les rapports entre science et art, et l'apparition des « cornues de Zaü » qui mettent un peu d'humour dans les pages des numéros.

Nous vous invitons à (re)découvrir ces anciens numéros de *L'Actualité Chimique*, en attendant la mise à disposition progressive de la suite. Si vous constatez un problème, une erreur, merci de me contacter<sup>(2)</sup>.

**S. Bléneau-Serdel**

(1) [www.lactualitechimique.org/larevue\\_arc\\_prec.php?affAnnee=1974](http://www.lactualitechimique.org/larevue_arc_prec.php?affAnnee=1974)

Moteur de recherche : [www.lactualitechimique.org/larevue\\_rech.php](http://www.lactualitechimique.org/larevue_rech.php)

(2) [bleneau@lactualitechimique.org](mailto:bleneau@lactualitechimique.org)

### Index des annonceurs

EDIF	p. 54	Total	2 <sup>e</sup> et 4 <sup>e</sup> de couv.
EDP Sciences	p. 11	UdPPC	p. 44



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](mailto:edition@edif.fr) - [www.edif.fr](http://www.edif.fr)

# Les vitrages électrochromiques

À la fin du XX<sup>e</sup> siècle, le terme *électrochromisme* a été employé pour définir l'ensemble des réactions électrochimiques réversibles qui provoquent un changement de transmission de la lumière traversant un matériau. Bien que le mot *chrome* désigne la couleur et donc la partie visible du spectre de la lumière, l'application de dispositifs électrochromes aux vitrages actifs ou intelligents a ouvert la définition du phénomène à toute atténuation de la radiation solaire dans les domaines ultraviolet, visible et infrarouge.

D'autres phénomènes sont souvent confondus avec l'électrochromisme, comme les dispositifs à cristaux liquides (« polymer dispersed liquid crystal »), à particules suspendues (« suspended particle devices ») et à électrophorèse. Dans tous ces cas, il y a une modulation de la diffusion ou absorption de la lumière via une réorientation ou un déplacement de molécules ou de particules. Ces phénomènes, induits par un champ électrique, n'impliquent pas des réactions électrochimiques réversibles et ne doivent donc pas être considérés comme électrochromes.

## Les avantages de la technologie électrochrome

Tout au long de l'année, un bâtiment subit des variations d'ensoleillement importantes. En été, l'utilisation d'un vitrage à forte isolation thermique permet de réduire les coûts de climatisation. En hiver, en revanche, la radiation solaire est utile pour chauffer l'intérieur du bâtiment. Ce problème dynamique peut être résolu par une solution elle aussi dynamique : les vitrages électrochromes, grâce à leur transmission variable de lumière. Les économies d'énergie permises par leur utilisation sont estimées à 30 % sur une année en région tempérée. Un autre de leurs avantages est d'augmenter le confort visuel en gardant une certaine transparence et donc la visibilité vers l'extérieur.

## Comment ça fonctionne ?

Un électrochrome est comme une pile optique : anode, cathode et électrolyte (figure 1a), mais fonctionnant en mécanisme inverse par rapport à la pile électrique. On impose une faible tension (< 5 V) entre l'anode et la cathode, ce qui déclenche une réaction électrochimique. Les ions présents dans l'électrochrome, typiquement H<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup>, vont de l'anode à la cathode (ou inversement) en traversant l'électrolyte (figure 1b). Tout comme dans la pile électrique, l'électrolyte doit posséder une bonne conduction ionique mais ne doit pas être conducteur électronique (sinon il se produira un court-circuit entre l'anode et la cathode). Quand les ions migrent vers l'anode, les propriétés optiques de cette dernière changent et elle passe d'un état décoloré à un état coloré. Si le courant est inversé, la migration des ions se fait dans la direction opposée (vers la cathode), donc l'anode passe d'un état coloré à un état décoloré. La couleur observée est liée aux propriétés chimiques des matériaux quand ils sont en état oxydé ou réduit. Dans le cas d'un électrochrome, la cathode, l'anode et l'électrolyte doivent être transparents puisque ses applications sont typiquement les vitrages pour les marchés de la construction et des transports.

