

Chimie et environnement

Frédéric Guillen (coord.), Laurence Maurice, Laure Laffont, Christine Ducamp, Felipe Ramon Portugal, Ménana Haddou, Florence Benoit-Marquié, Isabelle Favier, Faouzi Chahdoura, Sébastien Bontemps, Sylviane Sabo-Etienne, Nicolas Galy et Jean-Christophe Plaquevent

Mots-clés Chimie environnementale, chimie durable, méthylmercure, communication chimique, photocatalyse, glycérol, dioxyde de carbone, liquide ionique.

Keywords Environmental chemistry, sustainable chemistry, methylmercury, chemical communication, photocatalysis, glycerol, carbon dioxide, ionic liquid.

La thématique « chimie et environnement » recouvre les deux champs d'étude interdépendants mais distincts que sont la chimie de l'environnement, ou chimie environnementale, qui s'attache à la compréhension, à l'échelle moléculaire, du fonctionnement et de l'évolution des systèmes naturels, et la chimie pour l'environnement, ou chimie durable, qui s'attache à l'étude et au développement d'une chimie plus respectueuse de l'environnement.

La prise en compte des concepts de la chimie durable est désormais incontournable pour l'industrie chimique : afin de relever ce défi, un « Cluster Chimie Verte »* a été créé en janvier 2014 pour promouvoir la chimie verte et l'ancrer

durablement dans le territoire Midi-Pyrénées en regroupant une quarantaine d'entreprises de la région, parmi lesquelles Air Liquide, Arkema, BASF Agricultural Specialties et BASF Health and Care Products France, Herakles (groupe Safran) ou Pierre Fabre Médicaments.

Parallèlement à cet intérêt industriel, de nombreux laboratoires académiques de la région consacrent tout ou partie de leurs activités à des recherches en chimie environnementale ou en chimie durable ; les contributions réunies ici présentent un tour d'horizon de quelques-uns de ces axes de recherche.

Frédéric Guillen

*www.clusterchimieverte.fr

Traçage des sources de mercure dans le bassin amazonien

Laurence Maurice et Laure Laffont

Le mercure (Hg), et plus particulièrement le méthylmercure, est neurotoxique. Le méthylmercure se forme dans le système aquatique, à partir de Hg inorganique, principalement par voie bactérienne, et sa concentration augmente le long de la chaîne trophique : les espèces en fin de chaîne, les prédateurs, dont l'Homme, peuvent présenter des concentrations très élevées en méthylmercure dans leur organisme.

L'un des enjeux actuels de la recherche sur le mercure est de connaître son cycle biogéochimique et de tracer ses sources dans l'environnement, en particulier de quantifier la part des apports d'origines naturelle et anthropique. Pour répondre à cette question, l'étude du fractionnement des isotopes stables de Hg est un outil performant, développé récemment.

Dans notre équipe, nous nous intéressons au traçage des sources de Hg dans le bassin amazonien où l'orpaillage constitue l'une des principales sources anthropogéniques de cet élément, entraînant des risques sanitaires graves pour les populations amérindiennes. Nous étudions ainsi les sources de mercure, mais aussi son transfert dans l'environnement et la chaîne trophique aquatique, jusqu'aux populations

humaines riveraines des rivières orpaillées. Notre équipe est la première au monde à s'être intéressée au fractionnement isotopique de Hg dans les cheveux [1-2]. Ce travail interdisciplinaire mêle des enjeux sociétaux, politiques et environnementaux et a fait l'objet de plusieurs programmes de recherche (EC2CO-RIMES en Bolivie et actuellement l'ANR CESA RIMNES (2012-2014) avec des applications en Guyane française et en Chine).

Ces travaux ont été effectués en collaboration avec Jeroen Sonke et Sylvaine Goix (Laboratoire GET, Toulouse), Régine Maury-Brachet, Alexia Legeay et Patrice Gonzalez (Laboratoire EPOC, Arcachon), et le Parc amazonien de Guyane.

- [1] Laffont L., Sonke J.E., Maurice L., Hintelmann H., Pouilly M., Sanchez Y., Perez T., Behra P., Anomalous mercury isotopic compositions of fish and human hair in the Bolivian Amazon, *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43, p. 8985.
- [2] Laffont L., Sonke J.E., Maurice L., Monrroy S.L., Chincheros J., Amouroux D., Behra P., Hg speciation and stable isotope signatures in human hair as a tracer for dietary and occupational exposure to mercury, *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45, p. 9910.

