

N° 432 - SEPTEMBRE 2018

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



2018
ANNÉE DE
LA CHIMIE
de l'école à l'université
2019

DES GELS
AUTORÉPARANTS

LA QUALITÉ
DE L'AIR INTÉRIEUR

"Made in Europe for the World" Oui, mais avec vos contributions !

Analytical
and
Bioanalytical Chemistry
Springer
the language of science

WILEY-VCH 
Les journaux de ChemPubSoc*

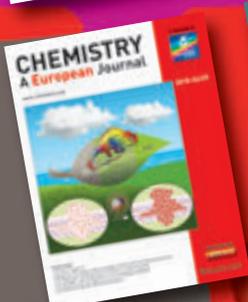
* ChemPubSoc regroupe 16 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- European Journal of Inorganic Chemistry
- European Journal of Organic Chemistry
- Batteries & Supercaps
- Chemistry - A European Journal
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemElectroChem
- ChemMedChem
- ChemPhotoChem
- ChemPhysChem
- ChemPlusChem
- ChemistrySelect
- ChemSusChem
- ChemistryOPEN
- ChemViews

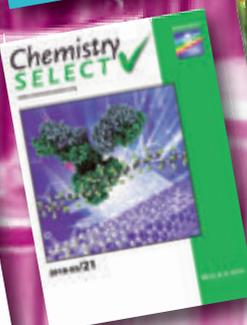
L'Actualité Chimique



Société Chimique de France



NOUVEAU



Pour montrer la vitalité de la chimie française,
toutes ces revues attendent vos communications

l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquedefrance.fr

www.societechimiquedefrance.fr

Directrice de la publication : Gilberte Chambaud

Partenariats : CNRS, Fondation de la Maison de la Chimie

RÉDACTION

28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 – redaction@lactualitechimique.org

www.lactualitechimique.org

Rédactrice en chef : Patricia Pineau

Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « Chimie et... » :

Minh-Thu Dinh-Audouin

Rubrique Livres : Yves Dubosc

Secrétariat : Martine Maman

Webmestre : Pierre Miquel

COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, J. Belloni, E. Bordes-Richard, C. Cartier
Dit Moulin, P. Colombar, C. de Novion, K. Fajerweg, D. Fauque,
S. Félix, J.-P. Foulon, J. Fournier, Y. Génisson, T. Hamaide, A. Hervé,
N. Jaffrezic, F. Launay, J. Livage, V. Marvaud, M.-T. Ménager,
C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, H. This,
H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter, S. Younes

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ABONNEMENT

SCF, Martine Maman

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 60/66

abonnement@lactualitechimique.org

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

FABRICATION

MAQUETTE : Redouane Sahih, sahih.redouane@gmail.com

Mag Design, www.magdesign.fr, mag.design@me.com

IMPRESSION, ROUTAGE : N. Fortin & ses fils imprimeurs

94800 Villejuif, fortimprimerie@wanadoo.fr

PUBLICITÉ

FFE, 15 rue des Sablons, 75016 Paris

Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr

aurelie.vuillemin@ffe.fr

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

© SCF 2018 – Tous droits de reproduction réservés

Dépôt légal : septembre 2018

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



2018-2019 : Année de la chimie, de l'école à l'université

2019 : quand Paris rime avec chimie !

L'année 2019 a été déclarée par l'UNESCO *Année internationale du tableau périodique des éléments*, dont l'inauguration aura lieu à Paris le 29 janvier prochain [1].

L'IUPAC fêtera son centenaire le 28 juillet 2019, et pour l'occasion, de nombreuses manifestations seront organisées tout au long de l'année [2], en particulier la tenue du 47^e Congrès mondial de chimie du 7 au 12 juillet au Palais des Congrès à Paris, précédée par la 50^e assemblée générale de l'IUPAC [3].

Enfin, Paris accueillera la 51^e édition des *Olympiades internationales de chimie* du 21 au 30 juillet 2019 [4]. Cette compétition de haut niveau rassemble chaque année 80 délégations de quatre jeunes de grade 12 (fin de terminale), accompagnés de leurs mentors, et consiste en deux épreuves individuelles de cinq heures, l'une théorique, l'autre expérimentale. La France y participe depuis 1981 et a accueilli la 22^e édition en 1990 (28 pays participants).

Pareille année doit permettre à la chimie de rayonner auprès d'un large public. Le ministère de l'Éducation nationale et celui de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation ont ainsi déclaré *l'année scolaire 2018-2019 « Année de la chimie, de l'école à l'Université »*. Il s'agit en effet d'étendre à la France entière – Outre-mer y compris bien entendu – et à tous les niveaux d'enseignement les effets de ce calendrier exceptionnel pour la chimie.

Ainsi, de nombreux établissements scolaires, de l'école maternelle au lycée et classes préparatoires aux grandes écoles, organiseront des activités ou des événements relatifs à la chimie, à son histoire, à ses liens avec les autres disciplines. Des universités et des grandes écoles

proposeront aussi des événements pour les scolaires, les enseignants et le grand public (conférences, démonstrations...). Le CNRS ouvrira les portes de ses laboratoires pour des journées de formation des professeurs de physique-chimie, dans le cadre des plans académiques de formation. Des musées et lieux de culture scientifique incluront la chimie dans leur programmation...

Enfin, la chimie ayant la chance d'être une discipline académique avec son industrie propre, les entreprises de la chimie, sous l'impulsion de l'Union des Industries Chimiques, sont très impliquées dans cette « année de la chimie » et, en particulier, ouvriront leurs portes aux scolaires et au grand public dans toute la France du 6 au 14 octobre 2018 [5].

De nombreux événements sont rassemblés dans un guide national édité par le ministère de l'Éducation nationale [6] et « l'année de la chimie » sera lancée officiellement le 4 octobre au lycée Pierre-Gilles de Gennevilliers (Paris 13^e). Nous espérons qu'une multitude d'autres actions, activités et événements viendront s'y ajouter tout au long de cette année scolaire pour montrer à tous à quel point la chimie tient une place essentielle dans le développement scientifique, technologique et industriel de notre pays, dans le développement du numérique, mais aussi tout particulièrement dans la protection de l'environnement et au service de l'avenir de notre planète et de ses habitants.

Puisse la chimie française, vivante, fière et utile, et tous ses acteurs être mis en valeur pendant cette année scolaire qui commence !

Anne Szymczak
Inspectrice générale
de l'Éducation nationale

[1] <http://www.iypt2019.org>

[2] <https://iupac.org/event/iupac-2019-paris-france>

[3] <https://www.iupac2019.org>

[4] <https://icho2019.paris>

[5] <http://anneedelachimie.fr>

[6] <http://eduscol.education.fr/cid123019/annee-de-la-chimie-2018-2019.html>

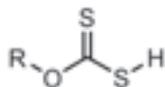
ÉDITORIAL	1
• 2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université, par A. Szymczak	1
CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE	3
• À propos de xanthates, par P. Avenas	3
CHRONIQUES	4
• Bientôt des chimistes sur Mars ?, par J.-C. Bernier	4
LE GRAIN DE SEL DU RJ-SCF	6
• Le RJ-SCF et le congrès SCF18, par S. Carencio, S. Cassegrain, S. Halbert, A. Hervé, N. Louvain, V. Mougel, C. Oger et A. Wannebroucq	6
À PROPOS DE	10
• L'air intérieur, pourquoi sa qualité inquiète ?, par R.A. Jacquesy et C. Monneret	10
• L'ICSU est mort, vive l'ISC !, par N. Moreau	13
RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT	18
• La valorisation de la biomasse par métathèse des oléfines : un véritable enjeu pour demain, par H. Olivier-Bourbigou, Y. Raoul, P. Piot, C. Crévisy, O. Baslé et M. Mauduit	18
• Des gels autoréparants et photosensibles qui s'adaptent à leur milieu, par S. Bellemin-Lapponnaz et M. Mauro	29
Prix 2016 de la division Chimie de coordination	
• Les mémoires de la liaison métal-nitroxyde, par D. Luneau	35
Prix de thèse 2017 de la division Chimie physique	
• La nature fait bien les choses : quand la chimie s'en inspire..., par D. Brazzolotto	41
ENSEIGNEMENT ET FORMATION	45
Activités expérimentales	
• Quelques pistes de travaux pratiques pour introduire un cours d'électrochimie, par J. Joubert et S. Jurine	45
EN BREF	50
LIVRES ET MÉDIAS	55
AGENDA	57
ACTUALITÉS DE LA SCF	58
UN POINT SUR	63
• Fiche n° 58 : Chimie de l'or et ligands « non innocents », par D. Bourissou	63



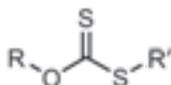
Photo de couverture :
© Matteo/L'Oréal Recherche & Innovation.

À propos de xanthates

Un acide xanthique est de formule générale :



Son estérification par un alcool (R'OH) donne un xanthate :



Ce nom est formé sur le grec *xanthos*, « jaune », à cause de la couleur jaune de la plupart des xanthates (esters ou sels), que l'on nomme aussi *dithiocarbonates* car deux des trois atomes d'oxygène de l'élément CO_3 y sont remplacés par un atome de soufre. Ce qui nous conduit à évoquer le soufre, mais pourquoi *thio* ?

Le soufre, l'élément des dieux

En grec, le soufre se disait *theion* qui, déjà dans *Illiade* et *Odyssée*, désignait la fumée de soufre, servant notamment aux purifications. Le rapprochement est tentant avec *theion*, neutre de l'adjectif *theios*, « divin, relatif aux dieux », dérivé de *theos*, « dieu ». On peut imaginer la volonté divine exprimée par un oracle entouré de vapeurs sulfureuses. On pense aussi au verbe *thuein*, « offrir un sacrifice aux dieux », auquel se rattache *thuia*, le nom du thuya de Barbarie, ce conifère odoriférant d'Afrique du Nord dont le bois était brûlé comme de l'encens.

De *theion* est tiré l'élément *thio-*, dans *thiochimie*, « chimie du soufre », et qui désigne un atome de soufre comme on vient de le voir dans *dithiocarbonate*. C'est le cas aussi dans *thiosulfate*, où un soufre remplace l'un des quatre oxygènes de SO_4 , et qui combine donc les noms du soufre en grec et en latin.

Le soufre en latin

En effet, le nom du soufre en latin est *sulpur*, qui devient *sulphur* sous l'influence du grec, puis tardivement *sulfur*, d'où en italien *zolfo*, en français *soufre*, en allemand *Schwefel*, alors que l'anglais a conservé *sulphur*, et que l'espagnol *azufre* vient de l'ancienne expression (*pedra*) *sufr*, « pierre de soufre ».

latin	italien	espagnol	français	anglais	allemand
sulpur, sulphur, sulfur	zolfo	azufre	soufre	sulphur	Schwefel
	solfuro	sulfuro	sulfure	sulphide, sulfide	Sulfid

La forme latine *sulfur* a inspiré le terme *sulfure* en français et l'équivalent dans les langues romanes, mais l'anglais ayant conservé *sulphur*, « soufre », a privilégié *sulphide*, *sulfide*, « sulfure », imité par l'allemand. Plus généralement, l'anglais emploie le suffixe *-ide* (cf. *chloride*) et le français *-ure* (cf. *chlorure*), sauf pour *oxyde* (anciennement *oxide*).

Toutes sortes de sulfures

Dans son *Histoire naturelle*, Pline l'Ancien remarque à juste titre que le soufre « a la propriété d'agir puissamment sur de très nombreuses substances » et il présente plusieurs minéraux qui sont des sulfures, tels que la galène (PbS), la pyrite de fer (FeS_2),



Portrait d'une dame sur le tombeau de Menna, dans la vallée des nobles en Égypte.

le cinabre (HgS), ou encore une poudre fine nommée en latin *stibium* (relié au grec *stimmi*, *stibi*), composant principal du fard dont on se maquillait les yeux déjà en Égypte ancienne. On sait aujourd'hui que ce *stibium* devait être le plus souvent un composé de plomb comme la galène, mais dans le courant du Moyen Âge, les alchimistes ont dû nommer *stibium* le minéral d'un métal voisin (un métalloïde en fait) appelé en latin médiéval *antimonium* (lié au grec *stimmi* ?), d'où en anglais *antimony*, en allemand *Antimon*, en italien et espagnol *antimonio*, et en français *antimoine*, dont la forme étrange, *anti-moine*, n'a pas manqué d'inspirer des légendes « monacales ». Le symbole chimique de l'antimoine est resté Sb et la *stibine* est aujourd'hui le trisulfure d'antimoine (Sb_2S_3).

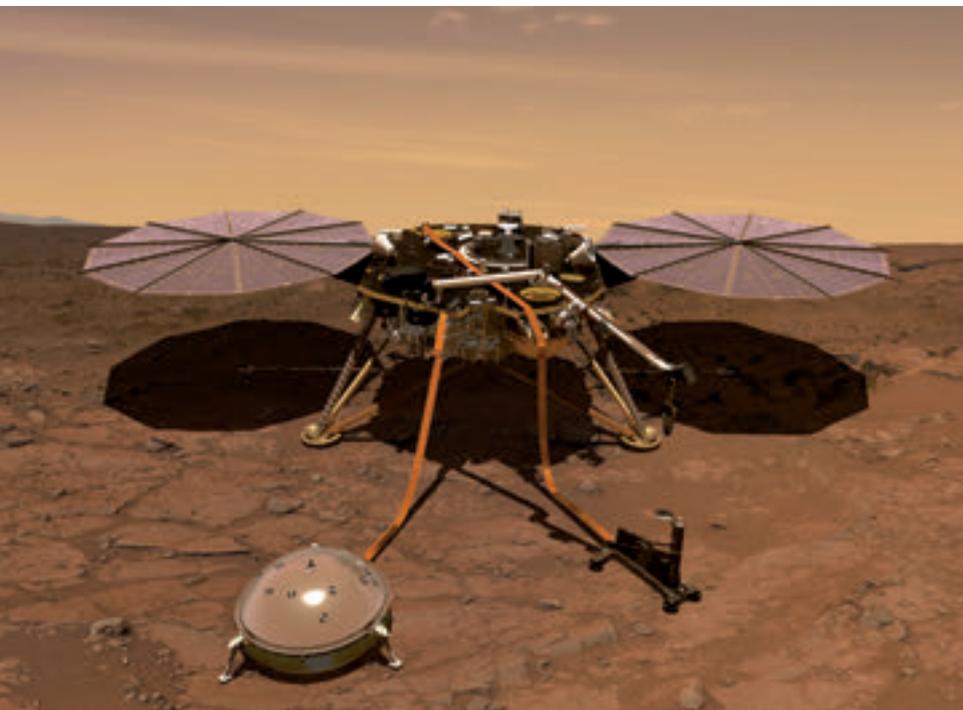
Épilogue

Ce fard est connu sous son nom arabe, le *kôhl*, et c'est de *al-kôhl* que vient le mot *alcool* désignant d'abord une poudre raffinée analogue au *stibium* ancien, puis tout produit raffiné, y compris un liquide obtenu par distillation, donc y compris les essences telles que l'esprit-de-vin, que Lavoisier a finalement recommandé de nommer *alkool*. Ensuite, on a généralisé la notion de fonction alcool (-OH) en chimie, d'abord en allemand *Alkohol*. Beaucoup plus tard, on a défini la fonction *thialcool* (-SH), ou *thiol*, ou encore *mercaptan*, d'un ancien nom latin *mercurius captans*, « qui capte le mercure ». Ces molécules soufrées réagissent en effet avec le mercure, qui était l'un des trois principes alchimiques avec le soufre justement, et le sel.

Pierre AVENAS*,
ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.

*pier.avenas@orange.fr

Bientôt des chimistes sur Mars ?



InSight sur Mars (vue d'artiste, © NASA/JPL-Caltech).

La mission InSight de la NASA, partie le 5 mai dernier en direction de Mars et qui doit arriver à destination le 26 novembre (après 205 jours), a relancé les phantasmes sur la « planète rouge », spécialement en France car le Centre national d'études spatiales (CNES), partenaire de cette mission, y a embarqué une station géophysique – le sismomètre SEIS –, qui va mesurer l'activité tectonique de Mars. Dans un grand élan de rêves et de science-fiction, les médias ont rivalisé pour enfilet les combinaisons de néo-explorateurs en ce domaine inconnu. Pourra-t-on un jour faire de la chimie sur Mars ?

En réalité, nous avons déjà sur place un très bon « chimiste », le rover Curiosity, équipé du laboratoire « ChemCam », une merveille technologique d'instruments analytiques élaborée par le CNES, avec la collaboration du CNRS, du CEA et de l'Université de Toulouse (cocorico !). Il comporte plusieurs spectromètres à rayons X, un spectromètre de masse, un laser infrarouge, qui permettent par ablation laser d'analyser les roches et des échantillons du sol martien. Un chromatographe complète la panoplie analytique pour l'analyse de l'atmosphère [1]. C'est ainsi que l'on sait maintenant de façon assez précise, après le 500 000^e tir du laser pulsé en décembre 2017, que le sol martien est principalement composé d'oxydes métalliques, de nickel, de cobalt, mais surtout de fer, l'hématite Fe_2O_3 étant dominante et donnant la couleur rouge de cette planète. De son périple de plus de dix kilomètres dans le cratère Gale, les analyses du rover montrent que ces sédiments sont issus de l'érosion de roches basaltiques due à l'action de l'eau par une mer et des rivières qui ont disparu il y a 3,7 milliards d'années. L'érosion éolienne par les vents solaires, les poussières galactiques et la percussion d'astéroïdes ont aussi façonné le

sol de Mars. Dans sa recherche de molécules organiques, preuves d'une vie éventuelle, Curiosity n'avait pu identifier jusqu'en mai 2018 que des particules de carbone apportées par les vents galactiques et parfois des bouffées de méthane, mais tout récemment, il a analysé des molécules organiques dans un prélèvement [2]. Dans son exploration vers le mont Sharp, plusieurs sulfates (Ca et Mg) ainsi que des argiles ont été mis en évidence, ce qui montre la présence d'eau de cristallisation.

Mars, une planète accueillante ?

Alors, peut-on aller plus loin dans l'exploration spatiale et envoyer des scientifiques pour préciser nos connaissances et identifier des ressources éventuelles ? Il faut d'abord rappeler les conditions extrêmes sur notre voisin du cosmos. Dans le cratère Gale, la température varie entre - 140 et + 25 °C suivant le temps et la saison. L'atmosphère, composée à 95 % de CO_2 et de moins de 1 % d'oxygène, est quasi inexistante puisque sa pression est de l'ordre de six millibars (6×10^{-3} bar), soit 170 fois moins

que sur Terre. La masse totale de Mars est le tiers de celle de la Terre, donc la constante gravitationnelle n'est que de 3,7 N (9,8 N sur Terre). Le ciel est brun ou gris car l'atmosphère peu dense et le faible nombre de particules empêchent la diffusion de Rayleigh qui nous fait, à nous Terriens, un beau ciel bleu. N'oublions pas non plus que la surface est balayée par les vents solaires et les rayonnements galactiques qui ne sont pas déviés comme sur Terre, car Mars n'a pas de champ magnétique propre. Cela signifie qu'au cours de son voyage de plusieurs mois et de son séjour de six mois, le courageux astronaute subira un bombardement intensif que l'on estime à environ 1 000 millisieverts (mSv), alors que sur Terre, on recommande de ne pas dépasser 2,5 mSv par an.

Comment y aller ?

En 2018, il y a un fort encouragement d'expédition de prestige de la part de la présidence américaine. On le détecte avec le projet de faire de la Lune une étape pour la destination Mars, avec la préparation de deux lanceurs opérationnels en 2019-2020 : la fusée BFR (ou « Big Falcon Rocket ») de SpaceX, l'entreprise de Elon Musk, pouvant y emporter 40 tonnes, et le SLS (ou « Space Launch System ») de la NASA emportant 26 tonnes. En Europe, Airbus a une autre approche, celle de placer en orbite un démonstrateur d'usine spatiale avec plusieurs bras robotisés communicants, capables de fabriquer de façon autonome des satellites, des panneaux, des abris, qui permettraient d'alléger les futurs porteurs non soumis aux vibrations du départ et à la forte gravité terrestre. Il reste clair que les propulseurs classiques (chimiques) sont handicapés par une poussée limitée par le poids de carburant à emporter

et que le voyage peut difficilement durer moins de six mois. Les propulseurs électriques basés sur l'effet Hall et l'éjection d'ions accélérés par un champ électrique ou magnétique sont économiques et plus légers mais ont une faible poussée (1 W) [3]. Par contre, une invention en cours d'essai, le « Ad Astra Rocket », utilise un plasma d'argon porté à très haute température (10^6 °C) confiné par des aimants supraconducteurs et accéléré par une forte bobine magnétique dans une tuyère céramique. La poussée serait alors de l'ordre du mégawatt et dans ces conditions, le voyage durerait trente-neuf jours.

Un heureux séjour

Arrivé sur Mars, il faut pouvoir y vivre. On a vu que les conditions y sont extrêmes. Les modèles de base lunaire peuvent peut-être s'appliquer. Celle de l'Italien Marco Peroni est composée d'abord d'un dôme de seize câbles électrifiés de 10 cm de diamètre se croisant au-dessus de la base et coiffé d'un bouclier de plaques d'acier au sommet. Ce dôme induit un champ magnétique censé protéger des rayonnements cosmiques et des astéroïdes. À l'intérieur sont disposés des bungalows formés d'une enveloppe en Kevlar® gonflée par de l'air comprimé où des robots montent par fabrication 3D une couche interne protectrice minérale à base des oxydes de la surface et d'une encre polymère. Tout cela exige de l'énergie et c'est pourquoi la NASA vient d'expérimenter avec succès en avril dernier un miniréacteur nucléaire, le « Kilopower Reactor Using Stirling Technology » ou KRUSTY, qui est un réacteur à uranium 235 dont le cœur n'est pas plus grand qu'un « rouleau essuie-tout ». Des caloducs au sodium transfèrent la chaleur à des moteurs Stirling qui la convertissent en électricité. Ce type de réacteur peut fournir 10 kW de puissance durant au moins dix ans. Quatre de ces dispositifs permettraient d'alimenter un poste avancé sur Mars. Avec l'énergie, l'eau est aussi nécessaire, ne serait-ce que par électrolyse pour en tirer de l'oxygène et de l'hydrogène qui manquent cruellement. Il faudra alors voir si les argiles et les sulfates présents peuvent être déshydratés, ou si près des pôles, des glaces souterraines peuvent être identifiées et fondues, car pour en extraire de l'atmosphère, il faudra se lever tôt : la teneur varie de 20 à 70 ppm !