## Les matériaux électrochromiques

La couleur principale d'un électrochrome dépend des matériaux utilisés pour l'anode et la cathode. Par exemple, l'oxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) et l'oxyde de molybdène (MoO<sub>3</sub>) donnent un transparent (état oxydé), tandis que l'oxyde de fer (FeO) et l'oxyde de bismuth (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) entraînent un changement de brun

(état réduit) vers transparent (état oxydé). La couleur des deux matériaux (anode et cathode) est choisie pour que la couleur finale de l'électrochrome soit celle souhaitée. Dans le cas où ils ont tous les deux la même couleur, le contraste entre l'état coloré et l'état décoloré est accentué. Les matériaux inorganiques ne sont pas les seuls à avoir des propriétés électrochromiques. Des polymères conducteurs conjugués comme le polypyrrole (jaune-vert/bleu-violet) et le polyaniline (jaune/vert/bleu/noir) peuvent aussi être utilisés comme matériaux électrochromes. Les viologènes (sels de bipyridilium) et les composés organométalliques sont aussi deux grandes familles dans lesquelles se trouvent des matériaux électrochromiques possédant de belles couleurs. Ainsi le bleu de Prusse, qui est peut-être le tout premier matériau électrochromique découvert en 1842, est un composé organométallique.

## Les systèmes électrochromes

Les vitrages sont classés en fonction du type de matériau utilisé : vitrages électrochromes organiques, inorganiques ou une combinaison des deux (hybrides).

Les systèmes électrochromes organiques sont constitués d'un électrolyte polymère électrochrome ou d'une espèce organique (viologènes) possédant un radical et de deux électrodes transparentes utilisées pour amener le courant électrique.

Les systèmes inorganiques sont constitués d'une électrode de travail, un électrolyte et une contre-électrode. À titre d'exemple, pour une anode en WO<sub>3</sub> et une cathode à base de lithium, il y a transfert d'ions Li<sup>+</sup> entre les électrodes :

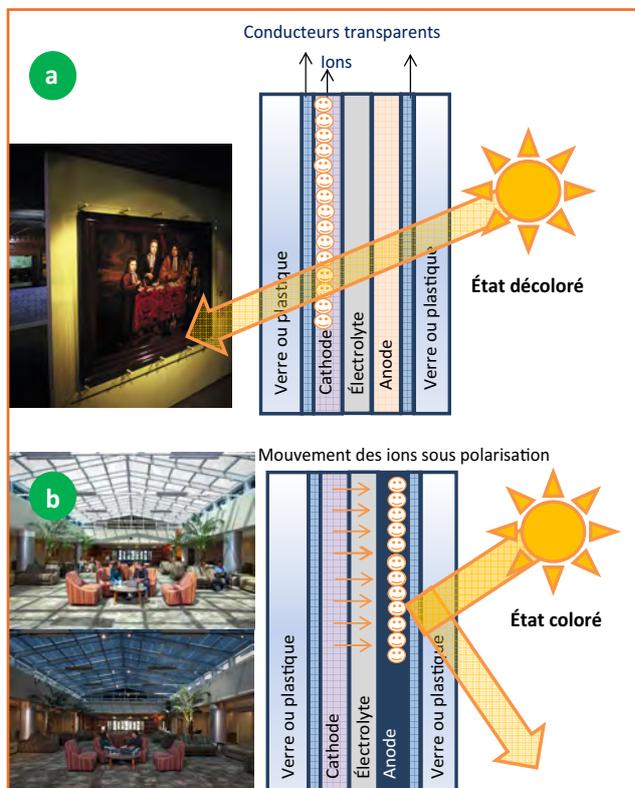


Figure 1 - Structure typique d'un électrochrome de type inorganique en état décoloré (a) et en état coloré (b) avec les mouvements des ions et photos d'une verrière Sage-Saint-Gobain en états coloré et décoloré.

Il en résulte un changement partiel de la valence du tungstène et des sauts électroniques (mécanisme de hopping) entre états localisés. La différence d'énergie entre les niveaux  $W^{5+}$  ( $5d^1$ ) et  $W^{6+}$  ( $5d^0$ ) étant de 1,5 eV (soit 827 nm), le matériau intercalé absorbe la radiation rouge et donc émet dans le bleu. Le courant est amené au système par deux électrodes transparentes en ITO (« indium tin oxide ») : solution solide  $In_2O_3/SnO_2$  (10 % en poids). C'est un semi-conducteur de type N fortement dopé dont le gap d'énergie (~ 3,5 eV) est supérieur à l'énergie du visible (1,5 à 3,0 eV) ; il est donc transparent en couche mince.