L'armement chimique des insectes

Christine Ducamp et Felipe Ramon Portugal

L'un des objectifs de nos recherches en chimie analytique est d'identifier les molécules intervenant dans la communication chimique de certains modèles biologiques étudiés comme les coccinelles.

La communication chimique par contact est due à des composés comme les hydrocarbures, des alcools, des cétones, des acides gras... Par exemple, les larves de coccinelles laissent en marchant une trace à la surface des plantes et la composition chimique de ces traces de différentes espèces de coccinelles contient plus de 80 % d'hydrocarbures cuticulaires. L'identification par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) permet de déterminer des alcanes linéaires (nC12 à nC37), mais aussi des alcanes ramifiés avec des « séries » (comme 13-MeC23, 13-MeC25, 13-MeC27, 13-MeC29). Des alcènes (C21 :1, C23 :1...) sont présents chez les espèces *Harmonia* (Ha et H4) et absents chez *Adalia* (A2 et A10). La composition chimique de ces traces est mise en regard avec les distances phylogénétiques [1].

La communication chimique peut également être effectuée sans contact physique par le biais de molécules volatiles, comme dans le cas de la production de trois alkylméthoxy-pyrazines dans des propositions bien précises



Harmonia axyridis Ha



Adalia bipunctata A2

par la coccinelle *Adalia bipunctata* qui déclenche leur agrégation [2]. L'utilisation de la micro-extraction sur phase solide (SPME) permet l'adsorption des molécules volatiles sur des fibres puis l'injection directe dans la GC-MS sans passer par les étapes d'extraction et de purification. Ces travaux ont été menés en collaboration avec Gilles Espinasse (EDB, UMR 5174 (ENFA), Toulouse).

- [1] Magro A., Ducamp C., Ramon-Portugal F., Lecompte E., Crouau-Roy B., Dixon A.-F.-G., Hemptinne J.-L., Oviposition deterring infochemicals in ladybirds: the role of phylogeny, *Evolutionary Ecology*, **2010**, 24, p. 251.
- [2] Susset E.C., Ramon-Portugal F., Hemptinne J.-L., Dewhurst S.Y., Birkett M.A., Magro A., The role of semiochemicals in short-range location of aggregation sites in *Adalia bipunctata* (Coleoptera, Coccinellidae), *J. Chem. Ecol.*, **2013**, 39, p. 591.

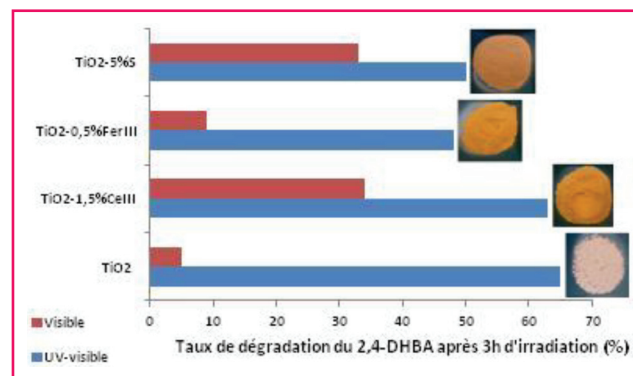
La photocatalyse solaire

Ménana Haddou et Florence Benoit-Marqué

La photocatalyse, qui utilise le semi-conducteur TiO_2 , a montré son efficacité pour l'oxydation de polluants organiques grâce à la formation de paires électron-trou sous irradiation UV (bande interdite : 3,2 eV).

Pour obtenir un procédé solaire, il faut élargir la bande d'absorption du TiO_2 vers le visible. Pour ce faire, nous avons incorporé lors de la synthèse du photocatalyseur par sol-gel différents types de dopants [1] : un élément non métallique (S), un métal de transition (FeIII) et un élément du groupe des terres rares (CeIII). Plusieurs pourcentages molaires par rapport au titane ont été testés. L'analyse par diffraction des rayons X des poudres obtenues (après traitement thermique) montre que seul le TiO_2 est cristallisé sous la forme anatase, la plus active photochimiquement. Les surfaces spécifiques des poudres dopées sont toutes supérieures ou égales (entre 66 et 108 m^2/g) à celle du TiO_2 non dopé (67 m^2/g). Les spectres UV-visible par réflexion diffuse des différentes poudres colorées montrent une nette augmentation de l'absorption dans le visible, sans différence notable entre les trois dopages.