Comme l'homme ne vit pas seulement d'eau et d'espoir, mais aussi de nourritures « terrestres », la NASA et des chercheurs péruviens de Lima ont expérimenté la pousse de certaines variétés résistantes de pommes de terre. Pour cela, ils ont reproduit dans une serre les conditions atmosphériques martiennes (CO_2 , ϵO_2 , $p = 7$ mbar) sur un sol très sec issu du sud du désert péruvien et préalablement analysé. Certaines variétés poussent de façon encourageante. Une future mission chinoise prévue fin 2018 doit aussi déposer un rover, Chang'e 4, sur le pôle sud de la Lune pour tester le développement de plantes et d'insectes dans une faible



InSight : test sur les panneaux solaires de l'atterrisseur (Courtesy of Lockheed Martin, DR).

gravité. D'autre part, l'expérience de tester le comportement psychologique d'une équipe d'hommes et de femmes confinés dans un milieu extrême s'est achevée fin 2017 après 520 jours de vie commune ; les rapports à l'issue de cette expérience ne sont pas encore connus. L'imagination des ingénieurs de la NASA n'a plus de limites : en mai, ils ont montré le prototype d'un petit hélicoptère qui devrait voler comme un drone à 30 m au-dessus du sol martien. Pesant 1 kg avec des pales de 1,50 m tournant à un régime très rapide, il devrait pouvoir s'élever grâce à la faible gravité et à la densité du CO_2 malgré la très faible portance de l'atmosphère. Déjà un retour d'expérience du séjour de Curiosity qui a fracturé l'une de ses roues permet de concevoir pour les futurs engins martiens une roue chaussée d'une espèce de cote de maille en alliage à mémoire de forme Ni-Ti qui peut se déformer jusqu'à l'axe principal, puis reprendre sa forme initiale. Pour l'instant, je n'ai pas trouvé de publications et de projets quant au retour sur Terre, mais je ne doute pas de l'imagination et du savoir-faire des scientifiques aiguillonnés par l'envie et la fièvre de la découverte de « terres nouvelles » semblables à celles qui enflammaient les navigateurs des XV^e et XVI^e siècles, suivant les vers du poème *Les conquérants* de José-María de Heredia... Ils veulent toujours regarder « monter en un ciel ignoré, du fond de l'Océan des étoiles nouvelles. »

Jean-Claude Bernier

Juin 2018

[1] www.msl-chemcam.com ; Jacquesy R.A., La chimie et ses méthodes à l'assaut de Mars, *L'Act. Chim.*, **2013**, 370, p. 6.

[2] NASA finds ancient organic material, mysterious methane on Mars, 7 juin 2018, <https://www.nasa.gov/press-release/nasa-finds-ancient-organic-material-mysterious-methane-on-mars>

[3] Aanesland A., La propulsion électrique : de la propulsion classique à la micropropulsion, dans *Chimie, aéronautique et espace*, EDP Sciences/Fondation de la Maison de la Chimie, **2018**, p. 137.

Index des annonceurs

ChemPubSoc

CultureSciences-Chimie

2^e de couv.

p. 49

Fondation de la Maison de la Chimie

p. 53, 4^e de couv.

Régie publicitaire : FFE, 15 rue des Sablons, 75016 Paris.

Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr – aurelie.vuillemin@ffe.fr

Le RJ-SCF et le congrès SCF18

Le congrès SCF18 s'est tenu du 30 juin au 4 juillet à Toulouse et Montpellier, avec un volet « grand public » et un volet destiné aux chimistes de métier (plus de 500 participants). Sous l'impulsion de nombreux membres, le Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France (RJ-SCF) a eu la chance de contribuer à l'organisation de cet événement depuis le départ. Le RJ-SCF tient à remercier le comité d'organisation, et son président Marc Taillefer, pour cette opportunité.

Une session dédiée

Au-delà du rôle habituel de l'étudiant dans l'organisation d'un congrès (staff « technique », porte-micro), les membres du réseau ont pris part au montage scientifique (choix des conférenciers...) et ont organisé une session durant le congrès scientifique.

Le RJ-SCF était représenté dès la première réunion de travail en juin 2016 et a pleinement participé aux orientations stratégiques, telles que : appuyer l'action de Chimie & Société⁽¹⁾ en animant les stands grand public, assurer une diversité des orateurs invités (géographique, thématique, en âge et en genre), et soutenir l'attribution de bourses par les sections et les divisions pour les doctorants et postdoctorants.

À la rencontre du grand public

Comme en 2015, le congrès a débuté par un week-end grand public qui a eu lieu parallèlement au centre-ville de Montpellier dans la salle Pagézy et au quai des Savoirs à Toulouse. Des animations et des ateliers ont été ouverts au public dans les deux villes, et les membres du RJ-SCF ont été des acteurs importants de ces activités.

Le mot de la présidente

L'opportunité que nous a donnée Marc Taillefer de participer pleinement à l'organisation de ce congrès a été une très belle occasion pour le bureau national du RJ-SCF et le bureau régional du RJ Languedoc-Roussillon de collaborer avec les membres du comité d'organisation, mais également avec les partenaires et intervenants de SCF18. Ces collaborations ont permis aux membres investis d'agrandir leur réseau professionnel.

L'un des rôles du RJ-SCF est de soutenir les jeunes chimistes, par exemple pour leur insertion professionnelle. Les doctorants qui souhaitent s'insérer dans le monde industriel se sont tous un jour demandé : « *Comment vais-je réussir à m'insérer dans l'industrie après mon doctorat ?* » Cette question a fait l'objet d'une session lors du congrès SCF18, session qui a pu être montée grâce au lien créé en 2018 entre le RJ-SCF et l'Union des Industries Chimiques. Nous remercions tous les intervenants y ayant pris part (voir § « *Le devenir des jeunes chimistes* »).

Amélie Wannebroucq

Le week-end toulousain marquait la fin du périple le long du canal du Midi et du canal latéral à la Garonne de la « caravane de la chimie » de Chimie & Société, partie de Sète fin mai pour atteindre Toulouse – « Cité européenne de la Science » pour l'année 2018. Une dizaine d'ateliers avaient été préparés pour l'occasion, et le RJ a participé activement à l'animation des stands tout au long des étapes de la caravane.

Dans les deux villes, les deux jours de démonstration ont permis de faire découvrir aux petits et grands, de façon ludique, la chimie qui les entoure : la différence de densité entre plusieurs cannettes de soda en fonction du taux de sucre, les états du CO₂ illustrés en plaçant un petit morceau de carboglace dans l'eau ou dans un gant fermé (les enfants voient que le gant se gonfle sous l'effet du CO₂ gazeux). Les adultes ont également pu apprécier les démonstrations, à commencer par les buveurs de thé, impressionnés par la différence d'infusion entre des eaux plus ou moins riches en calcium.

Le bénéfice pour les nombreux jeunes du RJ-SCF impliqués a été d'affûter leur pédagogie et d'échanger avec un public curieux dans une ambiance bienveillante.

Le RJ-Occitanie Méditerranée : une cheville essentielle au congrès

La section régionale au complet, c'est-à-dire les deux bureaux SCF-OM et RJ-SCF-OM⁽²⁾, a travaillé comme une entité unique dès le début du projet. Sa volonté était simple et claire : organiser un congrès inoubliable. Ce congrès a permis à plus de 280 personnes, dont de nombreux étudiants, doctorants et postdoctorants, de présenter leurs travaux sous forme de communications (dix minutes), de flash communications (trois minutes) et/ou posters dans cinq sessions parallèles.

Une équipe de trente bénévoles a été montée en amont du congrès à Montpellier par Camille Oger (vice-présidente SCF-OM), Simon Cassegrain (président RJ-SCF-OM) et Nicolas Louvain (président SCF-OM). Leurs missions ? Accueillir les conférenciers, faire le lien entre ces derniers et le personnel de la société Carte Blanche, chargée de l'organisation du congrès, distribuer les sacs, les livres de résumés, guider les personnes dans le Corum, aider à la vérification des présentations, accrocher les posters, passer les micros dans les salles pour les questions.

Mais organiser un congrès, c'est aussi et surtout choisir les thématiques, les intervenants, trouver des sponsors, un lieu, un traiteur, négocier les tarifs... autant de missions formatrices pour un professionnel en devenir.

L'équipe composée de trente bénévoles a tout fait pour que le congrès se déroule de la meilleure manière possible, et a voulu donner du sens à l'implication : chaque mission a été préparée en amont, afin que l'aspect *formateur* souvent évoqué soit présent, compris et interprété comme tel par les membres de l'équipe. Pour cela, l'équipe a été construite selon les méthodes du *management agile*. Des missions définies et précises, des



Week-end grand public, session posters et table ronde « Chimie et vivant » avec la participation du RJ-SCF lors de SCF18 (voir aussi SCF18 : retour en images, www.societechimiquedefrance.fr/SCF-18-Retour-en-images.html et en vidéo sur la chaîne YouTube de la SCF), © SCF.

outils informatiques flexibles et accessibles à toutes et à tous, un agenda partagé dans « *le nuage* », des tâches précises, et surtout de la confiance partagée et réciproque. Pour orchestrer ces actions, Camille, Simon et Nicolas ont assuré le rôle de *super bénévole* : polyvalent, présent et réactif pour faire en sorte qu'à chaque problème une solution soit apportée en un temps record.

Au total, ce sont plus de 190 heures de travail sur trois jours de congrès scientifique, assurées par une équipe de bénévoles au top ! Cela représente à peine plus de deux heures de bénévolat par personne et par jour de congrès. Les bénévoles ont donc pu également profiter du congrès scientifique, présenter leurs résultats, discuter, profiter des moments de convivialité, d'échange et de réseautage offerts par le congrès.

Cette équipe est exceptionnelle, formidable, elle est SCF⁽³⁾ !

Pour remercier et encourager les membres dans la poursuite de la chimie, en thèse, postdoctorat, comme chercheurs, enseignants-chercheurs, ou encore animateurs d'ateliers de vulgarisation, bénévoles au sein d'une société savante, le comité d'organisation a décidé de remettre plus de vingt prix aux meilleurs communications et posters lors de la clôture du congrès !

Deux autres prix de poster, financés par l'EYCN, le réseau des jeunes chimistes européens⁽⁴⁾, ont été décernés sur un critère d'excellence scientifique par un jury constitué uniquement de jeunes chimistes membres du RJ-SCF et représentant ses composantes industrielles, régionales (RJ-Languedoc-Roussillon), internationales (IYCN⁽⁵⁾) et européennes (EYCN).



Une partie de l'équipe de trente bénévoles pilotée par Camille Oger, Simon Cassegrain et Nicolas Louvain.

Les lauréats : Vuk Vukovic, étudiant en dernière année de thèse à l'Université de Strasbourg, auteur d'un poster intitulé « A curious effect of HFIP in Friedel-Crafts chemistry », et Angelica Laurita, étudiante en Master Erasmus à l'Université de Montpellier pour son poster « Structural and electronic studies of Cu hexacyanoferrate cathodes for lithium batteries », illustrent la qualité et l'audace des jeunes chimistes.

À noter : de tels prix de poster peuvent être financés par l'EYCN pour d'autres congrès français ; les organisateurs sont invités à contacter le représentant de la France à l'EYCN⁽⁴⁾.



Les lauréats des prix de poster de l'EYCN, Vuk Vukovic et Angelica Laurita, entourés par Victor Mougel (président du jury, à gauche) et Marc Taillefer (président du comité d'organisation de SCF18).

De la thèse à l'industrie

Peut-être avez-vous noté que la plupart des congrès de chimie généralistes proposent désormais des sessions complémentaires par et/ou pour les chimistes en début de carrière ou encore en formation. Sont abordées des questions telles que l'insertion professionnelle dans le secteur privé, la recherche de financements, des témoignages de leaders (jeunes ou confirmés), les qualités à développer pour la communication scientifique, etc. Elles connaissent un succès grandissant mais restent timides en France, peut-être du fait de la relativement faible participation des chercheurs exerçant en entreprise aux congrès scientifiques.

Pour la première fois au congrès SCF, le RJ a proposé une session bâtie autour du devenir du jeune docteur en chimie, avec la participation de Magali Smets, directrice générale de l'Union des Industries Chimiques (UIC), Anis Amokrane du cabinet Adoc Talent Management, spécialisé dans le recrutement de docteurs, Carine Kuligowski du cabinet de recrutement Neptune RH, Céline Chizallet, ingénieur-chercheuse et chef de projet à IFP Energies nouvelles, Guillaume Journot, ingénieur de recherche en développement chimique chez Servier, Cyril Dusson, président de la société AI-biopharma spécialisée dans

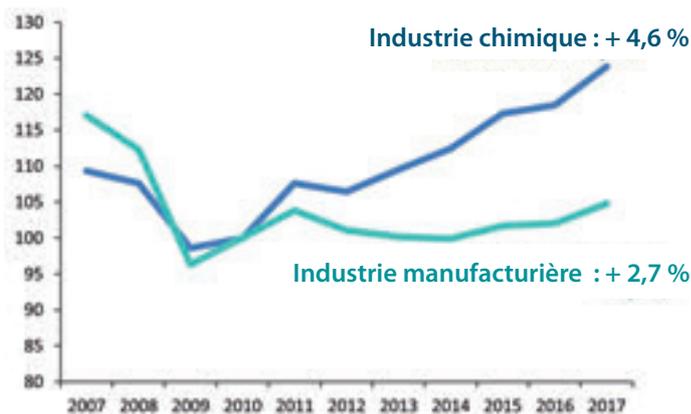
How to sell your PhD, according to Anis Amokrane

"An accurate understanding of "competencies" is crucial throughout the range of recruitment and employment. Working on one's own competencies and the language through which they are conveyed is necessary to be able to communicate with recruiters in terms they can understand. A competency is the capacity of a professional individual to manage efficiently multiple professional tasks and is evaluated and quantified in a specific environment when facing a specific problem.

As PhD candidates or PhD, your competencies are those acquired during your research but also during all the other experiences, internships, nonprofit organizations, hobbies, etc. To help you identify them, we conducted the CAREER project on over 5.000 participants (4.500 PhDs and PhD candidates, more than 140 recruiters) and obtained a referential of 111 competencies. We also observed that all the core competencies of PhDs are spontaneously mentioned by recruiters as the competencies they are looking for. To "sell" your PhD to a recruiter, you will have to know how to

la recherche en chimie médicinale de candidats médicaments précliniques, Camille Oger, maître de conférences à l'Université de Montpellier, et Clément Camp, chargé de recherche au CNRS au Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (Lyon).

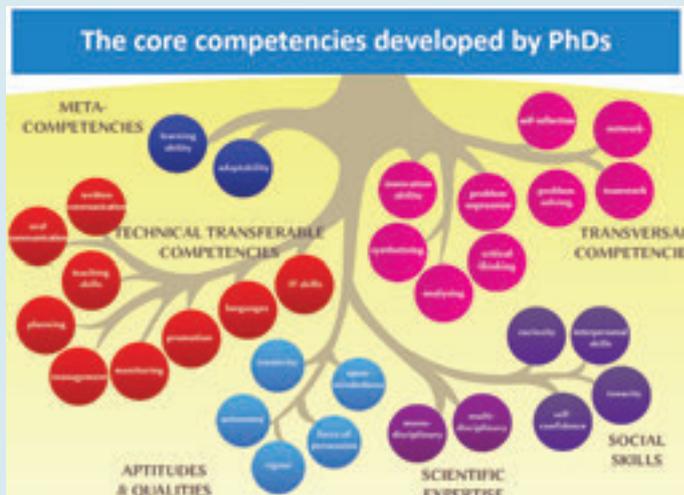
Magali Smets (UIC) a porté un message très positif quant à la santé du secteur chimique en France, deuxième d'Europe : « En 2017, le secteur de la chimie a réalisé une année de croissance soutenue : + 4,6 % ! Les volumes de production ont largement dépassé les niveaux d'avant la crise. » Cette industrie cherche à recruter plus de 3 000 personnes dans le secteur R & D, soit 20 % du recrutement. La plateforme Chimie.work⁽⁶⁾ a été lancée en février 2017 dans cette optique... une bonne ressource pour tous ceux qui cherchent un contrat dans l'industrie !



Évolution de la croissance de l'industrie chimique en France, © UIC/Magali Smets.

L'intervention d'Anis Amokrane (Adoc Talent Management) visait à aider les doctorants et jeunes docteurs à identifier leurs compétences pour réussir. Une étude a été menée par trente partenaires (institutions, entreprises...) pour identifier 111 compétences regroupées en six catégories... incluant les compétences « transverses » qui dépassent largement le cadre auquel on pense de façon usuelle lorsqu'on rédige son CV (voir encadré « How to sell your PhD »)⁽⁷⁻⁸⁾. L'intervenant a ensuite expliqué comment chacun peut identifier ses compétences, mais surtout comment les présenter à un recruteur.

talk about your PhD, identify your competencies and adapt your speech to the recruiter's vocabulary."



Les compétences des docteurs, au-delà de l'expertise scientifique.

© Anis Amokrane/Adoc Talent Management.

Carine Kuligowski (Neptune RH) a largement développé ce dernier point en insistant également sur les aspirations : comment mettre en lien ses compétences et ses souhaits pour réussir son insertion professionnelle (voir encadré « Les clés d'une insertion professionnelle réussie »).

Une table ronde sur les métiers de la chimie

Le RJ-SCF avait convié cinq personnes aux parcours différents à partager avec la salle leurs questionnements et les tournants de carrière qui les ont amenés à leurs postes actuels : Clément Camp (CNRS), Céline Chizallet (IFPEN), Cyril Dusson (Albiopharma), Guillaume Journot (Servier) et Camille Oger (Université de Montpellier). Un échange avec la salle a suivi.

Qu'en ont-ils eux-mêmes retenu ? Selon Céline Chizallet : « *Le RJ-SCF a réuni pour cette table ronde des acteurs d'horizons très divers (industrie, monde académique, établissement à caractère industriel et commercial), offrant un panorama large des opportunités du domaine. La diversité des métiers a ainsi été illustrée, ainsi que les compétences scientifiques et extrascientifiques (qualités managériales, pédagogiques, etc.) qui constituent un atout pour réussir une carrière en chimie.* »

Comme les autres intervenants, elle est revenue sur « *la personnalisation des candidatures pour chaque poste visé, de manière à mettre en évidence sa motivation et ses qualités pour la fonction décrite dans l'annonce.* » Camille Oger a ajouté : « *Dans tous les parcours présentés, de l'académique à l'industriel, tous sont passés dans différents laboratoires pour des stages, thèse, postdoctorat...* ».

La question du postdoc, notamment à l'étranger, a été largement abordée : « *Le bénéfice d'un parcours postdoctoral à l'étranger a également été illustré, même si des opportunités non négligeables de postes peuvent aussi exister dès l'après-thèse* », rappelle Céline Chizallet.

Les clés d'une insertion professionnelle réussie, selon Carine Kuligowski

« *En constante évolution par le biais des nouvelles technologies et l'utilisation des réseaux sociaux, les processus du recrutement sont de plus en plus guidés par une volonté forte : remettre l'humain au centre des débats. Quelle en est l'incidence pour vous, professionnel en recherche d'un nouveau poste ? L'objectif à vous fixer : susciter et vivre de belles rencontres qui se convertiront tôt ou tard en opportunités professionnelles.*

Pour vous faire apprécier, encore faut-il bien vous connaître vous-même et savoir définir votre projet professionnel, en fonction de vos compétences et des réalités du marché de l'emploi mais aussi de votre personnalité et de vos envies. Reste ensuite à vous mettre en scène, en éditant votre CV et votre profil sur les réseaux sociaux, sans oublier d'élaborer une présentation orale percutante à utiliser sans modération pour toutes vos démarches de réseautage. Et pour capter l'attention de vos recruteurs cibles, un seul mot d'ordre : tous les coups sont permis ! Réponses aux annonces, candidatures spontanées (et réellement argumentées), demandes de mises en relation ou de cooptation, approches directes dans un contexte informel, chacune de ces méthodes peut vous conduire à votre prochain poste, surtout si elle est utilisée avec pertinence, transparence et respect. Un dernier conseil avant de vous lancer dans l'aventure : ne restez pas isolé ! Partagez avec vos pairs vos expériences et enrichissez-vous mutuellement, votre route n'en sera que plus belle ! »

Concours photos RJ-SCF pour SCF18

À l'occasion du congrès, le Réseau Jeune a lancé un concours à destination des jeunes chimistes. C'est Clément Camp, chargé de recherche au CNRS, qui remporte la première place pour sa vue de la conférence en 3D de Uwe Meierhenrich sur les molécules chirales et la mission Rosetta.



Enfin, Camille Oger a retenu de cette table ronde l'importance de penser à long terme : « *L'investissement dans chaque laboratoire, même pour un court passage, et le réseau créé grâce à cela. L'image que nous laissons dans un laboratoire nous suit jusqu'à la fin.* »

Contribuer à l'organisation d'un congrès... pourquoi pas vous ?