Les vitrages électrochromes hybrides sont constitués des deux types de matériaux précédents, par exemple un système dont l'électrode de travail et la contre-électrode sont des oxydes métalliques et l'électrolyte est un polymère ou un liquide conducteur ionique.

### Techniques de réalisation

Pour les électrochromes de type inorganique ou hybride, l'électrode de travail et/ou la contre-électrode et/ou l'électrolyte peuvent être réalisés par pulvérisation magnétron (sociétés Sage et Chromogenics), électrodéposition (Gesimat), jet d'encre (Ynvisible, AAJER) ou déposition depuis la phase vapeur. Les électrochromes de type organique peuvent être réalisés, après formulation chimique, par encapsulation entre deux substrats transparents conducteurs, soit sous forme de liquide (comme un aquarium), soit sous forme de gel (Gentex, TGE). Une alternative est la dispersion d'éléments électrochromiques dans un thermoplastique (3M, DuPont), qui est ensuite laminé entre deux substrats transparents conducteurs. En laboratoire, les couches de type organique-polymère peuvent être réalisées par dépôt, par trempage (*dip coating*), pulvérisation (*spray coating*), centrifugation (*spin coating*) ou raclage (*doctor blade*).

### Indicateurs de performance

Le rapport entre la transmittance de l'état décoloré et celle de l'état coloré donne le contraste optique du système : plus ce contraste est élevé, meilleure est la qualité optique.

Le temps de commutation est le temps nécessaire pour faire la transition entre l'état de plus haute et l'état de plus faible transmittance. On peut aussi le mesurer lors du processus de décoloration. Il est défini comme le temps nécessaire pour atteindre 90 % de la variation maximale de transmittance d'un système donné.

Les systèmes électrochromes organiques n'ont pas d'effet mémoire ; une fois l'alimentation électrique arrêtée, le matériau électrochrome retrouve sa structure électronique initiale plus stable et donc sa couleur initiale.

À la différence d'un système inorganique qui, une fois le circuit électrique extérieur ouvert, reste à son état coloré grâce aux propriétés isolantes de l'électrolyte. En effet, il y a une force électromotrice proportionnelle à la différence de potentiel des réactions de réduction et oxydation des deux électrodes qui favorise la décoloration du système. L'électrolyte n'étant pas un conducteur électronique, cette réaction ne peut pas avoir lieu. Le système se comporte ainsi comme un condensateur dont les armatures seraient les électrodes et le diélectrique serait l'électrolyte. Ce système conserve l'état coloré et a donc un effet mémoire mesuré par le temps mis par le système pour perdre 50 % de sa transmittance lumineuse initiale. Néanmoins, aucun matériau n'est un isolant électrique parfait et, une fois que le vitrage est coloré et le circuit électrique ouvert, il y

a toujours un courant de fuite qui traverse l'électrolyte, permettant ainsi que les réactions de décoloration des matériaux électrochromes aient lieu. Les propriétés isolantes de l'électrolyte sont donc fondamentales pour assurer la qualité de l'effet mémoire. Quand la coloration de l'électrode de travail n'est plus satisfaisante, une différence de potentiel doit être à nouveau appliquée au système.

Selon le principe de fonctionnement et les propriétés des matériaux utilisés, les vitrages électrochromes ont des caractéristiques différentes (voir tableau).

Indicateurs de performance de différents systèmes électrochromes. Valeurs moyennes pour un système de 10 x 10 cm.

Type de système électrochrome	Temps de commutation	Effet mémoire	Contraste	Durabilité
Organique	30 s	inexistant	600	sensible à la radiation UV
Inorganique	quelques secondes	quelques heures	30	bonne durabilité à long terme
Hybride	quelques minutes	une semaine	30	raisonnable à long terme

### L'électrochromisme autour de nous

Les produits électrochromes actuellement disponibles (figure 2) restent cantonnés à des marchés de niche. Par exemple, les rétroviseurs électrochromes (Gentex, Murakami), qui passent automatiquement de l'état décoloré à l'état coloré afin de réduire la lumière réfléchie des phares des voitures arrivant par derrière. Ils sont notamment proposés par Peugeot, Ford, Toyota, Nissan et Chrysler. Les casques de moto avec la fonction électrochromique sont proposés par Chromogenics. Récemment, avec PPG, Gentex a fourni des électrochromes organiques pour les hublots du Boeing 787 Dreamliner.