Leurs propriétés photocatalytiques ont été mesurées en suivant le taux de dégradation d'un polluant modèle, l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque. L'irradiation est réalisée avec une lampe au xénon, des filtres coupant le spectre respectivement à 320 et 420 nm ont été utilisés afin de mesurer l'efficacité des TiO_2 dopés soit sous irradiation UV-visible, soit seulement en lumière visible. En effet, le but est de vérifier que l'efficacité gagnée dans le visible ne s'accompagne pas d'une perte dans l'UV. Les meilleurs taux de dégradation du polluant modèle obtenus pour chaque type de TiO_2 sont représentés sur la figure. Sans surprise, le



Taux de dégradation par photocatalyse ([photocatalyseur] = 1,5 g L^{-1}) du 2,4-DHBA ($V = 4 \text{ mL}$; $C_0 = 400 \text{ mg L}^{-1}$) après 3 heures d'irradiation (cuve en pyrex, lampe au xénon XBO, Osram, 125 W).

TiO_2 non dopé présente une très faible activité dans le visible. Le dopage par le fer III conduit à une activité dans le visible un peu supérieure à celle du TiO_2 non dopé (9 % vs 5 %), mais surtout à une baisse d'activité dans l'UV (48 % vs 64). Le dopage par le soufre ou le cérium III conduit à une forte augmentation de l'activité photocatalytique dans le visible (34 et 33 %), mais seul le cérium conserve l'activité dans l'UV.

Par conséquent, le dopage par le cérium III-1,5 % est donc très favorable pour la photocatalyse solaire. Ce résultat a été vérifié avec un photocatalyseur dopé au Ce III supporté sur acier [2] irradié en lumière solaire qui a aussi montré une activité photocatalytique supérieure de 20 % à celle du TiO_2 non dopé. Ce travail prometteur est actuellement poursuivi

en collaboration avec le laboratoire PROMES de Perpignan afin d'effectuer des expériences avec des simulateurs solaires.

Ces travaux ont été effectués en collaboration avec Marie-Thérèse Maurette (Laboratoire IMRCP) et Florence Ansart (CIRIMAT).

[1] a) Bailleux C., Benoit-Marqué F., New photocatalytic reactors containing

titanium dioxide on support silica for the treatment of the air and water, European Patent N° 1132133 A1, **2001** ; b) Haddou M., Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancés en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Thèse de l'Université de Toulouse, **2010**.

[2] Bamoulid L., Benoit-Marqué F., Aries L., Guenbour A., Ben Bachir A., Maurette M.T., Ansart F., El Hajjaji S., Investigations on composition and morphology of electrochemical conversion layer/titanium dioxide deposit on stainless steel, *Appl. Surfa. Sci.*, 2006, 201, p. 2791.

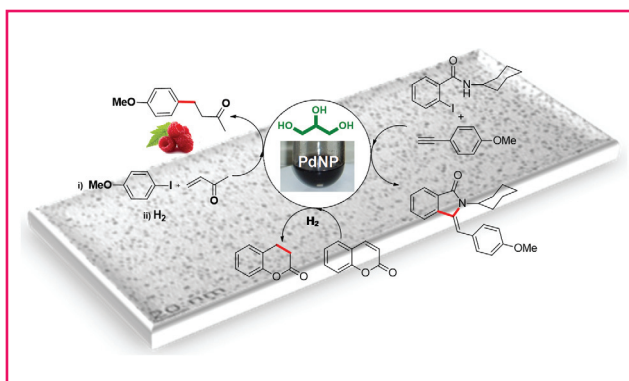
Les nanocatalyseurs et le glycérol : une alliance durable

Isabelle Favier et Faouzi Chahdoura

Notre équipe, intéressée par le développement de procédés respectueux de l'environnement, a montré l'apport du glycérol en tant que milieu pour la catalyse, en particulier avec des nanoparticules métalliques (MNP) comme précurseurs catalytiques [1-2].

Le glycérol est un solvant de choix grâce à ses propriétés physico-chimiques : point de fusion élevé, tension de vapeur négligeable, capacité à dissoudre de nombreux réactifs, peu miscible avec les solvants organiques. Il a en outre une faible toxicité et est peu onéreux. Contrairement à l'approche polyol où le solvant agit comme réducteur, le glycérol favorise dans notre utilisation la stabilisation des MNP formées.