Si un seul consensus devait être dégagé de toutes les actions évoquées ci-dessus, c'est celui-ci : pour un jeune chimiste, contribuer à l'organisation d'un congrès demande de l'énergie et de l'investissement, mais c'est un élément formateur et constructif pour son propre avenir, à la fois par les actions menées, mais aussi par les interactions qu'elles suscitent : elles complètent l'apport scientifique (par ailleurs incontournable) que l'on retire en assistant simplement aux sessions.

Pour les plus motivés, les occasions ne manqueront pas, à commencer par IUPAC 2019, congrès du centenaire de l'IUPAC qui se tiendra du 5 au 12 juillet à Paris, avec une session « Jeunes chimistes » en cours de montage, et SCF21, dont nous espérons qu'il accueillera une « session jeunes chimistes » encore plus ambitieuse.

Article compilé pour le RJ-SCF par Sophie Carencio, Simon Cassegrain, Stéphanie Halbert, Alexandre Hervé, Nicolas Louvain, Victor Mougel, Camille Oger et Amélie Wannebroucq

(1) Commission créée en 2001 au sein de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie, www.chimieetsociete.org

(2) Suite aux modifications administratives de découpage des régions françaises, la section régionale Languedoc-Roussillon a récemment changé de nom pour Occitanie Méditerranée (OM) ; de même, la section Midi-Pyrénées est devenue section Occitanie-Pyrénées.

(3) Selon un slogan qui restera dans les annales, et que nous vous invitons à découvrir dans cette courte vidéo : <http://bit.ly/scf18bynicolasIN> ; <http://bit.ly/scf18bynicolasYouTube>

(4) European Young Chemists' Network, www.euchems.eu/divisions/european-young-chemists-network. Pour en savoir plus : eycn.rj-scf@societechimiquedefrance.fr (Victor Mougel).

(5) International Younger Chemists Network, réseau créé en juillet 2017 à São Paulo, <http://iycnglobal.wixsite.com/iycn>. Pour en savoir plus : iycn.rj-scf@societechimiquedefrance.fr (Sophie Carencio).

(6) <https://chimie.work>

(7) www.adoc-tm.com/career

(8) Durette B., Fournier M., Lafon M., The core competencies of PhDs, *Studies in Higher Education*, 2014, 41, p.1355, doi:10.1080/03075079.2014.968540.

(9) <https://www.iupac2019.org> ; contact : paris2019.iupac@gmail.com

L'air intérieur, pourquoi sa qualité inquiète ?



« De l'eau, de l'air, de la lumière », Tableau 14 bis, Collection de tableaux muraux Armand Colin et Cie, Paris, 1900. © BNF.

Le « syndrome du bâtiment malsain » est connu de longue date et décrit à foison dans les livres et feuillets du XIX^e siècle (comme dans *Les Misérables* de Victor Hugo). En 1912, le bon docteur Beauvillard écrivait dans *Le Médecin des Pauvres* : « L'air étant nécessaire à l'homme, et le plus impérieux de ses besoins étant celui de respirer, il est de la plus haute importance de le renouveler chaque jour dans les appartements, en tenant les fenêtres ouvertes pendant quelques heures. » Il suivait en cela les intuitions et préconisations d'un pharmacien chimiste bavarois, Max Joseph von Pettenkofer (1818-1901), pionnier de l'hygiène (et de la théorie du miasme). C'est ce que le préambule de la Charte de l'environnement définira en 2004 comme le droit de « vivre dans un environnement équilibré et respectueux de la santé. »

Les méfaits de la pollution extérieure sont aujourd'hui bien connus grâce au site d'Airparif qui donne le taux de pollution au jour le jour [1]. La qualité de l'air intérieur (QAI), bien que suspectée de longue date pour ses effets sur la santé, compte tenu du fait que nous passons environ 80 % de notre temps dans des espaces clos, n'a fait l'objet d'une analyse et d'une prise en compte scientifiquement fondée que relativement récemment. Or la QAI est généralement plus mauvaise que la qualité de l'air extérieur (QAE)... Outre des transferts de polluants (il est bon de préciser qu'il ne s'agit pas de phénomènes d'équilibre intérieur-extérieur), l'ensemble de notre environnement et de nos activités à l'intérieur est générateur lui-même de composés organiques volatils (COV) indésirables, dont le ménage fait à grand renfort de produits d'entretien : un intérieur, pour être sain, ne doit rien sentir et surtout pas le « propre » !

Les campagnes de collecte des données

Ce n'est qu'en 2001 que les pouvoirs publics français ont créé l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur (OQAI), piloté par

le Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB). Un dispositif permanent de collecte de données sur les polluants présents dans les atmosphères intérieures de différents lieux de vie (logements, écoles, bureaux, transports...) a été mis en place avec pour objectifs : une meilleure connaissance des niveaux d'exposition des populations à la pollution de leur environnement intérieur, une identification des sources, et *in fine* leur élimination au mieux, leur réduction au moins. Les résultats pertinents ont été notamment publiés en 2016 au travers des conclusions des opérations de recherche Primequal [2].

Une étude de 2006 rendue publique par l'OQAI a, pour la première fois, permis de dresser un état des lieux à grande échelle en France soulignant la pollution existante à l'intérieur des bâtiments. Cette pollution continue s'explique par les produits et objets de notre quotidien qui émettent de nombreuses substances, mais aussi par nos activités et nos pratiques.

Des campagnes de mesure ont été menées ciblant des environnements spécifiques. Un premier état de la qualité de l'air intérieur des logements français a été dressé en 2006 (résultat d'une campagne nationale 2003-2005 mesurant plus de trente paramètres). Une seconde campagne sera lancée par l'OQAI en 2018-2019. Les écoles maternelles et élémentaires (2012-2016) et les immeubles de bureaux (2014-2017) ont été également analysés.

Les premiers résultats : identification des polluants

Les principaux polluants de l'air intérieur ont des origines variées – constituants du bâtiment, du mobilier (611 récemment détectés !), appareils de combustion (chaudière, poêle, chauffe-eau...), transfert de la pollution extérieure (air ambiant, sols contaminés) – et dépendent également des modes de vie – tabagisme, présence d'animaux domestiques, bricolage, peinture, produits d'entretiens, etc. (voir figure).

Des valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAi) ont pu être définies, fondées exclusivement sur des critères sanitaires, par l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses). C'est ainsi que treize polluants chimiques, principalement des COV, ont été étudiés sur les dix années d'expertise écoulées [3].

Autres polluants à évoquer : les nanoparticules de dioxyde de titane, et plus généralement les nanoparticules. Déjà présentes dans l'alimentation, certains médicaments et cosmétiques, celles-ci sont omniprésentes dans les peintures et revêtements utilisés en extérieur, mais également à l'intérieur des bâtiments. Deux études concernant le devenir des nanoparticules utilisées comme additifs des peintures de façade faites de TiO₂ et d'argent se contredisent : celle du projet de recherche européen « NanoHouse » développée entre 2010 et 2013, qui se veut rassurante, et celle menée par l'INERIS et l'Université de Compiègne, qui a montré qu'il y avait un relargage des particules de TiO₂ dans l'air sous l'effet du soleil et de la pluie [4]. Des études sont donc encore à mener.

Mais la pollution de l'air intérieur ne se limite pas aux composés chimiques, fussent-ils sous une forme physique particulière. À la demande des ministères chargés de la santé et de

l'environnement, une étude a été menée sur les moisissures qui sont présentes dans 14 à 20 % des logements en France et sur la production associée de mycotoxines dans les bâtis [5]. Il existe par ailleurs des variations géographiques des espèces fongiques, associées notamment aux caractéristiques météorologiques et climatiques, qui peuvent avoir des influences au niveau local. Cette étude traite de leurs effets sur la santé et a défini des méthodes de mesure dans l'air intérieur, les poussières déposées au sol et les matériaux. Certains groupes de population sont particulièrement sensibles : les enfants dès leur naissance, les enfants et adultes asthmatiques, les individus prédisposés à développer plus facilement des allergies (sujets atopiques) ou présentant une hypersensibilité, ainsi que les patients immunodéprimés ou atteints de pathologies respiratoires chroniques. Sont également concernées les populations potentiellement surexposées du fait de caractéristiques socioéconomiques défavorables, comme la précarité énergétique ou une suroccupation du logement.

Une étude de l'INERIS de 2008 a confirmé la pollution de l'air intérieur par les pesticides [6]. L'étude a porté sur 31 composés actifs parmi lesquels des insecticides, herbicides ou fongicides sélectionnés en fonction de leur utilisation, de leur toxicité et de leur rémanence ; les analyses ont été menées sur plus de 130 enfants âgés de six et sept ans et répartis en Ile-de-France, habitants des pavillons et des appartements, avec ou sans jardins, propriétaires ou non d'animaux domestiques. De son côté, l'OMS a préconisé un certain nombre de mesures de précaution vis-à-vis de l'humidité et des moisissures dans un document datant de 2009 [7].

Outre les polluants évoqués ci-dessus, il faut rappeler que des sources de pollution d'origine locale peuvent émaner du sol et contaminer l'air intérieur. Un des plus classiques et des mieux étudiés est le radon (produit dans la chaîne de désintégration de l'uranium), présent en tout point du territoire et dont la concentration dans les bâtiments varie de quelques becquerels à plusieurs milliers de becquerels par m³ (Bq m⁻³), selon la composition géologique du sous-sol (potentiel radon). Il existe trois catégories de communes selon les teneurs en uranium des sols et sous-sols [8]. Un diagnostic radon dans les logements devrait être imposé dès 2019 pour informer de sa présence le futur acquéreur ou locataire d'un bien, comme c'est déjà le cas pour l'amiante.

Le cas de l'amiante – largement médiatisé à juste titre – à l'origine de cancers des voies respiratoires est particulier : il a été amplement utilisé comme isolant dans la construction, notamment pour ses propriétés ignifuges et l'atténuation des bruits environnants. On en trouve dans les zones amiantifères d'où il est extrait [9]. Toute intervention sur ces terrains est de ce fait susceptible d'émettre des fibres d'amiante dans l'air. Dans le cadre de cette réflexion, le cas particulier du bâti construit parfois sur des sols anciennement empoisonnés par des résidus industriels et/ou des déchets enfouis illégalement ne sera pas examiné, dû à sa spécificité.

Épurer, filtrer, ventiler...

Les matériaux de construction, les produits de décoration et les meubles sont régulièrement cités comme des sources potentielles de pollution des environnements intérieurs du fait de leurs émissions en substances volatiles, voire semi-volatiles. Certains vêtements neufs sont également susceptibles d'émettre des composés toxiques (teinture, apprêts...) et il est recommandé de les laver avant de les porter.

Une procédure permettant de valoriser les matériaux de construction et produits de décoration « faiblement émissifs » sur la base d'essais normalisés des émissions de composés organiques volatils a été proposée, ce qui a conduit à l'étiquetage obligatoire depuis 2013 des produits vendus en France. Dans la continuité de ces travaux et dans un contexte d'élaboration de la réglementation applicable aux meubles, l'Anses a travaillé à l'identification puis à la sélection des substances chimiques prioritaires émises par les produits d'ameublement, qui pourraient à l'avenir également faire l'objet d'un étiquetage [10].

Les dispositifs pour épurer l'air intérieur, faut-il y croire ? Ces dernières années, le marché s'est développé avec la commercialisation d'équipements revendiquant des propriétés d'épuration de l'air intérieur sous forme d'appareils autonomes, ainsi que des matériaux de construction et de décoration mettant en avant des propriétés dépolluantes.

Les données scientifiques disponibles, analysées par l'Anses [11], ne permettent pas de démontrer l'efficacité et l'innocuité (en conditions réelles d'utilisation) de ces dispositifs fonctionnant sur les principes de la catalyse ou photocatalyse, du plasma, de l'ozonation ou de l'ionisation. Concernant les produits pulvérisables revendiquant une action biocide, on connaît mal les effets sanitaires liés à l'inhalation de COV, naturels ou de synthèse, émis par ces sprays.

La propriété photocatalytique de textiles lumineux originaux semble donner des résultats encourageants en matière d'oxydation de COV. Mais des recherches complémentaires sur l'émission de nanoparticules dans l'air par les matériaux photocatalytiques, notamment lors de leur vieillissement, sont également à conduire, ainsi que l'étude de leur innocuité. De plus, l'utilisation de dispositifs d'épuration peut mener



Sources principales de COV dans l'air intérieur (en vert : liées aux occupants et à leurs activités ; en rouge : liées aux produits d'ameublement, de construction et de décoration).
 1 : fumée de tabac ; 2 : appareils de chauffage et de combustion ; 3 : chauffage d'appoint ; 4 : cuisson des aliments ; 5 : ménage ; 6 : produits d'entretien ; 7 : bricolage ; 8 : produits de bricolage ; 9 : bougies, encens ; 10 : désodorisants, parfums d'intérieur ; 11 : produits cosmétiques (déodorants, vernis...) ; 12 : humidificateurs d'air ; 13 : humidité ; 14 : imprimantes, photocopies ; 15 : livres et magazines neufs ; 16 : insecticides, pesticides... ; 17 : vapeurs d'essence, gaz d'échappement ; 18 : revêtements de sols (parquet, sols PVC, linoléum...) ; 19 : revêtements muraux (peinture, papier peint, tissus tendus...) ; 20 : ameublement (meubles en bois brut, en contreplaqué, canapés en tissus...) ; 21 : matériaux de construction (granit...) ; 22 : produits de mise en œuvre et de finition (colles, cires, vernis à bois...) ; 23 : isolation endommagée. © La Lettre du Pneumologue, 2012, 5, p. 140-6.

à une dégradation de la qualité de l'air intérieur, certains d'entre eux pouvant former des composés potentiellement plus nocifs que les composés faisant l'objet du traitement. Quid de la ventilation ? Son contrôle apparaît de plus en plus pertinent dans un contexte de rénovation énergétique avec des bâtiments de plus en plus perméables à l'air, et un renouvellement d'air nécessairement mécanique. Un test d'étanchéité du réseau aéraulique, en plus du test d'infiltrométrie, est déjà exigé pour l'obtention du label BEPOS-Effinergie, et un tel test sera probablement généralisé pour les nouvelles constructions.

Il existe également une réflexion sur le sujet dans l'ancien. Ainsi, dans un rapport publié à l'automne 2016, l'Anses recommandait, sans effet jusqu'ici, aux pouvoirs publics la mise en place d'un « contrôle périodique de l'efficacité de la ventilation » qui vérifierait l'état des grilles, le fonctionnement, la valeur des débits. Ce contrôle pourrait se rajouter aux diagnostics de performance énergétique lors des transactions immobilières. La filtration est une autre voie possible. De manière intuitive, on peut penser qu'une double filtration des particules et des gaz améliore largement la qualité de l'air intérieur.

D'une manière générale, les traitements de l'air pollué sont basés sur des méthodes d'oxydation, cependant le flux, modeste mais complexe, n'a pas encore permis de trouver des solutions techniques vraiment satisfaisantes. La photocatalyse (UV + TiO₂) a été expérimentée [12]. L'usage d'un plasma non thermique (en présence ou non de catalyseur), qui n'est pas encore très développé, paraît prometteur.

L'impact de la pollution de l'air intérieur plaide pour une législation

S'il ne fait aucun doute que la qualité de l'air, intérieur ou extérieur, a des effets sur la santé et le bien-être, depuis la simple gêne (olfactive, somnolence, irritation des yeux et de la peau) jusqu'à l'apparition ou l'aggravation de pathologies aiguës ou chroniques (allergies respiratoires, asthme, cancer, intoxication mortelle ou invalidante, etc.), les solutions et les décisions tardent à voir le jour. Pourquoi ? Le coût et le manque de certitudes, mais pouvons-nous continuer à subir ?

Une étude exploratoire du coût socioéconomique de la pollution de l'air intérieur a été réalisée en juin 2014 par l'Anses en lien avec un professeur d'économie de l'Université Sorbonne Panthéon I et l'OQAI [13]. Il s'agit d'une première au niveau français (moins d'une dizaine au niveau international) s'appuyant sur l'exposition à six polluants majeurs. Le coût estimé de l'impact sanitaire (décès prématurés, prises en charge des soins, pertes de production, etc.) serait d'environ 19 milliards d'euros par an.

Du fait de son effet peut-être plus insidieux que celui de l'air extérieur, la qualité de l'air intérieur n'est devenue une préoccupation de santé publique que récemment. Alors qu'existent de nombreuses comparaisons de la qualité de l'air extérieur (entre capitales européennes, ou entre France et Chine ou Japon), les informations comparatives concernant celle de l'air intérieur sont rares et peu significatives.

L'expérience menée actuellement par la ville de Toronto (Canada) est à cet égard à méditer. Un maillage de capteurs (confié à Google) permet d'agrèger des données collectives et personnelles comme la consommation en eau, en électricité, le flux de piétons et la qualité de l'air [14].

Le temps perdu est en train d'être rattrapé, avec la parution en janvier 2018 de nouveaux décrets par les ministères de la

Santé et de l'Environnement portant sur un nouveau dispositif réglementaire de surveillance de la qualité de l'air dans les établissements recevant du public (ex : opération « Un bon air dans mon école ») [15].

Il apparaît que les conditions locales, notamment géologiques, mais également socioéconomiques, industrielles ou agricoles, ont une influence majeure sur cette qualité vis-à-vis de l'ensemble de la population, et particulièrement sur les populations les plus fragiles (personnes âgées et enfants en bas âge). L'exposition *in utero* constitue probablement, quoique insuffisamment documentée, un élément important agissant sur la croissance des nouveau-nés, l'espérance de vie en bonne santé, de même que le développement de l'intelligence et la capacité à se réaliser.

Il est important, et même urgent, que la prise de conscience dépasse l'individu et qu'une législation adaptée, et adaptable en fonction de l'évolution des connaissances, protège la population, qu'il s'agisse de notre propre production ou de nos importations : produits d'entretien, modes de fabrication de nos biens mobiliers, y compris décoration, tapis, moquettes. Un décret en Conseil d'État, en cours d'élaboration, doit préciser la liste des produits concernés par un étiquetage spécifique, avec mention qualitative et quantitative des substances polluantes ainsi que leur classe de risque.

Si on peut souhaiter que la ville s'adapte aux usages des citoyens et à leur environnement, une question éthique est cependant posée : jusqu'où la surveillance et la réglementation peuvent et doivent-elles aller ? Un lourd travail mais générateur *in fine* de multiples économies.

[1] <https://www.airparif.asso.fr/indices/resultats-jour-citeair#jour>

[2] www.primequal.fr

[3] Formaldéhyde (2007 et mise à jour 2018) – le plus préoccupant puisqu'il est utilisé par les industriels comme désinfectant, fixateur ou liant dans des résines –, monoxyde de carbone (2007), benzène (2008), naphthalène (2009), trichloroéthylène (2009), particules (2010), perchloroéthylène (2010), acide cyanhydrique (2011), dioxyde d'azote (2013), acroléine (2013), acétaldéhyde (2014), éthylbenzène (2016), toluène (en cours depuis 2017).

[4] Shandiyi N. *et al.*, Emission of titanium dioxide nanoparticles from building materials to the environment by wear and weather, *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 49, p. 2163.

[5] <https://www.anses.fr/en/system/files/AIR2014SA0016Ra.pdf>

[6] https://www.actu-environnement.com/ae/news/pesticides_air_interieur_ineris_5043.php4

[7] WHO guidelines for indoor air quality: dampness and mould, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23785740>

[8] <https://www.data.gouv.fr/fr/reuses/irs-n-connaître-le-potentiel-radon-de-sa-commune>

[9] Cartographie de l'aléa amiante environnemental naturel et évaluation de l'exposition aux fibres asbestiformes dans le cadre de l'industrie extractive, BRGM, www.brgm.fr/projet/cartographie-alea-amiante-environnemental-naturel-evaluation-exposition-fibres-asbestiformes

[10] <https://www.anses.fr/fr/content/qualit%C3%A9-de-l%E2%80%99air-int%C3%A9rieur-appui-de-l%E2%80%99anses-pour-la-mise-en-place-d%E2%80%99un-%C3%A9tiquetage-pour-les>

[11] <https://www.anses.fr/fr/content/%C3%A9purateurs-d%E2%80%99air-int%C3%A9rieur-une-efficacit%C3%A9-encore-%C3%A0-d%C3%A9montrer>

[12] Tatibouet J.-M., Plasma non thermique et traitement de l'air, *Techniques de l'ingénieur*, **2013**.

[13] www.oqai.fr/userdata/documents/455_Cout_PAI_Synthese_longue_Juin_2014.pdf

[14] Mougeot M., Google invente avec prudence la cité du futur à Toronto, *Le Monde.fr*, 04/02/2018, https://www.lemonde.fr/economie/article/2018/02/04/google-invente-avec-prudence-la-cite-du-futur-a-toronto_5251663_3234.html

[15] Plan d'action sur la qualité de l'air intérieur, <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/qualite-lair-interieur>

Rose Agnès JACQUES*,

ex-rédactrice en chef de *L'Actualité Chimique*, directrice de recherche honoraire du CNRS.

Claude MONNERET**,

président honoraire de l'Académie nationale de pharmacie, directeur de recherche émérite au CNRS.

* agnes.jacquesy@noos.fr

** claudemonneret@curie.fr

L'ICSU est mort, vive l'ISC !



Le 4 juillet dernier, le Conseil international des Sciences, International Science Council (ISC), a été fondé officiellement à Paris, à l'Institut océanographique, en présence des plus hautes autorités scientifiques et institutionnelles et du Prince Albert II de Monaco⁽¹⁾ (figure 1).

L'ISC, qui est une ONG, devient ainsi la plus grande organisation scientifique internationale regroupant toutes les sciences. Elle résulte de la fusion⁽²⁾ de l'ICSU – International Science Council, ONG créée en 1931 – et de l'ISSC – International Social Science Council, ONG créée en 1952 –, dont elle rassemble tous les membres, soit quarante Unions scientifiques internationales et plus de 140 organisations nationales et régionales, comme les Académies ou les Conseils des sciences. Son objectif est de promouvoir la science, sa créativité, sa rigueur et sa pertinence dans le monde⁽³⁾.