Figure 2 - Quelques produits électrochromes commercialisés : hublots du Boeing 787 Dreamliner (© AirlineReporter.com), rétroviseurs (© Gentex), toit Saint-Gobain pour Ferrari Superamerica en état décoloré et coloré (© Carbodesign.com), casques de moto (© Chromogenics/C. Granqvist).

Saint-Gobain est depuis longtemps un acteur majeur dans le développement des électrochromes, fournissant les toits des Ferrari Superamerica (2005) et Scagliette (2009), puis, associé à Sage, investissant en 2010 dans la construction de la première usine de production de vitrages électrochromes au monde (démarrage prévu début 2013).

### Pour en savoir plus

- Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R., *Electrochromism and electrochromic devices*, Cambridge University Press, 2007.
- Graqvist C.G., *Handbook of inorganic electrochromic materials*, Elsevier, 1995.



J. Abreu

Cette fiche a été préparée par João Abreu et Jia-Mei Soon, ingénieurs de recherche chez Saint-Gobain Recherche, 39 quai Lucien Lefranc, F-93303 Aubervilliers Cedex (joao.abreu@saint-gobain.com ; jia-mei.soon@saint-gobain.com).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Querton (contact : bleneau@lactualitechimique.org).



J.-M. Soon

## Abonnement 2013 (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*		Abonnement multiple**	
	France	Étranger	France / Étranger		France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 95 €	<input type="checkbox"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 55 €		(pour les lycées et les institutions)	
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €		<input type="checkbox"/> 400 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 195 €	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 155 €		<input type="checkbox"/> 400 €	

\* Courriel obligatoire \*\* Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

### Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

**Numéros spéciaux** également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
- Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
- Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI<sup>e</sup> siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 32 €
- Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 24 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 32 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 32 €
- La chimie mène l'enquête (juin-juil.-août 2010) : 15 €
- Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 15 €
- Adolphe Pacault, un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France (déc. 2009) : 15 €
- Electrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (fév.-mars 2009) : 15 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 15 €
- Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juil. 2008) : 15 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 15 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 15 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 15 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 15 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI<sup>e</sup> siècle (oct.-nov. 2006) : 15 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 15 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 15 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 15 €

Liste complète des numéros thématiques sur [www.lactualitechimique.org/tarifs.php#numero](http://www.lactualitechimique.org/tarifs.php#numero)

#### Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2012 ; 20 € à partir de 2012  
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Numéro(s) souhaité(s) :

#### Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités et diffusés par EDP Sciences

- La chimie et la nature (oct. 2012) : 24 €
- La chimie et l'habitat (oct. 2011) : 24 €
- La chimie et le sport (janv. 2011) : 24 €
- La chimie et l'alimentation (oct. 2010) : 24 €
- La chimie et l'art (juin 2010) : 24 €
- La chimie et la santé (janv. 2010) : 19 €
- La chimie et la mer (sept. 2009) : 24 €
- Radiation chemistry (mai 2008) : 59 €

À commander  
chez votre libraire  
ou directement sur  
[www.edition-sciences.com](http://www.edition-sciences.com)



### Bon de commande

Nom ..... Prénom .....

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle) .....

Code Postal ..... Ville ..... Pays .....

Tél ..... Fax ..... Courriel .....

Adresse IP (pour l'abonnement multiple) .....

**Montant total de la commande (frais de port inclus) :**

#### Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF
- par virement bancaire ou postal
- souhaite recevoir une facture acquittée

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard)   Validité /

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

#### L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.  
adhesion@societechimiquedefrance.fr - [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

# Accélérer aussi notre engagement dans l'énergie solaire

Présent depuis plus de 25 ans dans la filière solaire, Total franchit un cap technologique et industriel grâce à son entrée au capital de SunPower\*.

Notre ambition : développer une activité solaire fiable, performante et compétitive et devenir l'un des leaders mondiaux de ce secteur.

[www.total.com](http://www.total.com)

\* SunPower Corp. conçoit, fabrique et fournit les modules et panneaux solaires les plus efficaces et offrant le meilleur rendement du marché.

# TOTAL

© Total / Marco Dufour



L'énergie est notre avenir, économisons-la !