Ces solutions catalytiques colloïdales sont particulièrement performantes pour des processus multi-étapes « one-pot », menant à la synthèse de molécules polyfonctionnelles. Aussi, elles immobilisent efficacement le catalyseur, d'où l'obtention de produits à teneur en métal insignifiante. Dans le cas de nanoparticules de palladium, leur double comportement catalytique (homogène/hétérogène) permet de réaliser des processus séquentiels, tels que le couplage C-C suivi d'hydrogénation, utilisant un seul catalyseur, et sans isoler les produits intermédiaires, conduisant à des produits d'intérêt comme des arômes alimentaires (voir figure). Quant aux nanoparticules de Cu_2O , elles catalysent des processus



Processus one-pot catalysés par des nanoparticules de palladium dans le glycérol.

tandem impliquant à la fois la formation de liaisons C-N ou C-S et des cycloadditions de Huisgen.

[1] Chahdoura F., Pradel C., Gómez M., Palladium nanoparticles in glycerol: a versatile catalytic system for C-X bond formation and hydrogenation processes, *Adv. Synth. Catal.*, **2013**, 355, p. 3648.

[2] Favier I., Chahdoura F., Teuma E., Gómez M., Nano-catalyseurs métalliques dans le glycérol et applications en synthèse organique, UPS/CNRS, Brevet français n° 1000175671 (21/12/2012). Demande internationale : PCT/FR 2013/053215 (20/12/2013).

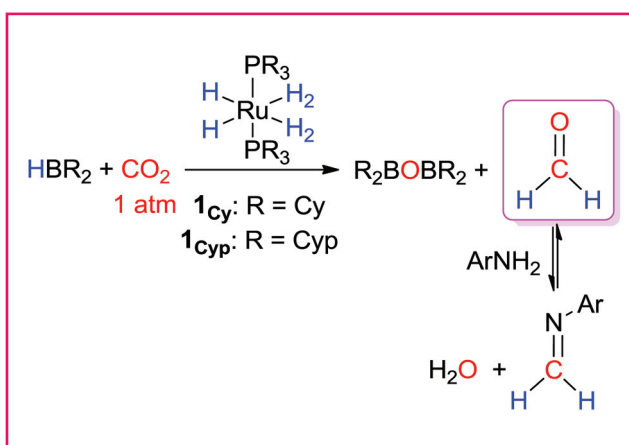
Catalyse de réduction du dioxyde de carbone en formaldéhyde

Sébastien Bontemps et Sylviane Sabo-Etienne

L'utilisation du CO_2 comme source de carbone est un enjeu fondamental à l'heure actuelle en remplacement des ressources fossiles, et la catalyse homogène a permis de synthétiser HCOOH , CO et CH_3OH dans des conditions douces. Le formaldéhyde (CH_2O) constituait la dernière brique élémentaire C1 de réduction du CO_2 n'ayant jamais été identifiée dans ces conditions.

En étudiant dans le détail le résultat de la réduction du dioxyde de carbone par un borane (HBR_2) avec un complexe de ruthénium polyhydrure (1_{Cy}) comme précurseur catalytique, nous avons pu démontrer que du formaldéhyde était généré transitoirement et que le composé boré servait de réducteur en piégeant l'oxygène [1]. En faisant varier le catalyseur – 1_{Cyp} utilisé dans les mêmes conditions –, du formaldéhyde libre est formé ainsi que d'autres produits de réduction. L'addition d'une amine (ArNH_2) dès le début de la réaction a permis d'obtenir un système parfaitement sélectif et de caractériser l'imine ($\text{ArN}=\text{CH}_2$) issue de la condensation de l'amine avec le formaldéhyde. Cette

réaction réversible permet de récupérer une solution de formaldéhyde après un traitement aqueux (voir figure) [2].



Cette découverte constitue une avancée fondamentale permettant de valider les mécanismes impliquant le formaldéhyde comme intermédiaire réactionnel et ouvre de nouveaux champs d'utilisation du CO₂, puisque plus de 20 millions de tonnes de formaldéhyde sont utilisés chaque année dans le monde par l'industrie chimique.