Mais au fait, pourquoi cette fusion ?

La composition du nouveau Conseil en fait une organisation unique en son genre, qui devient le porte-parole de la science dans toute sa diversité au niveau mondial, à un moment où elle peine à se faire entendre⁽⁴⁾. Or l'importance de la science n'a jamais été aussi capitale, alors que l'humanité fait face à la nécessité de transformer nos modes de vie pour assurer un développement durable sur notre planète. La présence de toutes les sciences dans une unique organisation permettra de renforcer la collaboration internationale et interdisciplinaire. Elle soutiendra les scientifiques dans leur recherche de réponses aux enjeux auxquels sont confrontées les sociétés

et conseillera les décideurs, les experts, les politiques et la société civile pour intégrer le savoir scientifique dans la réalisation de programmes ambitieux. Enfin, elle cherchera à renforcer l'engagement de la population en faveur de la science et dans les débats qu'elle soulève.

Remontons aux origines pour comprendre : 1899-1914

La science a toujours été internationale, par ses modes de pensée et ses besoins de collaborations entre les savants. De tous temps, les scientifiques ont voyagé, même par-delà les frontières. On pense d'abord aux sciences naturelles, à la botanique, la géodésie, l'astronomie, où les observations nécessitaient des déplacements d'un lieu à l'autre.

C'est ainsi qu'au XVII^e siècle furent fondées en Europe les premières académies des sciences. La pionnière est l'Accademia dei Lincei⁽⁵⁾, fondée en 1603 à Aquasparta, en Ombrie, par le prince Federico Cesi et deux amis. Elle s'illustra par la défense de Galilée, mais ne survécut malheureusement que peu de temps à la mort de Cesi en 1630. La Royal Society fut fondée à Londres en 1660, suivie par l'Académie royale des Sciences de Paris créée en 1666 par Colbert. L'Accademia Naturae Curiosorum, qui avait été fondée en 1652 en Thuringe (Allemagne) par quatre médecins, fut reconnue en 1677 par l'empereur Léopold I^{er} et fut renommée Leopoldina, nom qu'elle porte encore aujourd'hui⁽⁶⁾.

Le XVIII^e siècle verra naître de nombreuses nouvelles académies, comme celles de Prusse, de Göttingen, de Belgique⁽⁷⁾, du Danemark, de Turin, d'Edimbourg, de Suède, de Saint-Pétersbourg. Les autres académies ne seront fondées qu'au XIX^e⁽⁸⁾, voire au XX^e siècle⁽⁹⁾.

En Europe, si les académies de France, d'Angleterre, de Russie étaient des académies nationales, il n'en était pas de même dans les pays germaniques, où existaient les académies de



Figure 1 - Membres de l'ISC lors de l'Assemblée générale fondatrice du Conseil à Paris le 4 juillet dernier. © Simon Cassanas/ISC.

Göttingen, de Leipzig, de Vienne, de Munich, de Berlin, du fait de la multitude d'États, royaumes, palatinats, duchés et autres principautés.

C'est précisément dans les pays germaniques que fut constitué en 1893, à l'initiative d'Eduard Süss, un géologue autrichien⁽¹⁰⁾, le Cartel des académies des sciences, unissant des pays de langue et de culture communes. Le Cartel comprenait les académies de Göttingen, Leipzig, Munich et Vienne. L'Académie de Berlin, « Académie royale de Prusse », n'en faisait pas partie. En 1898, le Cartel proposa à la Royal Society d'envoyer des représentants à la réunion de Göttingen, ce qui indiquait qu'ils étaient favorables à l'accueil de la Royal Society dans une plus large Association des Académies des Sciences. Les Anglais répondirent qu'ils n'acceptaient que si cela devenait réellement international, et en particulier si la France en faisait partie. Ouvrir plus à l'international ne posait pas de problème, mais la présence de la France, si : la récente guerre franco-prussienne était encore dans les esprits des communautés germaniques.

Finalement, la Conférence envisagée eut lieu à Wiesbaden le 9 octobre 1899 en présence des académies de Berlin, Göttingen, Leipzig, Londres, Munich, Paris, Rome, Saint-Pétersbourg, Vienne et Washington. Les représentants français étaient le mathématicien Jean-Gaston Darboux et le chimiste Henri Moissan (figure 2). Une bonne ébauche de statuts fut rédigée⁽¹¹⁾ et neuf autres académies furent invitées à rejoindre l'Association : Amsterdam, Bruxelles, Budapest, Christiana (aujourd'hui Oslo), Copenhague, Madrid, Stockholm et les deux Académies parisiennes des Inscriptions et Belles Lettres et des Sciences Morales et Politiques. À noter cette phrase des statuts : « L'objet de l'Association est d'initier et de promouvoir des actions scientifiques d'intérêt général, proposées par une ou plusieurs académies, et de faciliter les échanges scientifiques entre les divers pays. » Le mot « initier » est important car jusqu'à présent, les initiatives étaient propres à chaque académie ; il devrait désormais y avoir discussion et accord entre les parties avant toute nouvelle initiative.

La première réunion officielle de l'Association internationale des Académies (IAA) se tint à l'Académie des sciences de Paris les 31 juillet et 1^{er} août 1900. Outre Paris⁽¹²⁾, douze académies étaient représentées : Berlin, Bruxelles, Budapest, Copenhague,



Figure 2 - Réunion de l'IAA, Wiesbaden, 9 octobre 1899 (photo issue de l'ouvrage *Science International, a history of ICSU* par Frank Greenaway, Cambridge University Press, 1996). Au 1^{er} rang se trouvent notamment : Darboux, Auwers, Newcomb, von Zittel, Gomperz, Mussafra ; 2^e rang : von Sicherer, Windisch, Rücker, Bowditch, Wiscilenius, Famitzin, Moissan, von Lang, Ehlers ; 3^e rang : Lieben, Schuster, Dyck, Armstrong, Leo. Les flèches indiquent les représentants français, dont les noms figurent en orange ci-dessus.

Göttingen, Londres, Munich, Rome⁽¹³⁾, Saint-Pétersbourg, Stockholm, Vienne, Washington.

L'IAA se réunit plusieurs fois de façon très fructueuse, et d'importantes initiatives furent prises en photométrie, géologie (séismologie), météorologie, géographie, comme la création de l'Institut polaire international, de l'Institut international de publication des tables annuelles et autres projets de constantes. La réunion de 1913 à Saint-Pétersbourg fut très productive et il fut décidé de se réunir en 1916 à Berlin.

Mais la guerre éclata en 1914, et dans les deux camps, les scientifiques se mirent au service de leurs gouvernements, de nombreux jeunes scientifiques prometteurs disparurent, et l'horizon de l'IAA s'assombrit. Ainsi, le projet géodésique sur l'arc du méridien en Afrique, impliquant des pays sous contrôle français, anglais ou allemand, ne put se faire.

En 1917, la Royal Society prit l'initiative de discuter avec l'Académie des sciences, et il parut évident que l'IAA, qui avait pour origine le Cartel, appartenant aux pays de l'Axe, n'était plus viable. Fin 1918, une conférence réunit à Paris les représentants des académies de Paris, Rome, Londres, Washington et Bruxelles, qui décidèrent alors de fonder une nouvelle organisation.

1919-1931 : apparition des premières Unions avec un nouveau profil de la science

Les années de guerre avaient fait comprendre aux pays à quel point leurs économies allaient dépendre des applications de la science. Par ailleurs, depuis la création de l'IAA, la science avait considérablement progressé : découverte de la radioactivité ; structure de l'atome ; insertion des gaz rares dans le tableau périodique par Mendeleïev ; relations entre chimie et médecine (Salarsan contre la syphilis, aspirine) ; radiotélégraphe ; usage généralisé de la turbine ; développement de l'aviation ; progrès considérables des télescopes avec conséquences en astronomie... Tout cela a conduit à la création d'unions nationales et internationales disciplinaires, et l'IAA, centrée sur les académies, ne convenait plus à ce nouveau profil de la science. Les structures existantes furent donc démantelées pour laisser le champ libre à une nouvelle organisation, l'International Research Council (IRC) le 28 juillet 1919. Les objectifs en étaient simples :

- coordonner les efforts internationaux dans les différentes branches de la science et ses applications ;
- susciter la formation d'Unions internationales capables d'être utiles au progrès de la science ;
- orienter les activités internationales de la science vers des sujets hors des compétences des organisations internationales existantes ;
- entrer en relation avec les gouvernements des pays adhérant à l'IRC pour promouvoir des recherches entrant dans le champ de compétence du Conseil.

Afin de préserver le statut d'organisation non gouvernementale (ONG) et d'éviter toutes conséquences politiques résultant de la notion de territoire, il fut proposé que chaque pays crée un Conseil National de Recherche qui le représenterait au sein de l'IRC.

Tout cela semble facile, mais en fait, des difficultés existaient car la guerre était trop proche : il fut décidé que seuls les Alliés seraient admis dans un premier temps, et pas les puissances de l'Axe. La première assemblée de l'IRC rassemblait Afrique du Sud, Australie, Belgique, Brésil, Canada, États-Unis, France,

Grèce, Italie, Japon, Nouvelle-Zélande, Pologne, Portugal, Roumanie, Royaume-Uni et Serbie.

La structure administrative de l'IRC était simple : un Conseil exécutif de cinq membres élus par l'Assemblée. Le premier président fut le mathématicien français Charles Émile Picard, et le secrétaire général, le Britannique Arthur Schuster. Les vice-présidents étaient le physicien Vito Volterra de la Lincei et l'explorateur Georges Lecointe de l'Académie royale de Belgique. Le cinquième membre était l'astronome George Ellery Hale, secrétaire de l'Académie des sciences des États-Unis.

Pendant ce temps, trois disciplines très actives – l'astronomie, la chimie et la géodésie et géophysique – décidèrent de faciliter leurs collaborations en créant des Unions internationales disciplinaires. C'est ainsi qu'apparurent en 1919 l'IUGG (International Union of Geodesy and Geophysics), l'IAU (International Astronomy Union) et l'IUPAC⁽¹⁴⁾ (International Union of Pure and Applied Chemistry)⁽¹⁵⁾ (figure 3). Une discipline nouvelle créait également son Union en 1919 : l'URSI (Union Radio-Scientifique Internationale)⁽¹⁶⁾.

Ainsi, en 1922, lors de la seconde assemblée générale de l'IRC, Picard invitait les Unions à devenir membres. Les pays de l'Axe furent intégrés en 1926, à la suite des accords de Locarno, en arguant que « *la science est au-dessus des intérêts nationaux.* »

1931-1949 : le Conseil des Unions Scientifiques Internationales (ICSU)

Le 11 juillet 1931, une nouvelle version des statuts amènera la dissolution de l'IRC au profit du Conseil des Unions Scientifiques Internationales (ICSU). Le président était l'astronome américain Georges Hale, le vice-président le Français Gustave Ferrié, pionnier de la radiodiffusion, et le secrétaire général le géophysicien britannique Henry Lyons.

Cette création venait de ce que l'IRC était une association d'organisations nationales (NAO), l'ICSU comportant des membres nationaux et des Unions internationales (UI), ce qui lui conférait la qualité intéressante d'ONG.

En 1931, on comptait quarante membres nationaux (sauf l'Allemagne et l'Autriche) et huit Unions internationales (Astronomie, Biologie, Chimie, Géodésie et Géophysique, Géographie, Mathématiques, Physique, URSI), tous ayant droit de vote à l'assemblée générale, les pays ayant un vote et les Unions en ayant trois. Le U dans le nom ICSU reconnaissait l'importance des Unions.

Les objectifs étaient entre autres de : « *coordonner le travail des NAO et des UI ; diriger l'activité scientifique internationale dans les sujets hors des spécialités des Unions ; et, via les NAO, entrer en relation avec les gouvernements des pays adhérents afin d'y promouvoir la recherche scientifique.* »

Avant la Seconde Guerre mondiale, trois assemblées générales ont eu lieu et un événement marquant fut la tenue en 1932-1933 de la seconde Année polaire internationale⁽¹⁷⁾.

Au cours des huit premières années, la portée des Unions s'est renforcée du fait de l'accroissement des recherches industrielles et académiques et de l'inventivité. On assiste aussi à une impulsion politique tendant à intensifier les relations internationales de façon officielle.

La guerre va rebattre les cartes, mais l'ICSU sort renforcée de ces années où la science a joué un grand rôle :

- apport de moyens scientifiques, dont la radio et l'électronique sur l'arsenal militaire ;



Figure 3 - Les chimistes français Charles Moureu (à gauche), premier président de l'IUPAC (1920-1922), et Jean Gérard, premier secrétaire général (1920-1940).

- émigration forcée, disparition de nombreux scientifiques : les physiciens Charles Fabry (interféromètre) et Guglielmo Marconi, l'astronome Arthur Eddington, le géographe Henri Abraham, le géophysicien Henry Lyons pour citer les plus célèbres ;

- difficulté de la vie : nourriture, essence, enrôlement dans l'industrie de guerre...

En novembre 1946, la création de l'UNESCO, puis le 16 décembre 1946, la signature du premier accord entre l'UNESCO et une ONG, celle-ci étant l'ICSU, furent des événements importants. Les deux premières clauses de l'accord le précisent :

1. *L'UNESCO reconnaît que les Unions scientifiques internationales constituent la forme naturelle de l'organisation de la Science ; l'ICSU est l'organisation qui les représente et les coordonne.*

2. *L'ICSU reconnaît l'UNESCO comme l'agent principal de l'ONU dans le domaine des relations scientifiques internationales.*

Les bonnes relations entre les deux organisations étaient dues à la présence à l'ICSU du physicien Pierre Auger, et à l'UNESCO de son ami Henri Laugier. Ils ont milité pour la création de laboratoires internationaux⁽¹⁸⁾.

L'ICSU après le milieu du XX^e siècle

En 1949, une nouvelle structure administrative de l'ICSU, très proche de celle qui prévaut actuellement, fut constituée, et de nomade qu'il était, le Conseil se dota de locaux pour son secrétariat administratif, d'abord à l'UNESCO en 1947, puis à Londres en 1953, à La Haye en 1958, enfin à Paris en 1972⁽¹⁹⁾.

Divers problèmes consécutifs à la guerre devaient être considérés : domination de la science par le secret militaire, reconnaissance des dangers que pouvaient représenter les armes chimiques et biologiques et l'énergie nucléaire, mais élaboration de collaborations dans le domaine nucléaire, attitude franche, confiante des membres de la communauté scientifique et soucieux d'œuvrer pour le bien commun, promotion de la science auprès du public.

Passer de 39 membres nationaux en 1946 à 122 (représentant 142 pays) actuellement ne s'est pas fait aisément, ne serait-ce que pour des questions financières, puisque chaque pays devait payer une cotisation. Le cas de l'Allemagne et des puissances ayant fait la guerre à ses côtés, et celui de l'URSS et de sa structure politique particulière, furent résolus respectivement en 1952 et 1954. Il faut noter que durant la « guerre



Figure 4 - Timbres commémoratifs émis lors de l'Année Géophysique Internationale, 1957-1958, et pochette du vinyle « IGY », chanson inspirée par l'Année Géophysique. © ICSU.

froide », les relations avec la communauté scientifique russe continuèrent sans problèmes. Les anciens pays de l'empire britannique furent aussi des cas épineux. Également la Chine, avec le délicat problème de sa partition ; ainsi en 1949 la Chine était représentée par l'Académie chinoise de Nanjing (siège du gouvernement de Tchang Kaï-chek), et en 1952 par l'Académie de Pékin ; de nos jours encore, la situation de Taiwan est source de complications.

Au niveau des Unions, les choses peuvent sembler plus aisées ; en 1952, il y avait onze Unions, et on en compte trente actuellement. En 1968, la catégorie « associés scientifiques » fut créée.

Un point très important fut la création des programmes de l'ICSU, qui n'aurait pas eu lieu sans l'ICSU et montre le rôle important que joue le Conseil dans la science mondiale. Ce rôle est généralement peu connu de la communauté scientifique française : qui sait par exemple que le fameux GIEC, Groupe d'Experts intergouvernemental sur l'Évolution du Climat, est une création de l'ICSU ? On doit citer en 1957-1958 l'Année Géophysique internationale (IGY en anglais) (figure 4), qui a eu une influence considérable, et le climat de liberté des discussions a montré que l'on pouvait compter sur l'ICSU pour engager d'autres initiatives internationales. C'est ainsi que furent lancés en 1958 le Comité Scientifique sur la Recherche Océanique (SCOR) et le Comité sur la Recherche spatiale (COSPAR), en 1966 le Comité des Données sur la Science et la Technologie (CODATA), etc., au total quatorze programmes virent ainsi le jour jusqu'en 1980. Puis quelques importants programmes et réseaux nationaux furent engagés dans les années suivantes, pour citer les derniers en date : International Geosphere-Biosphere Programme (IGBP) en 1987 ; Groupe d'Experts intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC, IPCC en anglais) en

1988 ; International Human Dimensions Programme on Global Environmental Change (IHDP) en 1990 ; Système Mondial d'Observation du Climat (GCOS) en 1992 ; Committee on the Freedom and Responsibility in the Conduct of Science (CFRS) en 2006⁽²⁰⁾, qui milite régulièrement pour assurer l'accès à la connaissance dans tous les pays ; Urban Health and Wellbeing en 2007 ; Integrated Research on Disaster Risks (IRDR) en 2008 ; International Network for Government Science Advice (INGSA) en 2014 ; Future Earth (héritier de Diversitas) en 2015.

Notons qu'en 1992, l'ICSU a été invité par l'UNESCO à être le principal conseiller scientifique lors de la Conférence des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement (UNCED) à Rio de Janeiro, puis de nouveau en 2002 au Sommet mondial sur le développement durable (WSSD) à Johannesburg, et finalement à la COP 21 à Paris en 2015 et la COP 23 en 2017 à Bonn (figure 5).

La fusion entre l'ICSU et l'ISSC

En 2017, avant la fusion, si la structure administrative de l'ICSU n'a guère changé, on compte alors 122 représentants nationaux, pour 142 nations, et 30 Unions. Et surtout sa mission a été redéfinie :

« La mission de l'ICSU est de consolider la science au niveau international au bénéfice de la société. Pour cela, elle mobilise les connaissances et les ressources de la communauté scientifique internationale pour :

Identifier les problèmes importants que rencontrent la science et la société ;

Faciliter les interactions entre les scientifiques de toutes disciplines et de tous les pays ;

Promouvoir la participation de tous les scientifiques aux travaux scientifiques, quels que soient leur race, leur nationalité, leur langue, leurs opinions politiques, leur sexe ;

Donner des avis indépendants et faisant autorité pour stimuler un dialogue constructif entre la communauté scientifique, les gouvernements, la société civile et le secteur privé.

Ainsi, sa vision à long terme est celle d'un monde où la science est utilisée pour le bénéfice de tous, où l'excellence en science est valorisée et où les connaissances scientifiques sont réellement associées à l'élaboration des politiques. Les activités de l'ICSU se situent à trois niveaux : collaborations internationales en science, science au service des politiques, universalité de la science. »

De son côté, l'ISSC est la principale organisation représentant les sciences sociales, économiques et du comportement. Sa mission est d'accroître la production et l'emploi des connaissances en sciences sociales pour résoudre les problèmes au niveau mondial. Elle est beaucoup plus petite que l'ICSU

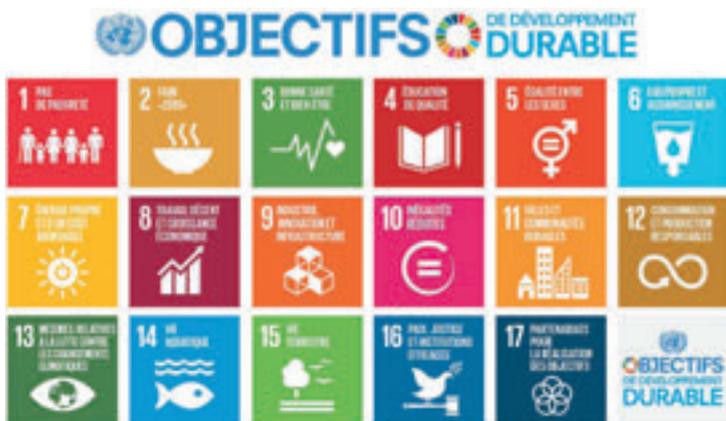


Figure 5 - Les objectifs de développement durable de l'UNESCO (<https://fr.unesco.org/sdgs>).



Figure 6 - Professeur Daya Reddy, premier président de l'ISC (élu pour trois ans). © ISC.

mais sa structure est analogue, c'est pourquoi la fusion des deux organisations n'a posé aucun problème administratif ; en outre les deux conseils étaient des organisations de droit français.

De cette fusion est donc née l'ISC, ONG comprenant 143 Organisations nationales et régionales et 39 Unions scientifiques internationales. Son siège se situe à Paris et elle dispose de trois bureaux régionaux – pour l'Afrique (ROA, Johannesburg), l'Amérique latine et les Caraïbes (ROLAC, San Salvador), et l'Asie et Pacifique (ROAP, Kuala Lumpur) – dont le rôle est d'œuvrer afin que les priorités et le travail de l'ISC soient assurés dans le monde entier.

Elle se réunit tous les trois ans en assemblée générale. Le mercredi 4 juillet, lors de sa première assemblée générale, l'ISC a élu son Comité exécutif comprenant six officiers et huit membres ordinaires. Ce Comité exécutif est assisté de quatre Comités *ad hoc* – un comité pour la planification scientifique (Science planning), un comité pour la communication et l'engagement (Outreach and Engagement), un comité pour la liberté et la responsabilité en science (Freedom and Responsibility of Science), et un comité pour les finances et collectes de fonds (Finance and Fundraising) – et d'un Forum des Patrons, qui pourra conseiller le Comité exécutif en deçà du monde scientifique, en particulier vers les politiques.

Le premier président, Daya Reddy, mathématicien sud-africain (figure 6), a déclaré à l'issue de son élection : « *Our task is daunting, but unity is strength and I am confident that the combined forces of our membership across all scientific disciplines will enable us to meet the ambitious goal we have, to assert ourselves as the global voice for science.* » Le *president-elect*, Sir Peter Gluckman, ex-conseiller scientifique du président

de Nouvelle-Zélande, a ajouté : « *The International Science Council must work to become the leading voice of science in leading fora of policy-making.* »

(1) C'est son trisaïeul Albert I^{er} qui fonda en 1906 l'Institut océanographique, rebaptisé Maison des Océans et de la Biodiversité en 2011.

(2) Le 26 octobre 2017, à Taipei, par un vote de 90 % des membres de l'ICSU et de 97,7 % de ceux de l'ISSC, les deux conseils ont décidé de fusionner ; <https://icsu.org/current/press/worlds-leading-bodies-of-social-and-natural-sciences-to-merge-in-2018-becoming-international-science-council>

(3) <https://council.science>

(4) <https://council.science/publications/high-level-strategy>

(5) Académie des Lyncéens, par référence à la vue perçante du lynx, allusion à la vue perçante de la science et à la découverte du microscope.

(6) Elle n'avait pas de siège défini, les sièges étant fonction de la résidence du président. Ce n'est qu'en 1878 que l'académie sera fixée à Halle, dans le land de Saxe-Anhalt. Actuellement, malgré la présence en Allemagne de plusieurs académies, c'est la Léopoldina qui est considérée comme l'académie nationale.

(7) Nommée le *Thérésienne*, francophone et créée en 1772 ; son équivalent flamand ne date que du XX^e siècle.

(8) Pour citer les plus grands pays : Irlande, États-Unis, Canada, Japon.

(9) Par exemple Brésil, Chili, Chine, Inde, Israël.

(10) Né à Londres, éduqué à Prague, polyglotte, grand voyageur, il est considéré comme ayant apporté les premiers concepts qui conduiront à la théorie de la tectonique des plaques.

(11) Royal Society, *Minutes of Council*, 1899, p. 84-89.

(12) La France était représentée par Jean-Gaston Darboux, président, Gaston Boissier et Octave Gérard, pour, respectivement, les académies des Sciences, des Inscriptions et Belles Lettres, des Sciences morales et politiques.

(13) Cannizzaro, qui devait représenter l'Italie, s'était excusé à la suite de l'assassinat, le 29 juillet, du roi Umberto I^{er}.

(14) Il existait depuis 1911 une Association Internationale des Sociétés chimiques.

(15) En français IJGG, UIA et UICPA.

(16) C'est la seule Union dont le sigle est resté français, peut-être parce que fondée par le général Ferrié, qui fut l'initiateur des premières transmissions radioélectriques à partir de la Tour Eiffel ; Vogé J., *L'Union Radio-Scientifique Internationale (URSI) et les télécommunications mondiales*, *Ann. Telecommunic.*, 1976, 31, p. 1.

(17) La première avait eu lieu en 1882-1883.

(18) Le premier créé fut le CERN en 1956.

(19) Actuellement au 5 rue Auguste Vacquerie, Paris 16^e.

(20) <https://council.science/cms/2017/04/CFRS-brochure-2014.pdf>

Nicole Moreau,

présidente 2010-2011 de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), membre du Bureau exécutif de l'ICSU (2012-2018) et présidente de l'IBSP (International Basic Sciences Programme) de l'UNESCO depuis avril 2018.

* nj.moreau@free.fr



La valorisation de la biomasse par métathèse des oléfines

Un véritable enjeu pour demain

Résumé Produire des intermédiaires de synthèse biosourcés d'intérêt industriel à partir de matières premières renouvelables représente l'un des enjeux majeurs du XXI^e siècle avec la raréfaction programmée des ressources fossiles. Dans ce contexte, la métathèse des oléfines offre des atouts non négligeables pour répondre à cette problématique sociétale en permettant de convertir efficacement des oléfines issues du monde végétal en molécules d'intérêt, tout en garantissant une empreinte carbone des plus faibles. À titre d'illustration, deux procédés de métathèse impliquant des catalyseurs à base de ruthénium innovants sont présentés dans cet article : la transformation d'oléfinnes alpha-terminales issues de coupes légères de Fischer-Tropsch (dont le gaz de synthèse provient de résidus forestiers) en oléfines internes de plus hauts poids moléculaires, précurseurs de plastifiants, et la transformation d'esters gras insaturés non raffinés issus d'huiles de tournesol à haute teneur en oléique (VHOSO) en diesters et hydrocarbures insaturés, précurseurs de polymères et de lubrifiants de haute technicité.

Mots-clés **Métathèse, oléfines, ruthénium, biomasse, Fischer-Tropsch, oléochimie.**

Abstract **The biomass valorization by olefin metathesis: a real challenge for tomorrow**

With the ineluctable rarefaction of fossil resources, the production of biosourced synthetic building-blocks from renewable raw materials has become one of the major challenges of the 21st century. To this concern, the olefin metathesis offers promising alternatives allowing to convert with efficiency olefins from vegetables into molecules of interest, while guaranteeing a low carbon footprint. To illustrate this, two metathesis processes involving innovative ruthenium-based catalysts are presented: the economically sustainable transformation of alpha-terminal olefins from a Fischer-Tropsch feed derived from biomass (wood wastes) into highly desirable internal olefins, precursors of biosourced plasticizers, and the pilot-scale transformation of non-refined unsaturated fatty esters from very high oleic sunflower oils (VHOSO) into corresponding unsaturated diesters and hydrocarbons, precursors of polymers and lubricants.

Keywords **Metathesis, olefins, ruthenium, biomass, Fischer-Tropsch, oleochemistry.**

La raréfaction programmée des ressources fossiles

Découverte dans les années 1950, la métathèse d'oléfinnes ne cesse de nous surprendre de par les possibilités synthétiques qu'elle offre aux chimistes de synthèse [1]. Depuis les premières applications industrielles en pétrochimie impliquant des hydrocarbures insaturés légers et des catalyseurs hétérogènes à base de tungstène ou molybdène pour produire des intermédiaires de base pour la chimie (« Shell higher olefin process » (SHOP), voir *encadré 1*) [2], cette grande réaction de la catalyse organométallique n'a cessé d'évoluer pour devenir dès les années 2000 un outil de synthèse incontournable dans des domaines d'applications aussi variés que les matériaux, la pharmacie, l'oléochimie, l'agrochimie ou encore la parfumerie. Comme le soulignait Istvan E. Marko, la métathèse des alcènes et des alcynes a même modifié notre manière de construire les molécules, notamment en chimie fine, conduisant à une simplification drastique des voies de synthèse de nombreuses molécules, synonyme de gain de production [3]. Cet avènement est le fruit d'une recherche intensive impliquant de nombreux groupes de recherche de par le monde, associés à des scientifiques de renom tels que Natta, Banks, Bailey, Calderon, Casey, Osborn, Mortreux, Basset, Petit, mais surtout Chauvin, Grubbs et Schrock, ces derniers ayant été couronnés par le prix Nobel de chimie en 2005 [1c]. Depuis l'isolement des premiers complexes alkylidènes stables à base de tantale, molybdène ou tungstène par Schrock dans les années 1980, les catalyseurs de métathèse n'ont cessé d'évoluer structurellement, avec une forte progression dans les

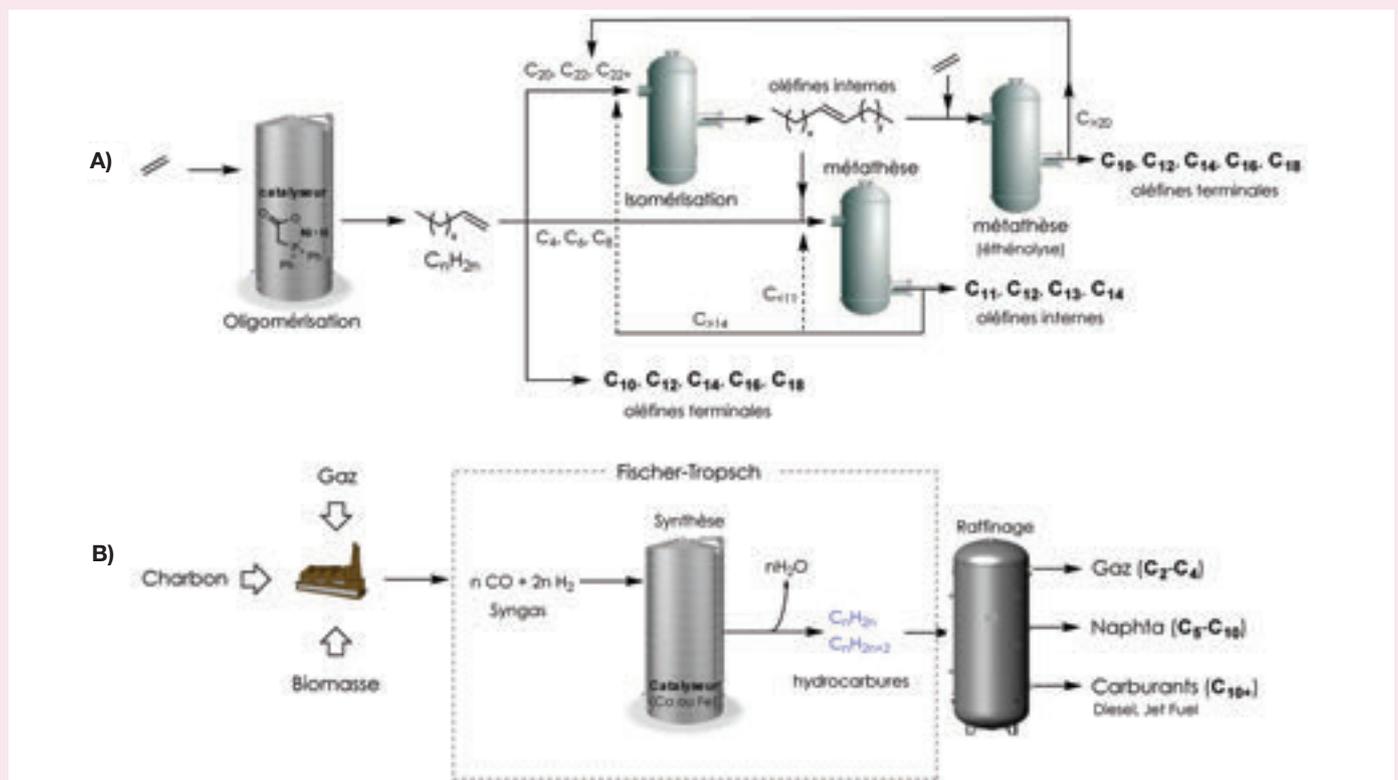
années 1990 suite au développement des premiers catalyseurs de Grubbs à base de ruthénium, stables à l'air et tolérants vis-à-vis de nombreuses fonctions organiques. L'apparition des ligands diaminocarbéniques ancillaires stables et isolables (SIMes, IMes, SIPr) a grandement contribué à améliorer la stabilité et l'activité des complexes de type Grubbs, suite aux travaux de Hermann, Grubbs et Nolan.

Un autre fait marquant dans l'amélioration structurale des complexes résulte sans nul doute de la découverte des carbènes réactifs de type styrényl-éther par Hoveyda en 1998, offrant une stabilité accrue des précatalyseurs avec un effet réservoir propice à de très faibles charges catalytiques. Par la suite, de nombreux groupes de recherche, parmi lesquels ceux de Blechert, Grela, Fürstner ou encore Plénio, ont apporté leur contribution à l'édifice, en améliorant la réactivité des complexes au ruthénium. Ainsi, pléthore de complexes ont été développés, repoussant sans cesse les limites des champs d'application de la métathèse. Nombre de ces précatalyseurs sont devenus commerciaux, et quelques-uns sont même disponibles à l'échelle du kilogramme chez Materia, Umicore ou Evonik (*figure 1* p. 20) pour des applications à visées industrielles, notamment dans la production d'ingrédients pharmaceutiques actifs (API) tels que les antiviraux de l'hépatite C (*ciluprévir*, *siméprévir*, *paritaprévir*, *vaniprévir*) ou encore des inhibiteurs de kinase (*pacritinib*) ou de cathepsine K (*rélacatib*) (*figure 2* p. 20) [4]. Commercialisé depuis 2014 par Janssen Pharmaceutica, le siméprévir représente ainsi le premier API produit industriellement par voie métathèse, démontrant ainsi la viabilité économique de cette transformation de la catalyse homogène.

Les procédés SHOP et Fisher-Tropsch

Le procédé SHOP (« Shell higher olefin process ») consiste en l'oligomérisation de l'éthylène pour former des oléfines linaires terminales et internes, intermédiaires hydrocarbonés intervenant dans de nombreuses applications industrielles, et notamment dans le domaine des détergents synthétiques (surfactants), des plastifiants et des lubrifiants (additifs d'huiles de graissage) [28]. Découvert en 1968 par la Shell Development Company, ce procédé catalytique est encore utilisé de nos jours avec une capacité de plus d'un million de tonnes par an. Historiquement, il a été développé dans un contexte où une alternative aux détergents à chaînes grasses ramifiées était requise pour des raisons écologiques.

Le procédé Fischer-Tropsch (FT), découvert par les scientifiques éponymes en 1923, est un procédé catalytique à base de complexes de fer ou de cobalt permettant de produire des hydrocarbures liquides à partir de monoxyde de carbone et de dihydrogène [6, 11]. Le mélange monoxyde de carbone et dihydrogène, autrement appelé gaz de synthèse (syngas), est essentiellement produit par gazéification du charbon. De nos jours, la production de carburants et de produits chimiques est essentiellement basée sur le pétrole. Les réserves de charbon étant plus importantes que les réserves en pétrole, la synthèse FT constitue une alternative de premier ordre pour produire des hydrocarbures de synthèse à usage industriel. Ce procédé a connu son âge d'or durant la Seconde Guerre mondiale, afin de pallier le manque de pétrole de l'Allemagne qui en produisit jusqu'à 660 000 tonnes par an. Il est rapidement tombé en désuétude après 1945 en raison du prix relativement bas du baril de pétrole, excepté en Afrique du Sud suite à l'isolement du pays dans les années 1950 en lien avec sa politique de l'apartheid. Un regain d'intérêt pour cette technologie s'est opéré dans les années 1970 suite à la crise pétrolière. Afin de réduire leur dépendance au pétrole, de nombreux pays développés se sont fortement investis dans la synthèse FT, en essayant notamment d'améliorer le procédé afin de le rendre plus compétitif. Ces investissements ont été quasiment interrompus au début des années 1980 suite à la forte réduction du prix du pétrole. En 1990, avec la possibilité de convertir les réserves considérables de gaz naturel en hydrocarbures liquides d'excellente qualité, le procédé FT a de nouveau suscité un intérêt prononcé des principaux acteurs du marché. Ce concept, nommé GtL (« gaz to liquid »), a pris de l'ampleur dans les années 2000 avec plusieurs unités de production, et s'est ensuite étendu à une autre source de matière première d'importance, la biomasse (BtL : « biomass to liquid »), avec notamment la valorisation des déchets issus des végétaux [11b-c].



A) Procédé SHOP transformant l'éthylène en oléfines linaires de hauts poids moléculaires et B) procédé Fischer-Tropsch transformant le syngas en hydrocarbures saturés et insaturés.

Si l'industrie pharmaceutique a d'ores et déjà intégré la métathèse dans ses procédés de fabrication, il n'en reste pas moins que cette technologie tarde à se développer dans d'autres domaines, et notamment dans la production de synthons biosourcés. La transformation de la biomasse par catalyse chimique constitue *de facto* une alternative prometteuse aux dérivés synthétiques pétroliers. Si le règne végétal représente une source oléfinique très riche, avec notamment les dérivés terpéniques ou encore les triglycérides présents dans les huiles végétales [5], le procédé Fischer-Tropsch utilisant un gaz synthétique issu des déchets de la biomasse constitue également une source appréciable d'oléfines (voir encadré 1) [6]. Ainsi, la métathèse des oléfines représente un outil

catalytique de choix pour répondre à la pénurie programmée des intermédiaires de synthèse pétrosourcés [7]. Elle permettrait notamment de convertir efficacement les oléfines biosourcées en molécules d'intérêt industriel telles que des surfactants, lubrifiants, plastifiants, fragrances, ou bien encore des monomères pour la fabrication de matériaux (figure 3 p. 20) [4, 7].

Si l'outil métathèse apparaît attrayant pour la valorisation des ressources végétales, son coût d'utilisation doit être fortement compétitif en raison du prix relativement faible des produits ciblés. Cette technologie doit donc impliquer des catalyseurs peu onéreux et démontrant une excellente efficacité à des charges catalytiques en deçà de 0,005 mol%

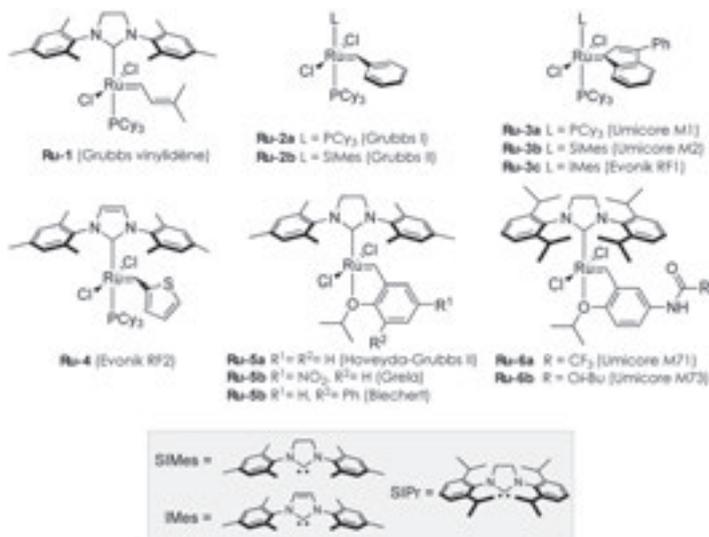


Figure 1 - Exemples de catalyseurs au ruthénium commerciaux (disponibles au kg), fréquemment employés en métathèse des oléfines.

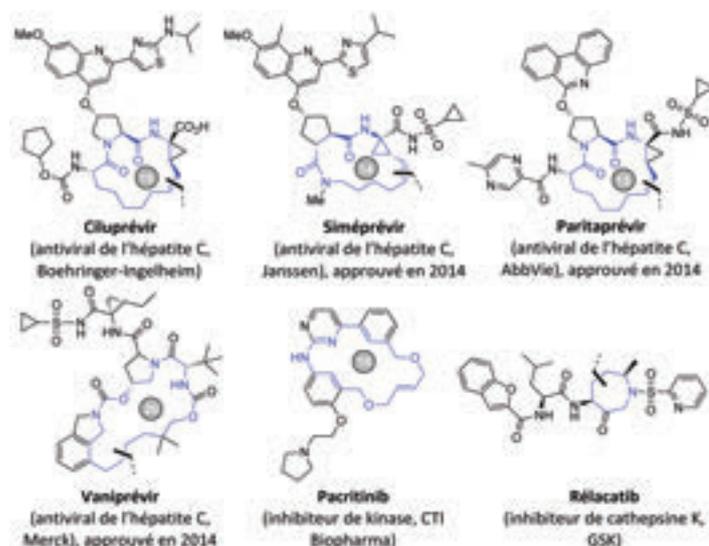


Figure 2 - Exemples d'ingrédients pharmaceutiques actifs (API) produits à l'échelle multi-kg par métathèse des oléfines par fermeture de cycle (RCM).

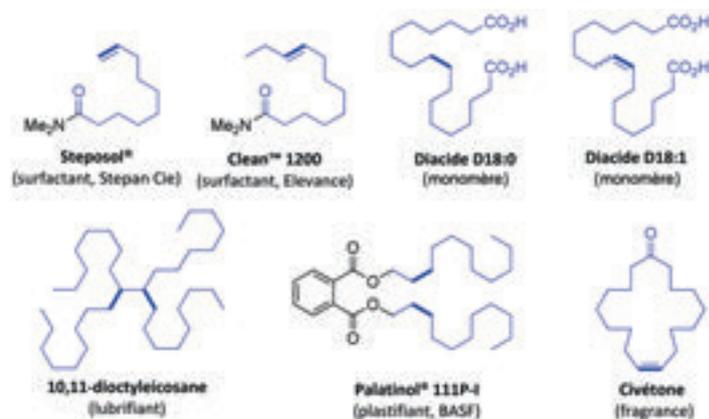


Figure 3 - Exemples de molécules d'intérêt dont au moins une étape de synthèse est accessible par transformation de la biomasse via la métathèse des oléfines (en gras : liaison formée par métathèse ; en bleu : les chaînes carbonées issues de la biomasse).

une chimère, cette association relève le plus souvent de l'illusion. Malgré les nombreux brevets de procédés déposés au cours de la dernière décennie par les acteurs du marché tels que Elevance (Wilmar/Cargill), IFPEN, Croda, Versalis ou Arkema, pour n'en citer que quelques-uns, le bilan reste assez mitigé et à notre connaissance, il n'existe à ce jour qu'un nombre très restreint d'unités de production opérationnelles à l'échelle industrielle de valorisation de la biomasse par métathèse [4, 7a, c].