- [1] Bontemps S., Sabo-Etienne S., Trapping formaldehyde in the homogeneous catalytic reduction of carbon dioxide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 10253 (sélectionné comme « hot article »).
- [2] Bontemps S., Vendier L., Sabo-Etienne S., Ruthenium-catalyzed reduction of carbon dioxide to formaldehyde, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 4419.

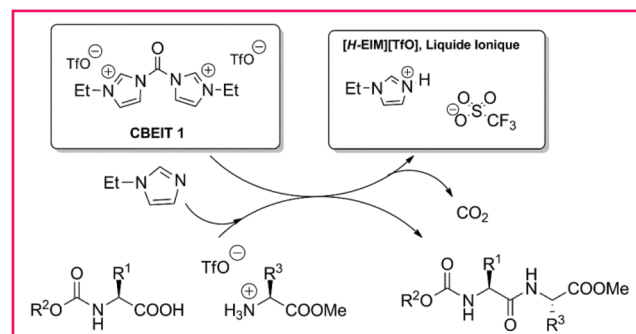
Vers une chimie organique sans rejets à l'aide des liquides ioniques : exemple de la synthèse peptidique

Nicolas Galy et Jean-Christophe Plaquevent

Les liquides ioniques, sels fondus à température ambiante, sont désormais considérés comme d'utiles alternatives aux solvants organiques. Non volatils, généralement ininflammables, aisés à conditionner et à recycler, ils présentent l'avantage de dissoudre la plupart des molécules organiques dont les peptides et les protéines.

Dans ce contexte, nous développons une nouvelle approche de couplage peptidique [1], où l'agent de couplage est simultanément le précurseur d'un liquide ionique ; celui-ci joue alors le rôle du solvant de la réaction au fur et à mesure de sa libération. Ce nouvel agent de couplage, le CBEIT (1), s'intègre dans une stratégie de synthèse à forte économie d'atome, laquelle inclut les étapes indispensables de protection des aminoacides. Les seuls sous-produits générés sont le dioxyde de carbone et le triflate d'éthylimidazolium [H-EIM][TfO], liquide ionique qui sert alors de solvant.

La performance synthétique globale est identique à celle réalisée en conditions classiques. Les futurs travaux porteront sur une variante sans protection préalable



des aminoacides précurseurs, afin d'améliorer encore l'économie d'atomes de la réaction et de diminuer le nombre d'étapes nécessaires à la synthèse de polypeptides.

- [1] Galy N., Mazières M.-R., Plaquevent J.-C., Toward waste free peptide synthesis using ionic reagents and ionic liquids, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, p. 2703.



F. Guillen



L. Maurice



L. Laffont



C. Ducamp



F. Ramon Portugal



M. Haddou



F. Benoit-Marqué



I. Favier



F. Chahdoura



S. Bontemps



S. Sabo-Etienne



N. Galy



J.-C. Plaquevent

Frédéric Guillen (auteur correspondant) est professeur au Laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie de Molécules d'Intérêt Biologique (SPCMIB), Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse^(a).

Laurence Maurice est directrice de recherche IRD et **Laure Laffont**, ingénieur d'étude, au Laboratoire Géoscience Environnement Toulouse (GET) UMR 5563 CNRS/UR 234 IRD, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse^(b).

Christine Ducamp est maître de conférences et

Felipe Ramon Portugal, ingénieur de recherche, au Laboratoire Évolution et Diversité Biologique (EDB), UMR 5174, ENFA/Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse^(c).

Ménana Haddou a été doctorante et **Florence Benoit-Marqué** est maître de conférences au Laboratoire des Interactions Moléculaires et de la Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP), Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse^(d).

Isabelle Favier est ingénieur d'étude CNRS et **Faouzi Chahdoura** a été doctorant au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA), Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse^(e).

Sébastien Bontemps est chargé de recherche au CNRS et **Sylviane Sabo-Etienne**, directrice de recherche au CNRS, au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), Toulouse^(f).

Nicolas Galy a été attaché temporaire d'enseignement et de recherche et **Jean-Christophe Plaquevent** est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie de Molécules d'Intérêt Biologique (SPCMIB), Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse^(a).

(a) SPCMIB, UMR CNRS 5068, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 09.

Courriel : guillen@chimie.ups-tlse.fr

(b) Géosciences Environnement Toulouse, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse.

(c) EDB, UMR CNRS 5174 (ENFA), Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, bât. 4R1, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex.

(d) IMRCP, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9.

(e) LHFA, UMR CNRS 5069, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9.

(f) Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex 4.