La mise au point de procédés de métathèse éco-efficents dédiés à la valorisation de la biomasse reste donc d'actualité et constitue un réel enjeu économique mais aussi technologique pour l'industrie chimique de demain. C'est dans ce contexte que notre équipe de recherche [8], en partenariat avec des industriels et EPIC* (IFPEN, Oleon, ITERG, Demeta), a développé deux procédés de métathèse éco-efficents mettant en jeu des catalyseurs au ruthénium innovants : le premier concerne la transformation d'oléfines alpha-terminales issues de coupes légères de Fischer-Tropsch dérivées des résidus forestiers en oléfines internes de plus hauts poids moléculaires, précurseurs de plastifiants ou lubrifiants [9], et le second est dédié à la transformation d'esters gras insaturés non raffinés issus d'huiles de tournesol à haute teneur en oléique (VHOSO) en diesters et hydrocarbures insaturés, précurseurs de polyesters, polyamides et de lubrifiants de hautes techniques [10].

La valorisation de la biomasse : un retour vers le futur ?

Afin de réduire la dépendance au pétrole des secteurs de la pétrochimie et du transport et de limiter les émissions de gaz à effet de serre, l'IFPEN s'est investi depuis une décennie dans un programme de recherche intensif sur les biocarburants et les intermédiaires chimiques via la transformation de la biomasse. Dans ce contexte, l'IFPEN a porté son attention sur la filière BtL (« biomass to liquid ») dédiée à la production de biodiesel et de biokérosène à partir des résidus agricoles et forestiers [6] en faisant appel à un procédé thermique de gazéification [11]. Le gaz de synthèse (ou syngas) ainsi produit est alors converti, après purification, en hydrocarbures liquides grâce au procédé catalytique de Fischer-Tropsch (FT, voir encadré 1). Ainsi 65 % d'hydrocarbures lourds (> C10) sont produits et utilisés en tant que biocarburants de type diesel ou kérosène (figure 4) [12]. La technologie BtL Fischer-Tropsch peut produire une coupe légère d'hydrocarbures (coupe naphta

(50 ppm), capables d'atteindre des « turn-over number » (TON) en adéquation avec les coûts de production imposés par le marché. Bien que certains d'entre eux soient déjà disponibles à l'échelle multi-kg, le prix des catalyseurs de métathèse est sans nul doute l'un des talons d'Achille de cette méthodologie de synthèse. Certes la fluctuation des prix des métaux de transition comme le ruthénium est à prendre en considération, mais le coût des ligands autour du métal est tout aussi primordial. Ainsi des catalyseurs possédant des ligands difficiles d'accès sont à proscrire.

La robustesse des complexes vis-à-vis des impuretés des matières premières, surtout lorsque celles-ci sont d'origine végétale, est également un critère de sélection, car en lien direct avec la productivité du catalyseur. La sélectivité des espèces catalytiques est également à prendre en compte, c'est-à-dire la capacité de l'alkylidène métallique à ne former que le produit de métathèse ciblé, et non les dimères, oligomères, ou bien encore les isomères de position résultant d'une isomérisation de la double liaison (voir figure 5 p. 22).

Faible prix, robustesse et sélectivité des catalyseurs de métathèse sont donc les critères prérequis pour transformer de manière éco-efficente les oléfines issues des matières renouvelables en molécules d'intérêt à l'échelle industrielle. Et telle

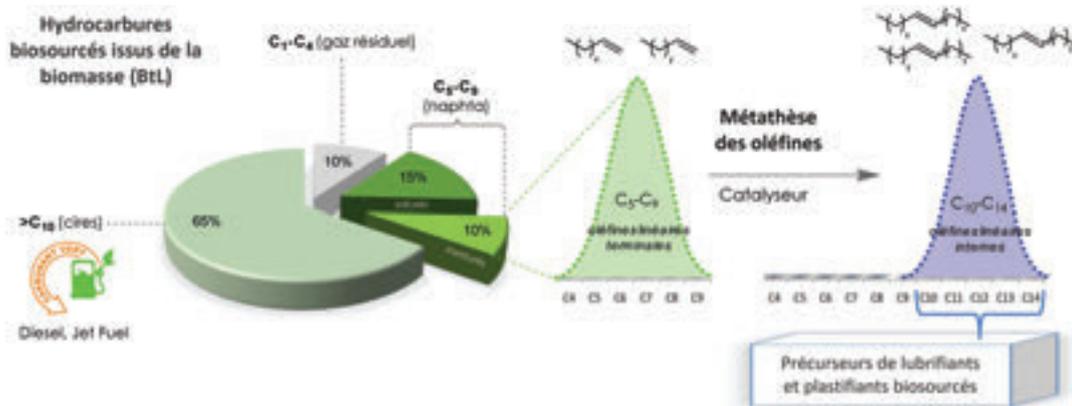


Figure 4 - Valorisation des oléfines légères (d'une coupe naphta) de Fischer-Tropsch de la biomasse par métathèse des oléfines : un enjeu économique.

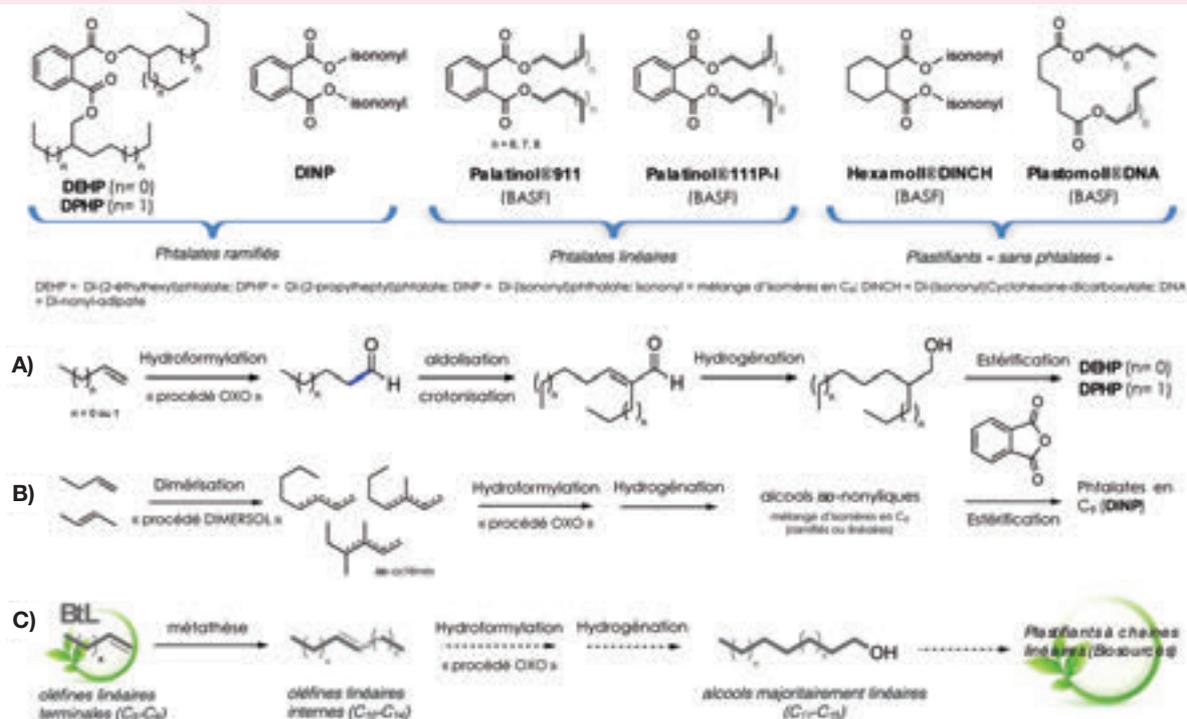
comportant des hydrocarbures saturés et insaturés ayant de cinq à neuf atomes de carbone, notés C5-C9) de plus faible valeur marchande et dont la valorisation offrirait une meilleure rentabilité du procédé global. C'est dans ce contexte que la métathèse des oléfines pourrait s'avérer intéressante en

permettant de convertir les oléfines de cette coupe d'hydrocarbures légers en oléfines linéaires internes de plus hauts poids moléculaires (C10-C14), intermédiaires clés intervenant dans la fabrication de plastifiants (voir encadré 2), de détergents ou encore de lubrifiants. Les co-produits du procédé BtL

Encadré 2

Vers des plastifiants biosourcés

Les phtalates, dont la consommation annuelle mondiale avoisine les trois millions de tonnes, sont des molécules de synthèse indispensables intervenant dans la fabrication d'objets en plastique ou servant d'ingrédients en cosmétique. De par la flexibilité exceptionnelle (souplesse, élasticité, extensibilité) qu'ils confèrent aux plastiques, facilitant ainsi leur mise en forme, ces plastifiants sont devenus incontournables, notamment dans le domaine des PVC. Les phtalates sont donc présents dans la plupart des articles en PVC allant des matériaux de construction aux matériels à usage médical ou bien encore aux emballages alimentaires, articles de puériculture et jouets. Depuis une décennie, ces molécules sont dans le collimateur de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) (voir [29]). La problématique réside dans le fait que les phtalates ne sont pas liés de manière covalente au polymère (ils peuvent donc se dégager des objets et se retrouver en contact avec l'homme) et que certains d'entre eux ont été classifiés comme substances cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR). Parmi eux figurent les phtalates à chaîne latérale ramifiée tels que le DEHP, le DPHP ou le DINP. Le plus utilisé d'entre eux, le DEHP, a été proscrit en cosmétique et dans les objets à contact alimentaire, du fait de sa forte toxicité avérée. Ainsi, des plastifiants « non phtaliques » ont également été mis sur le marché tels que le DINCH ou encore le DNA, diester adipique. Cependant, ces plastifiants de substitution présentent certains désavantages comme d'être trop onéreux, de devoir être introduits en quantité plus importante pour obtenir la flexibilité recherchée, d'être moins généralistes, et donc de ne correspondre qu'à des usages plus spécifiques, d'avoir un effet néfaste sur la stabilité du PVC. Devant l'engouement pour les alcools linéaires à hauts poids moléculaires, la transformation par métathèse (voie C) de la coupe légère FT de la biomasse issue des résidus forestiers constituerait une alternative biosourcée prometteuse pour produire les plastifiants de substitution de demain.



Principaux phtalates utilisés comme plastifiants et leurs procédés de synthèse (A-B). Valorisation des oléfines linéaires terminales issues de la biomasse (BtL) : vers des plastifiants biosourcés (C).

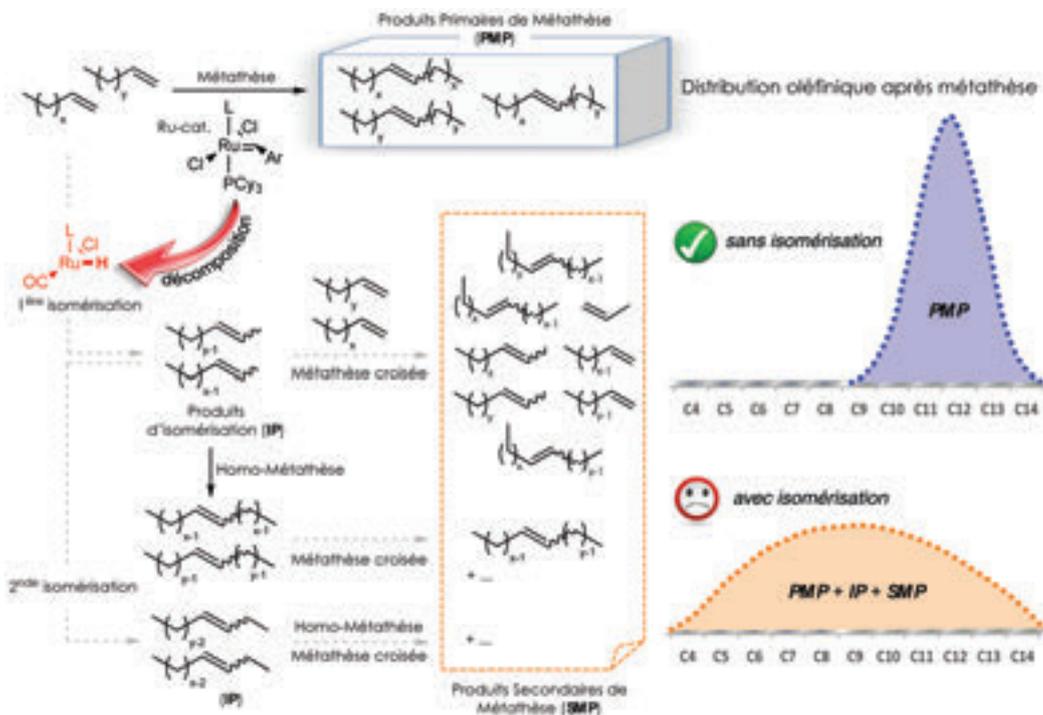


Figure 5 - Décomposition des catalyseurs de ruthénium en hydrures métalliques : le talon d'Achille des alkylidènes de ruthénium.

pourraient être ainsi valorisés en tant qu'intermédiaires biosourcés de base pour la production des bioplastifiants, biodétergents ou biolubrifiants de demain.

Cependant, la métathèse des oléfines terminales, d'apparence si simple, soulève d'importants verrous technologiques lorsque des complexes alkylidènes de ruthénium sont mis en jeu. En premier lieu, ces derniers, par manque de robustesse ou de stabilité, sont fortement propices à générer rapidement des hydrures de ruthénium très actifs en isomérisation, même à l'état de trace [13]. Ainsi, suite à la migration de la double liaison, de nouvelles oléfines internes sont produites dans le milieu réactionnel et réagissent en formant des produits secondaires de métathèse (SMP) non souhaités. Comme schématisé dans la figure 5, si l'on considère un mélange d'oléfines terminales telles que celles de la coupe légère FT décrite précédemment, le procédé de métathèse conduirait *de facto* à une redistribution oléfinique aléatoire. Il en résulterait un mélange inextricable de produits primaires de métathèse (PMP) désirés, de produits d'isomérisation (IP) et de SMP, rendant le procédé inexploitable.

Si le recours à des additifs tels que les dérivés de la benzoquinone a montré une certaine efficacité pour piéger les hydrures de ruthénium présents dans le milieu réactionnel [14], sans pour autant annihiler totalement le phénomène, ils représentent un surcoût non négligeable qui n'est pas en adéquation avec le procédé éco-efficace ciblé. En second lieu, les catalyseurs existants, en plus de leur manque de sélectivité, souffrent également d'un certain manque de réactivité, ce qui se traduit par de fortes charges catalytiques [15]. La viabilité économique du procédé catalytique est alors remise en cause, le coût du catalyseur étant généralement trop élevé par rapport à la faible valeur ajoutée des produits ciblés. Idéalement, la transformation des coupes FT doit s'effectuer à des charges catalytiques inférieures à 50 ppm et donc employer des catalyseurs peu onéreux, sélectifs et des plus robustes, sans recourir à des additifs. C'est dans cet objectif que notre équipe, en collaboration avec l'IFPEN, a travaillé à l'élaboration d'un procédé écoproductible pour transformer les coupes légères

(C4-C8) FT dérivées des résidus forestiers en oléfines internes de plus hauts poids moléculaires (C9-C14) [9].

L'étude a démarré avec le criblage de divers catalyseurs, dont certains disponibles commercialement (figure 1 p. 20), dans une réaction modèle d'homo-métathèse mettant en jeu l'oct-1-ène, sans solvant, avec une charge catalytique de 0,005 mol% (50 ppm, exprimée en mole de Ru par mole d'oct-1-ène). Parmi les complexes étudiés (plus d'une cinquantaine, développés dans le cadre du programme européen EUMET du FP7) [16a], le complexe de ruthénium Ru-7, développé dans les laboratoires de Rennes, a attiré notre attention [16b]. En effet, ce dernier a permis de transformer l'oct-1-ène en tétradéc-7-ène, avec non seulement une conversion de 70 %, mais aussi une très haute sélectivité (98 %) puisque moins de 2 % de produit d'isomérisation ou de produits secondaires de métathèse sont détectés dans le milieu réactionnel. En revanche, les catalyseurs commerciaux usuels (Ru-2b et Ru-3a) affichent des taux de produits non désirés atteignant les 15-20 % (figure 6). Par ailleurs, les coupes FT issues de la biomasse sont essentiellement composées d'hydrocarbures saturés mais contiennent également des impuretés alcooliques à hauteur de quelques %. Il était important de démontrer la robustesse du nouveau catalyseur dans ces conditions. De manière

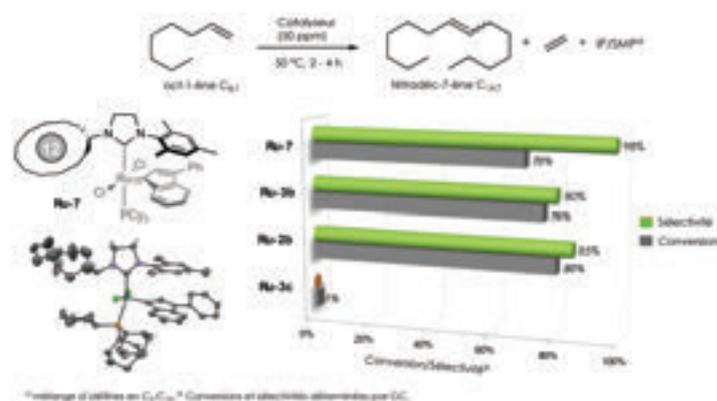


Figure 6 - Homo-métathèse du oct-1-ène (réaction modèle) : criblage des catalyseurs.

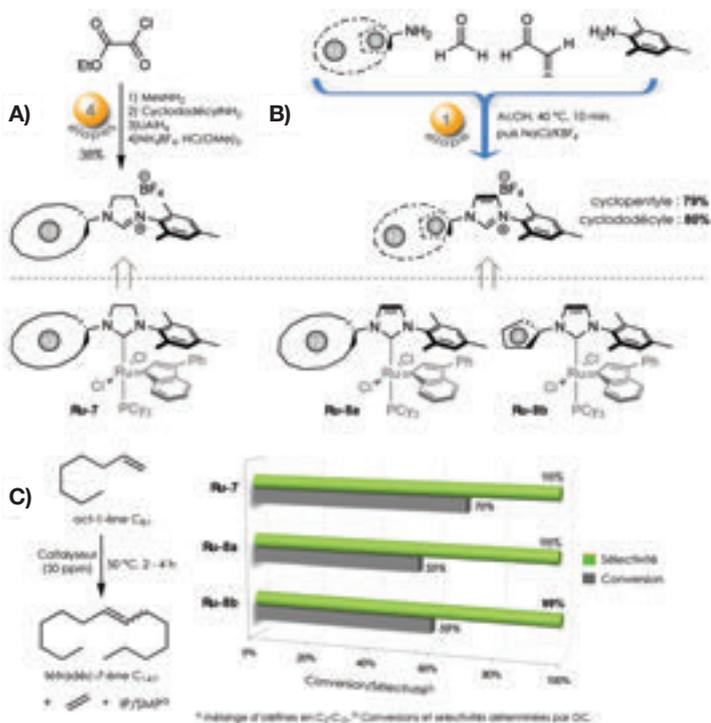


Figure 7 - A) Synthèse multi-étape des sels d'imidazolium dissymétriques, précurseurs de ligands NHC saturés. B) Synthèse multi-composant d'imidazolium dissymétriques (à bas coût de production), précurseurs de ligands NHC insaturés. C) Évaluation en homo-méta-thèse du oct-1-ène des complexes de méta-thèse associés.

remarquable, la sélectivité fut également maintenue en condition diluée (60 % vol. d'octane) et n'a été que très légèrement altérée en présence de 10 % d'un alcool aliphatique (95 % vs. 98 %).

La raison d'une telle différence de sélectivité s'explique par la présence d'un ligand carbénique *N*-hétérocyclique (ou NHC) portant un motif cycloalcane. Cependant, cette modification structurale au niveau du catalyseur occasionne un surcoût, et non des moindres. En effet, apporter de la dissymétrie au niveau des ligands NHC implique une voie de synthèse souvent fastidieuse des sels d'imidazolium précurseurs. Ainsi, quatre étapes sont requises pour synthétiser le sel tétrafluoroborate d'imidazolium portant des substituants cyclododécyle et mésityle au niveau des atomes d'azote de l'azolium, avec un rendement global de seulement 38 % (figure 7A) [16b]. À titre de comparaison, trois étapes de synthèse sont

nécessaires à partir du glyoxal pour obtenir le sel d'imidazolium symétrique (90 % de rendement) précurseur du ligand SIMes utilisé dans bon nombre de complexes commerciaux (figure 1) [17]. Cette différence implique donc un surcoût de production significatif au niveau du complexe Ru-7, qui est *de facto* à proscrire pour le procédé éco-efficace ciblé.

Il a donc fallu revoir notre stratégie de synthèse des NHC dissymétriques et se tourner logiquement vers leurs homologues insaturés, l'accès aux sels d'imidazolium précurseurs étant reconnue pour être plus compétitive. En effet, les NHC insaturés (comme par exemple IMes) sont aisément accessibles en une seule étape par la méthode d'Arduengo, en faisant simplement réagir une aniline avec du paraformaldéhyde et du glyoxal en milieu acide aqueux [18a]. Malheureusement, lorsque deux amines aliphatiques sont mises en jeu, le sel dissymétrique attendu est formé en mélange avec les deux sels symétriques dans des proportions statistiques [18b]. De manière inattendue, en mélangeant cette fois-ci la mésitylamine et la dodécylamine, une excellente sélectivité en faveur du sel d'imidazolium dissymétrique est observée (> 95 %) conduisant à un rendement isolé de 80 % (figure 7B) [19]. Cette réaction multi-composant hautement sélective a été étendue à la synthèse de divers sels dissymétriques (une trentaine), tous isolés avec de très bons rendements, garantissant un accès peu coûteux à de nouveaux précurseurs de ligands NHC insaturés dissymétriques originaux.

Ayant une voie d'accès fortement compétitive par rapport aux NHC symétriques, les complexes Ru-8a et Ru-8b, portant respectivement un fragment cyclododécyle et cyclopentyle, ont été synthétisés puis évalués en homo-méta-thèse du 1-octène (figure 7C). Si la sélectivité de la réaction de méta-thèse est conservée comme attendue, une légère altération de la conversion est également observée (59 % vs. 70 %) ; résultat pas si surprenant puisque les complexes alkylidènes à NHC insaturés sont généralement moins productifs que leurs homologues à NHC saturés. Fort de ce résultat, le nouveau complexe Ru-8b a été sélectionné pour transformer une coupe légère FT en C4-C8 et composée de 37 % en poids d'oléfines, comprenant essentiellement des oléfines linéaires terminales en C6 et C7. Avec une charge catalytique de 50 ppm, le nouveau catalyseur a tenu ses promesses avec une conversion de 70 % et une sélectivité sans précédent de 98 % en produits primaires, mais surtout une distribution oléfinique qui n'évolue pas dans le temps (figure 8). Les oléfines internes

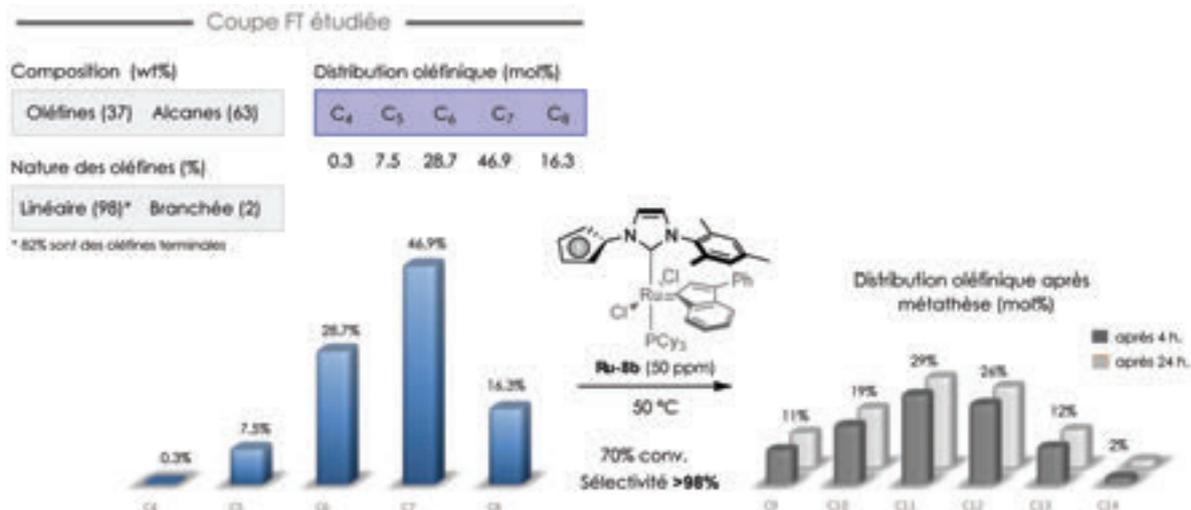


Figure 8 - Méta-thèse sur une coupe légère d'hydrocarbures (C4-C8) issue de la coupe Fischer-Tropsch (FT) des résidus forestiers.

ainsi obtenues, majoritairement en C11 et C12, pourront être transformées, après séparation, en alcools linéaires correspondants *via* le procédé OXO (*encadré 2*) et pourront ainsi servir de matières premières biosourcées pour la production de nouveaux plastifiants.

La promesse de la métathèse des huiles végétales

La seconde transformation de la biomasse d'intérêt impliquant l'outil métathèse concerne les oléfines issues des huiles végétales [7a]. En effet, en comparaison des hydrocarbures insaturés provenant de la pétrochimie (*encadré 1*), les huiles végétales présentent un avantage considérable puisque les oléfines qu'elles contiennent possèdent intrinsèquement la fonction carboxylique qui autorise une plus grande modularité dans la post-fonctionnalisation, et donc l'accès à une multitude de briques moléculaires d'intérêt (alcools, amides, amines...) [7b]. La société Oleon (groupe Avril), soucieuse de valoriser ses huiles végétales, s'est intéressée à transformer par métathèse l'oléate de méthyle (*Z*-**1** non raffiné issu de l'huile de tournesol à haute teneur en oléique (VHOSO) afin de le convertir en octadéc-9-ène (*E/Z*-**2** et octadéc-9-énoate de diméthyle (*E/Z*-**3** (*figure 9*). Ces deux synthons sont aisément valorisables puisqu'ils peuvent servir d'ingrédients de base dans la formation de lubrifiants, de plastifiants, de cires, de fragrances ou encore de monomères pour les matériaux (*figure 3*) [20-21].

Cette réaction d'homo-métathèse impliquant une oléfine interne, si simple soit-elle en apparence, requiert la levée de certains verrous technologiques afin d'être attractive, en adéquation avec les attentes du marché, au regard de la très faible valeur ajoutée des intermédiaires biosourcés ciblés (de l'ordre de quelques euros/kg). Le premier verrou concerne l'efficacité du catalyseur de métathèse, ce dernier devant être actif en deçà de 0,0005 mol% (5 ppm) et capable d'atteindre un TON productif avoisinant les 100 000. En lien avec le premier, le second verrou implique la qualité de la matière première. En effet, l'état de l'art de cette transformation relate quelques exemples où des catalyseurs de métathèse de seconde génération comme Ru-**1**, Ru-**2b** ou Ru-**4** ont permis d'atteindre l'équilibre réactionnel avec seulement 1 ppm en charge catalytique, correspondant à des TON compris entre 250 000 et

440 000 [22a]. Cependant, cette remarquable efficacité fut atteinte avec un oléate de méthyle de très haute pureté (> 99%), et qui plus est, nécessitant une préfiltration sur alumine, une qualité de matière première inadaptée à l'échelle industrielle car trop coûteuse en procédés de purification [22b]. En effet, si nous avons réussi à raffiner l'huile jusqu'à atteindre une pureté de 97 % à l'échelle du kilogramme (en collaboration avec l'ITERG), le procédé, si efficace soit-il, implique une double cristallisation à froid, irréalisable à plus grande échelle.

La transformation de métathèse n'est donc viable économiquement que si elle est réalisée sur un oléate de méthyle non raffiné, d'une pureté avoisinant seulement les 85 %. Le catalyseur de métathèse devra donc s'accommoder des impuretés de la matière première, une mission quasi impossible en raison de la présence de nombreuses molécules dans les huiles végétales susceptibles de l'empoisonner (*figure 10*). La solution clé repose donc sur l'emploi d'un catalyseur des plus robustes, mais surtout sur la mise en place d'un procédé éco-efficace de prétraitement de la matière première non raffinée en amont de la réaction de métathèse, qui permettrait d'éliminer efficacement ces molécules délétères pour le catalyseur. Si quelques procédés de prétraitement des esters gras insaturés ont vu le jour depuis une décennie *via* les principaux acteurs du domaine (Elevance, Croda, Arkema), il n'en reste pas moins qu'ils souffrent soit d'un manque d'efficacité, soit d'un coût trop élevé (car impliquant des additifs onéreux), et/ou entraînent une perte non négligeable de matière première lors de la filtration sur des sorbants [23]. C'est dans ce contexte que notre équipe, en collaboration avec nos partenaires industriels (Oleon, ITERG et Demeta), s'est attelée à mettre au point un procédé catalytique économiquement viable de transformation d'oléate de méthyle non raffiné à 85 % de pureté [10, 24], dans le cadre du projet de recherche CFLOW-OM financé par l'ANR [25].

Afin de déterminer le prétraitement adéquat, il nous a semblé crucial d'identifier les composés présents dans la matière première non raffinée (ici l'huile de tournesol) susceptibles d'empoisonner le catalyseur organométallique. Ces molécules peuvent être classées en trois grandes familles (*figure 10*) : celles qui sont naturellement présentes dans l'huile végétale (la lécithine de tournesol, l'acétate de tocophérol et les stérols),

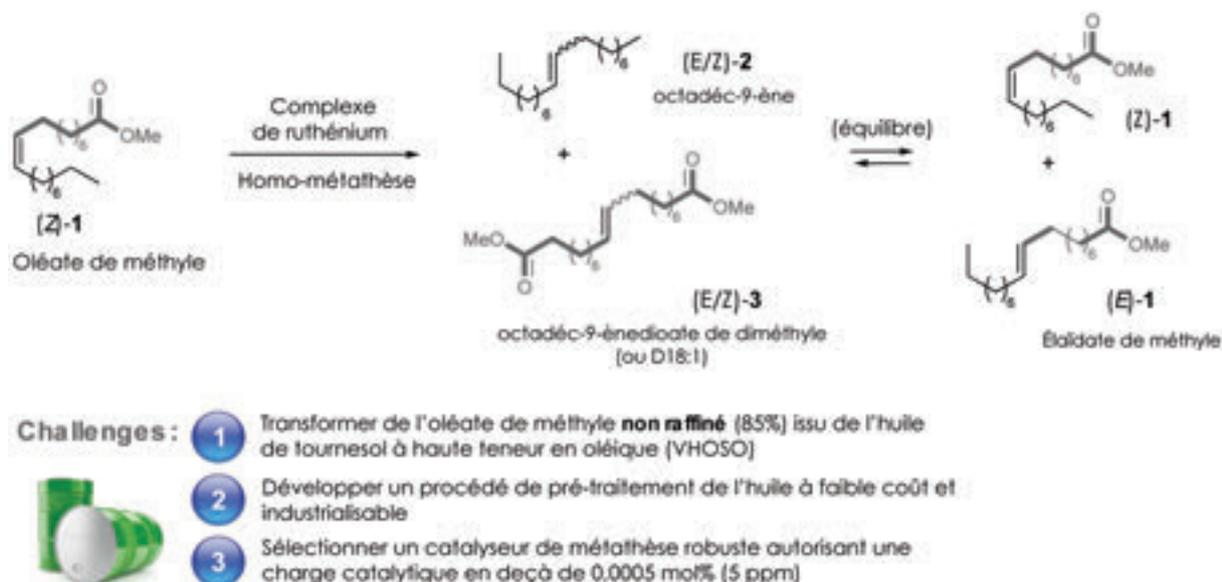


Figure 9 - Homo-métathèse d'esters oléiques non raffinés (oléate de méthyle) pour la production d'intermédiaires biosourcés : un défi industriel.

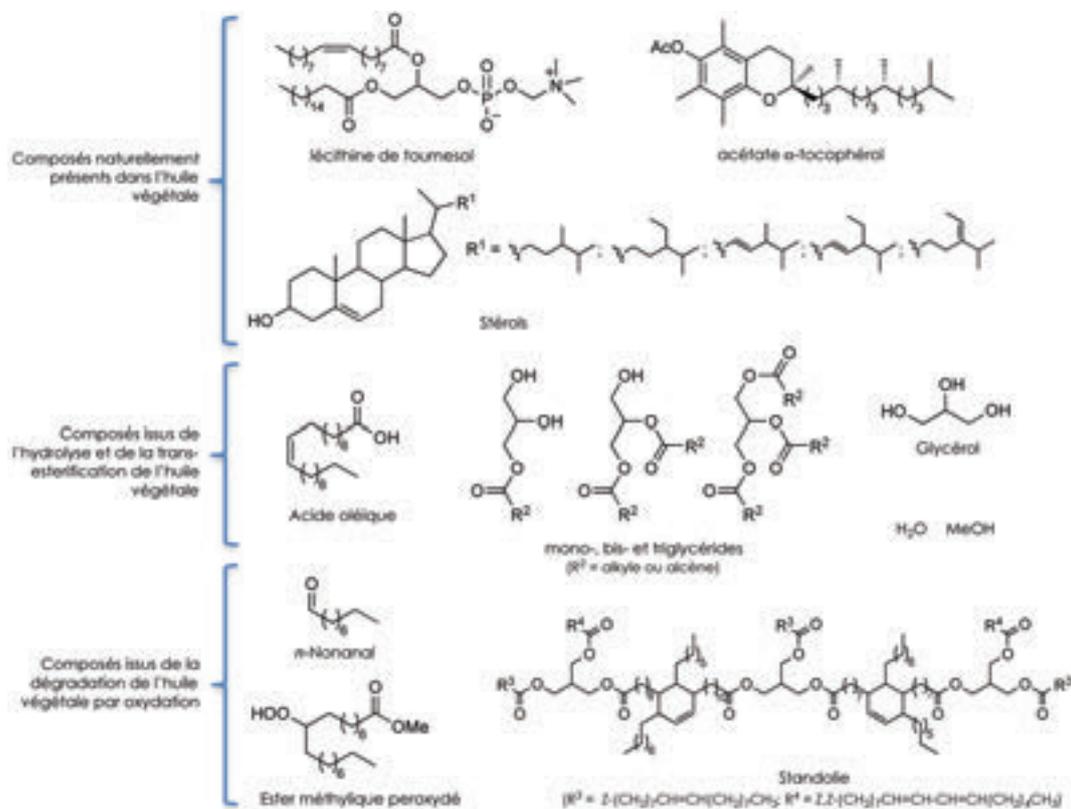


Figure 10 - Composés fréquemment présents dans les esters gras insaturés susceptibles d'empoisonner le catalyseur de métathèse.

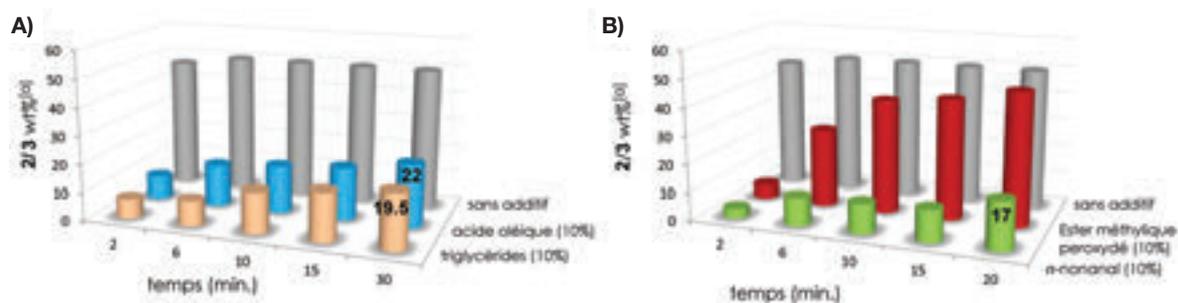
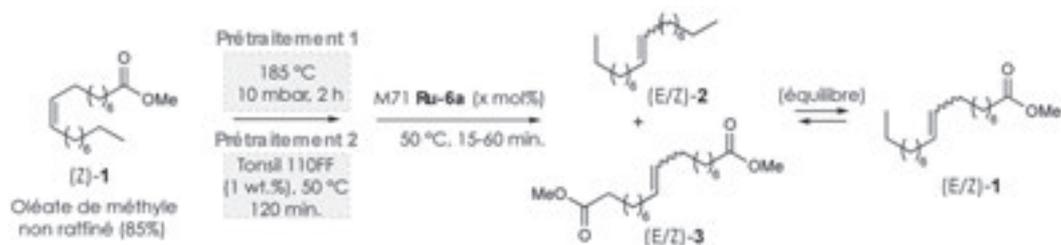


Figure 11 - Les molécules tueuses de catalyseur lors de l'homo-métathèse de l'oléate de méthyle (Z)-1 : (A) issues de l'hydrolyse des huiles et (B) issues de l'oxydation des huiles.

les molécules résultant de l'hydrolyse et de la transestérification de l'huile (l'acide oléique, les glycérides, le glycérol, le méthanol et l'eau), et enfin les résidus issus de l'oxydation de l'huile (les standolies, le *n*-nonanal et l'ester méthylique peroxydé). Comme indiqué dans la figure 11, seuls les glycérides, l'acide oléique, le nonanal et l'ester méthylique peroxydé (ajouté à hauteur de 10 % massique) ont eu un effet néfaste sur la réaction d'homo-métathèse de l'oléate de méthyle raffinée catalysée par le complexe M71 **Ru-6a** (500 ppm) [26]. Sans additif et à cette charge catalytique, l'équilibre de la réaction est atteint en seulement cinq minutes. En présence de ces molécules, la transformation est soit fortement ralentie, soit l'équilibre n'est jamais atteint, attestant de la décomposition prématurée du catalyseur.

Ayant ces informations en main, nous avons porté notre attention sur l'oléate de méthyle non raffiné à 85 % de pureté et tenté d'identifier le prétraitement idéal qui permettrait d'inhiber l'effet néfaste de ces molécules sur les catalyseurs. Notre choix s'est rapidement focalisé sur les terres de décoloration (ou de blanchiment), ces dernières étant fréquemment employées dans le raffinage des huiles végétales afin

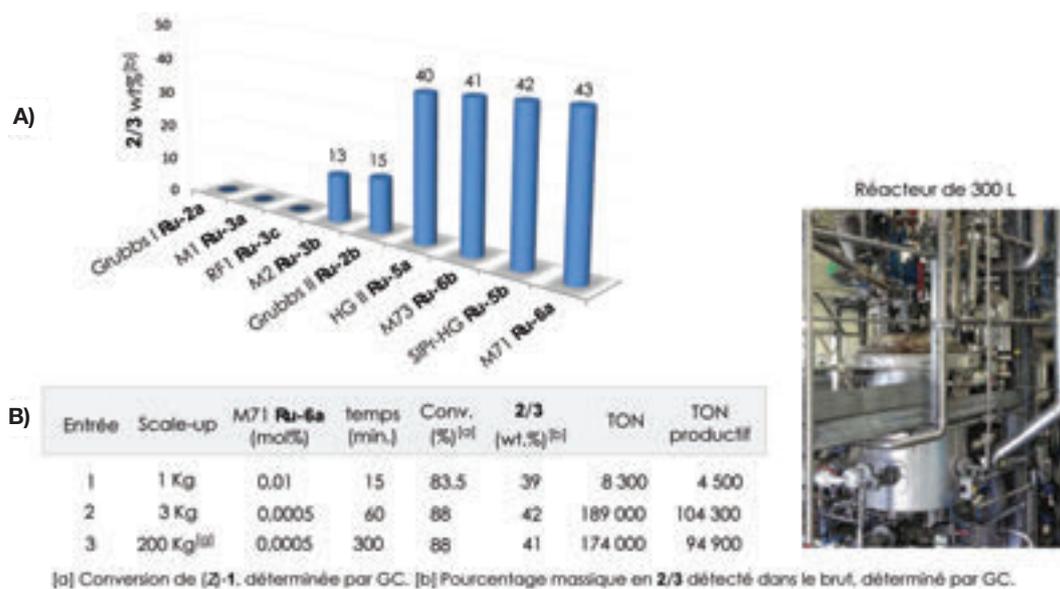
d'éliminer les pigments (chlorophylle, carotène) et d'autres impuretés comme les traces de métaux ou les produits d'oxydation [27]. Dès le premier essai, nous avons constaté l'effet bénéfique de la Tonsil® 110FF, commercialisée par Clariant, ajoutée à hauteur de 10 % massique. En effet, l'équilibre réactionnel a été atteint avec une charge catalytique de 0,02 mol% (200 ppm), alors que trois fois plus de catalyseur était requis en absence de traitement (figure 12). Si l'usage de la terre est combiné avec un prétraitement thermique, un procédé bien connu pour réduire drastiquement les peroxydes naturellement présents dans les esters gras, l'équilibre est atteint au bout d'une heure de réaction avec seulement 0,0005 mol% (5 ppm) de complexe M71 **Ru-6a**. Cependant, le caractère abrasif de la Tonsil®, qui est essentiellement composée de silice [27c], représente un risque important de détérioration des réacteurs en inox. En allongeant significativement la durée de contact entre la terre et l'oléate de méthyle non raffiné (de 15 à 120 min) avant l'ajout du catalyseur de métathèse, nous avons pu réduire la quantité à 1 % massique, sans aucune perte d'activité. Dans ces conditions optimales, les limites du procédé catalytique ont été atteintes avec une charge catalytique de



Entrée	Pré-traitement 1	Pré-traitement 2	M71 Ru-6a (mol%)	temps (min.)	Conv. (%) ^[a]	2/3 (wt.%) ^[b]	TON	TON productif
1	non	non	0,06	15	90	43	1 570	850
2	oui	oui	0,0005	60	90	43	172 500	94 700
3	oui	oui	0,0001	60	65	27	744 000	359 000

[a] Conversion de (Z)-1, déterminé par GC. [b] Pourcentage massique en 2/3 détecté dans le brut, déterminé par GC.

Figure 12 - Optimisation du prétraitement : chauffage et Tonsil® 110FF.



[a] Conversion de (Z)-1, déterminée par GC. [b] Pourcentage massique en 2/3 détecté dans le brut, déterminé par GC.

Figure 13 - Criblage des catalyseurs commerciaux dans les conditions optimisées (A) et montée en échelle du procédé catalytique (B).

0,0001 mol% (1 ppm), ce qui représente un TON maximal sans précédent de 744 000 et un TON productif avoisinant les 360 000, et ce, malgré l'emploi d'une matière première non raffinée.

Un pilote en cours

Après optimisation du prétraitement de la matière première, un criblage de divers catalyseurs commerciaux a été réalisé montrant de manière indéniable des différences importantes au niveau des profils de réactivité (figure 13A). Ainsi, les complexes de ruthénium de première et de seconde génération de type benzylidène ou indénylidène (**Ru-2a**, **Ru-2b**, **Ru-3a**, **Ru-3b**, **Ru-3c**) se sont avérés inefficaces, très certainement dû à une dégradation trop rapide dans le milieu réactionnel. Les complexes sans ligand phosphine de type Hoveyda ont montré quant à eux une bien meilleure robustesse, notamment les complexes possédant un ligand NHC SIPr encombré stériquement (**Ru-5b** et **Ru-6a**). Ce dernier a été sélectionné pour la montée en échelle du procédé catalytique, réalisée à l'ITERG puis par le groupe Oleon. Le premier test a été réalisé sur 1 kg de matière première en mettant en jeu 0,01 mol% de complexe M71 **Ru-6a**. Dans ces conditions, l'équilibre réactionnel a été atteint au bout de quinze minutes. À l'échelle de 3 kg et

avec une charge catalytique de 0,0005 mol%, 88 % d'oléate de méthyle ont été convertis après une heure de réaction, attestant un comportement catalytique sensiblement identique à ceux observés au laboratoire. Fort de ces résultats, deux essais pilotes ont été réalisés sur un réacteur de 300 L (figure 13B). Ainsi deux lots de 200 kg de matière première non raffinée ont été transformés avec succès, avec un taux de conversion de 88 % à l'équilibre (TON de 174 000) et une excellente productivité (TON productif de 95 000), démontrant la simplicité et la robustesse du prétraitement et du procédé catalytique mis en œuvre. Un pilote est actuellement à l'étude, avec notamment la séparation des produits de métathèse.

Vers la synthèse de fragrances et phéromones...

La métathèse d'oléfines fait désormais partie intégrante de la panoplie des outils de synthèse en chimie fine. Elle est même devenue, en un temps relativement court, une étape clé dans de nombreuses synthèses de molécules complexes, tant les atouts qu'elle offre sont considérables (simplification des voies de synthèse, faible empreinte carbone, forte tolérance aux fonctions organiques...). Ainsi, les avantages de cette grande réaction de la catalyse lui confèrent une forte attractivité dans le domaine de la valorisation de la biomasse pour

convertir des matières premières renouvelables en molécules d'intérêt et contribuer à établir une alternative aux dérivés pétrochimiques. Cependant, en raison de la très faible valeur ajoutée des produits ciblés, son exploitation à l'échelle industrielle nécessite encore la levée de certains verrous afin de rendre le procédé hautement compétitif. Relever ce défi implique de concevoir non seulement des catalyseurs plus robustes, plus sélectifs, et surtout moins coûteux, mais également de développer des procédés ingénieurs permettant de réduire drastiquement la charge catalytique. Nous avons tenté de répondre à ces enjeux au travers de deux exemples de transformation d'oléfines biosourcées.

Au niveau des hydrocarbures insaturés provenant de la coupe Fischer-Tropsch par exemple des résidus forestiers, grâce à la conception de catalyseurs au ruthénium innovants à base de ligands NHC insaturés dissymétriques aisément accessibles, il a été possible de transformer efficacement les oléfines légères terminales linéaires en oléfines internes linéaires à plus hauts poids moléculaires, précurseurs d'intérêt pour les plastifiants. L'originalité du procédé catalytique réside dans le fait que non seulement le catalyseur est peu onéreux et productif à de très faibles charges (0,005 mol%), mais surtout parce qu'il ne nécessite pas l'emploi d'additifs coûteux et toxiques pour limiter la formation de produits secondaires, contribuant ainsi à l'intérêt du procédé.

En ce qui concerne les esters gras insaturés provenant des huiles végétales, la mise au point d'un prétraitement à base de terres de décoloration associé à l'emploi d'un catalyseur robuste nous a permis de convertir efficacement de l'oléate de méthyle non raffiné (à 85 % de pureté) en diester et hydrocarbure insaturés correspondants, précurseurs respectifs de polymères et de lubrifiants de haute technicité. Des productivités sans précédent ont pu ainsi être atteintes (TON productif jusqu'à 360 000), et ce malgré la présence d'impuretés susceptibles d'empoisonner le catalyseur de métathèse. Réalisé avec succès à l'échelle pilote de 200 kg, ce procédé catalytique éco-compatible robuste ouvre des perspectives prometteuses quant à la production industrielle de diesters et d'hydrocarbures insaturés.

Ces deux procédés catalytiques pourront être prochainement mis en avant dans la synthèse de diverses molécules d'intérêt, et notamment de phéromones, de fragrances ou bien encore de paraffines.

Notes et références

* EPIC : établissement public à caractère industriel et commercial en France.

[1] a) *Handbook of Metathesis*, 2nd ed., R.H. Grubbs, A.G. Wenzel, D.J. O'Leary, E. Khosravi (eds), Wiley-VCH, 2015 ; b) *Olefin Metathesis: Theory and Practice*, K. Grela (ed.), Wiley-VCH, 2014 ; c) voir aussi : Fürstner A., Ring closing metathesis, *L'Act. Chim.*, 2003, 4-5, p. 57 ; Astruc D., La métathèse : de Chauvin à la chimie verte, *L'Act. Chim.*, 2004, 273, p. 3 ; Cossy J., La métathèse d'oléfines : une révolution en synthèse de composés complexes au XX^e siècle, *L'Act. Chim.*, 2011, 348-349, p. 70.
[2] Mol J., Industrial applications of olefin metathesis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, 213, p. 39.
[3] Marko I.E., Évolutions récentes de la chimie organique, *L'Act. Chim.*, 2015, 393-394, p. 16.
[4] Pour une revue récente traitant de la métathèse des oléfines à l'échelle industrielle : Higan C.S., Lummiss J.A.M., Fogg D.E., Olefin metathesis at the dawn of implementation in pharmaceutical and specialty-chemicals manufacturing, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, p. 3552 ; pour un éditorial récent sur la métathèse : Fogg D.E., Introduction to the virtual issue on olefin metathesis: fundamentals and frontiers, *Organometallics*, 2017, 36, p. 1881.
[5] 179 millions de tonnes/an d'huiles ont été produites en 2015/2016 : Spekrijse J., Sanders J.P.M., Bitter J.H., Scott E.L., The future of ethenolysis in biobased chemistry, *ChemSusChem*, 2017, 10, p. 470.
[6] Soimakallio S., Toward a more comprehensive greenhouse gas emissions assessment of biofuels: the case of forest-based Fischer-Tropsch diesel production in Finland, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48, p. 3031 ; Fedou S., Caprani E., Douzich D., Boucher S., Conversion of syngas to diesel, *PTQ*, 2008, Q2, p. 1.

[7] a) Chikkali S., Mecking S., Refining of plant oils to chemicals by olefin metathesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, p. 5802 ; b) Rybak A., Fokou P.A., Meier M.A.R., Metathesis as a versatile tool in oleochemistry, *Eur. J. Lip. Sci. Technol.*, 2008, 110, p. 797 ; c) Elevance possède une unité de production de 180 000 t de dérivés de métathèse issues des huiles végétales à Gresik en Indonésie.
[8] Schmid T., Dumas A., Colombel-Rouen S., Crévisy C., Baslé O., Mauduit M., From environmentally friendly reusable ionic-tagged Ru-based complexes to industrially relevant homogeneous catalysts: toward a sustainable olefin metathesis, *Synlett*, 2017, 28, p. 773.
[9] Rouen M., Queval P., Borré E., Falivene L., Poater A., Berthod M., Hugues F., Cavallo L., Baslé O., Olivier-Bourbigou H., Mauduit M., Selective metathesis of α -olefins from bio-sourced Fischer-Tropsch feeds, *ACS Catal.*, 2016, 6, p. 7970.
[10] Allard J., Curbet I., Chollet G., Tripoteau F., Sambou S., Cajo F., Raoul Y., Crévisy C., Baslé O., Mauduit M., Bleaching earths as powerful additives for Ru-catalyzed self-metathesis of non-refined methyl oleate at pilot scale, *Chem. Eur. J.*, 2017, 23, p. 12729.
[11] a) Hugues F., The Fischer-Tropsch process, *Oil & Gas Science and Technology*, 2009, 64, p. 3 ; b) Torres Galvis H.M., de Jong K.P., Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: a review, *ACS Catal.*, 2013, 3, p. 2130 ; c) de Klerk A., Fischer-Tropsch refining: technology selection to match molecules, *Green. Chem.*, 2008, 10, p. 1249.
[12] La technologie Gasel[®], développée en collaboration entre ENI, IFPEN et Axens, commercialisée par Axens, relève le défi de fournir une quantité croissante de carburants de plus en plus « propres » et de trouver des sources de combustible qui ne soient pas dépendantes du pétrole, au travers de la conversion de gaz de synthèse de diverses origines (dont la biomasse) en paraffines, qui sont ensuite hydrocraquées pour produire des carburants liquides de très bonne qualité et exemptes d'impuretés. Pour plus d'information, voir : Biocarburants de deuxième génération : une nouvelle étape est franchie, *Panorama 2015*, https://www.connaissancesenergies.org/sites/default/files/pdf-pt-ue/ifpen_biocarburant2emegeneration.pdf
[13] Trnka T.M., Morgan J.P., Sanford M.S., Wilhem T.E., Scholl M., Choi T.-L., Ding S., Day M.W., Grubbs R.H., Synthesis and activity of ruthenium alkylidene complexes coordinated with phosphine and N-heterocyclic carbene ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, p. 2546.
[14] Hong S.H., Sanders D.P., Lee C.W., Grubbs R.H., Prevention of undesirable isomerization during olefin metathesis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, p. 17160 ; Czaban J., Schertzer B.M., Grela K., Low catalyst loadings in self-metathesis of 1-dodecene, *Adv. Synth. Catal.*, 2013, 355, p. 1997.
[15] Jordaán M., van Helden P., van Sittert C., Vosloo H.C.M., Experimental and DFT investigation of the 1-oxene metathesis reaction mechanism with the Grubbs 1 precatalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 254, p. 145 ; Jordaán M., Vosloo H.C.M., Ruthenium catalyst with a chelating pyridinyl-alcoholato ligand for application in linear alkene metathesis, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, 349, p. 184.
[16] a) Le consortium EUMET regroupait neuf partenaires académiques et industriels européens sur la thématique de la métathèse des oléfines et a notamment contribué au développement de l'antiviral de l'hépatite C siméprévir par Janssen Pharmaceutica (http://cordis.europa.eu/project/rcn/90238_en.html) ; b) Rouen M., Borré E., Falivene L., Toupet L., Berthod M., Cavallo L., Olivier-Bourbigou H., Mauduit M., Cycloalkyl-based unsymmetrical unsaturated (U₂)-NHC ligands: flexibility and dissymmetry in ruthenium-based olefin metathesis, *Dalton Trans.*, 2014, 43, p. 7044.
[17] Saba S., Brescia A., Kaloustian M.K., One-pot synthesis of cyclic amidinium tetrafluoroborates and hexafluorophosphates: the simplest models of N⁵,N¹⁰methenyltetrahydrofolate coenzyme, *Tetrahedron Lett.*, 1991, 32, p. 5031.
[18] a) Arduengo III A.J., Harlow R.L., Kline M., A stable crystalline carbene, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, p. 361 ; b) de Souza R.F., Rech V., Dupont J., Alternative synthesis of a dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid mixture and its use in poly(acrylonitrile-butadiene) hydrogenation, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, 344, p. 153.
[19] Queval P., Jahier C., Rouen M., Legeay J.-C., Artur I., Toupet L., Crévisy C., Cavallo L., Baslé O., Mauduit M., Multicomponent synthesis of unsymmetrical unsaturated N-heterocyclic carbene precursors and their related transition-metal complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, p. 14103.
[20] Choo Y.-M., Ooi K.-E., Ooi I.-H., Tan D.D.H., Synthesis of a palm-based star-shaped hydrocarbon via oleate metathesis, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1996, 73, p. 333.
[21] Meir M.A.R., Metzger J.O., Schubert U.S., Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, p. 1788.
[22] a) Dinger M.B., Mol J.C., High turnover numbers with ruthenium-based metathesis catalysts, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, 344, p. 671 ; b) L'oléate de méthyle ultra pur (> 99 %) est disponible chez Aldrich (62 €/5 g).
[23] Uptain K.D., Tanger C., Kaido H., Thermal methods for treating a metathesis feedstock, *PCT Int. Appl.*, WO 2009/020665 ; voir aussi [7a].
[24] L'oléate de méthyle à 85 % est commercialisé par Oleon sous le nom Radia 7072. Cette matière première est constituée également des esters méthyliques saturés et poly-insaturés suivants : C16:0 (3,4 wt.%), C16:1 (0,1 wt.%), C18:0 (1,8 wt.%), C18:2 (3,1 wt.%), C18:3 (1,8 wt.%), C20:0 (0,2 wt.%), C22:0 (0,3 wt.%), C22:1 (0,7 wt.%).

[25] Le projet CFLOW-OM financé par l'ANR (Chimie durable – Industries – Innovation) regroupait huit partenaires académiques et industriels français (www.agence-nationale-recherche.fr/Projet-ANR-12-CDII-0002).

[26] Le complexe M71-SIPr est commercialisé par Umicore (www.umicore.com) ; Clavier H., Caijo F., Borré E., Rix D., Boeda F., Nolan S.P., Mauduit M., Towards long-lifetime metathesis catalysts by tuning the *N*-heterocycle carbene (NHC) ligand of trifluoroacetamide-activated boomerang Ru-complexes, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 25, p. 4254.

[27] a) Hales R., Salt of the earth, *Oils & Fats Int.*, **2017**, 33, p. 3 ; b) Les Tonsil® sont disponibles chez Clariant ; c) Composition de la Tonsil® Supreme 110FF : SiO₂ (75,5 %), Al₂O₃ (12 %), Fe₂O₃ (2,4 %), CaO (0,4 %), MgO (1,4 %), Na₂O (0,3 %), K₂O (1 %).

[28] Pour une revue sur le procédé SHOP : Keim W., Oligomerization of ethylene to α -olefins: discovery and development of the shell higher olefin process (SHOP), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 12492.

[29] Monneret C., Jacquesy R.A., Les perturbateurs endocriniens : ce que l'on sait, *L'Act. Chim.*, **2017**, 421, p. 6.

Hélène OLIVIER-BOURBIGOU, chef de Département Catalyse moléculaire à l'IFPEN, Direction Catalyse et Séparation, Solaize.

Yann RAOUL, chef de service R & D en charge des projets collaboratifs chez Oleon SAS, Venette.

Patrick PIOT, directeur général de Demeta SAS, Rennes.

Christophe CRÉVISY, maître de conférences, **Olivier BASLÉ**, chargé de recherche au CNRS, et **Marc MAUDUIT***, directeur de recherche au CNRS, à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, équipe Organométalliques : matériaux & catalyse, Université de Rennes, ENSCR, CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, F-35000 Rennes.

* marc.mauduit@ensc-rennes.fr

Depuis 1857, la SCF fédère et anime le réseau des chimistes français



Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

De multiples actions	à son actif
<i>du régional à l'international...</i>	
<ul style="list-style-type: none">• Animation et consultance scientifiques• Réseau des jeunes chimistes	<ul style="list-style-type: none">• Sa revue généraliste mensuelle <i>L'Actualité Chimique</i>
	
<ul style="list-style-type: none">• Réseaux européens	<p>l'actualité chimique En 2017 : 338 auteurs 187 articles sur 736 pages</p> <p>www.lactualitechimique.org</p>
 	
<ul style="list-style-type: none">• Prix et distinctions	<ul style="list-style-type: none">• La collection de livres « Chimie et... » (co-édition)• Son site Internet et sa lettre d'info

www.societechimiquedefrance.fr



Des gels autoréparants et photosensibles qui s'adaptent à leur milieu

Résumé Cet article illustre comment la synergie entre la chimie supramoléculaire et la photochimie ouvre de nouvelles perspectives dans les applications des matériaux en les rendant fonctionnels et adaptatifs. L'auto-assemblage de briques organiques à l'aide d'ions métalliques permet de générer des métallopolyères possédant des caractéristiques et propriétés uniques. En utilisant cette stratégie simple, il est possible de générer des matériaux souples et autoréparants qui peuvent répondre de façon réversible à une excitation provoquée telle que la lumière.

Mots-clés **Métallopolyères, matériaux multifonctionnels souples, auto-assemblage, complexes de coordination, chimie supramoléculaire.**

Abstract **Self-repairing and photosensitive gels that adapt to their environment**

This paper illustrates how the synergy between supramolecular chemistry and photochemistry opens up new perspectives in the applications of functional and adaptive materials. The self-assembly of organic monomers and metal ions enables preparation of metallopolyers with unique characteristics and properties. By using this simple strategy, it is possible to generate self-repairing soft materials that can respond reversibly to an external stimulus such as light.

Keywords **Metallopolyers, functional soft materials, self-assembly, coordination compounds, supramolecular chemistry.**

Un matériau dit intelligent possède une ou plusieurs propriétés qui peuvent être modifiées de façon contrôlée en réponse à des excitations naturelles ou provoquées (c'est-à-dire des stimuli externes) telles qu'un signal électrique ou lumineux, une variation de température, un champ magnétique, etc. Ces modifications peuvent être spontanées ou graduelles mais sont surtout réversibles. Ces nouveaux matériaux sont à même d'apporter une grande variété d'applications dans de nombreux domaines allant de l'efficacité énergétique à l'électronique organique ou à la biomédecine.

Les matériaux intelligents sont conçus de manière à répondre à des exigences spécifiques grâce à des propriétés sur mesure. Historiquement dominés par des matériaux inorganiques, les matériaux intelligents dérivant d'une approche moléculaire « bottom-up » font récemment l'objet d'une attention toute particulière [1-2]. La grande versatilité des molécules organiques associée aux progrès réalisés pour les synthétiser ces dernières décennies explique ce regain d'intérêt. Ainsi ils donnent leurs lettres de noblesse aux chimistes qui peuvent imaginer et concevoir les molécules qui, par assemblage moléculaire, seront les composants actifs de ces matériaux. Il s'agit d'une approche « bio-inspirée » puisque la conception du matériau – de la brique moléculaire à un assemblage contrôlé – est dans son enchaînement similaire à celui de la nature – de la molécule à l'organisme.

Au cours des dernières décennies, l'élaboration par auto-assemblage dans ce domaine est devenue très importante. La conception intelligente des différents composants conduisant à leur auto-assemblage par des interactions faibles est un moyen prometteur et certainement le plus simple pour former un matériau intelligent, ces interactions faibles inter-composants étant à l'origine de l'autoréparation [3-6]. Différents types d'interactions non covalentes peuvent être utilisés pour aboutir à l'édifice supramoléculaire, les plus utilisés étant la liaison hydrogène, la liaison de coordination, l'interaction ionique ou l'interaction de type π - π entre des cycles aromatiques (voir *tableau*). Parmi celles-ci, la force de liaison métal-ligand (ou liaison de coordination) est considérée comme

Tableau - Forces des différents types d'interactions intra- et intermoléculaires. La liaison de coordination se positionne au milieu, entre faible interaction non covalente et liaison covalente.

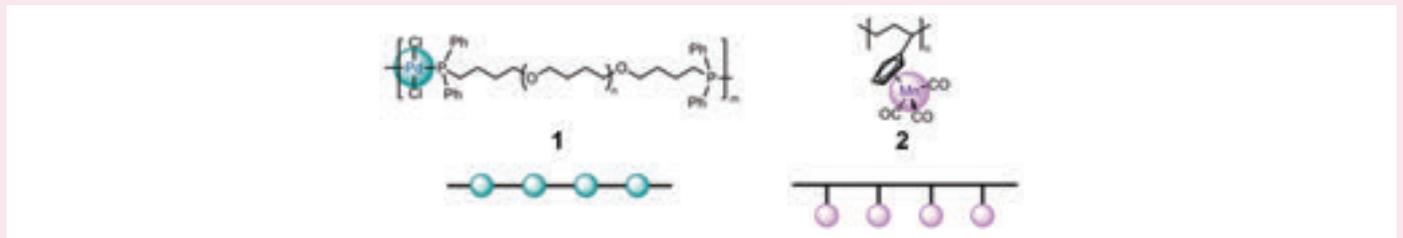
Type de liaison	Force de la liaison (en kJ/mol)
van der Waals	1-5
Donneur-accepteur	7-20
Liaison hydrogène	10-20
Interaction ionique	12-20
Liaison de coordination	40-120
Liaison covalente	150-1 000

intermédiaire (40 à 120 kJ/mole) entre une liaison non covalente et une liaison covalente faible ; elle offre de nombreuses spécificités permettant de générer des systèmes polymères, dits métallopolyères, aux propriétés intéressantes (*encadré 1*) [7-8]. Ici, la présence des atomes métalliques dans la structure du métallopolyère joue un double rôle qui peut être à la fois structural (les centres métalliques sont des nœuds de coordination qui permettent la polymérisation), mais aussi fonctionnel en introduisant une large variété de fonctions physico-chimiques selon la nature de l'ion métallique, de son degré d'oxydation et de sa sphère de coordination. Ainsi, la variété structurale des ligands combinée au large panorama de centres métalliques utilisables (métaux de transition, métaux du groupe principal, lanthanides) contribue au succès de ces systèmes pour fabriquer et étudier des matériaux pour les technologies futures.

Depuis la fin des années 1990, de nombreuses barrières en synthèse et caractérisation ont été surmontées, permettant aux métallopolyères d'être identifiés comme des structures prometteuses pour développer des matériaux fonctionnels souples [9]. La motivation initiale pour incorporer des entités métal-ligand dans une chaîne polymère est de pouvoir combiner les caractéristiques traditionnelles des polymères organiques souples (propriétés mécaniques, mise en forme simple, etc.) à celles apportées par les métaux (propriétés

La diversité des métallopolymères

Le terme métallopolymère désigne tout polymère contenant des atomes métalliques dans le monomère de répétition, qu'il soit dans la chaîne polymère (exemple 1) ou sur une chaîne latérale (exemple 2). L'architecture du ligand qui lie le centre métallique dans la structure macromoléculaire est d'une importance primordiale pour les propriétés du métallopolymère.



Chronologiquement, les premiers exemples de métallopolymères étaient construits avec des liaisons de coordination covalentes et irréversibles (exemple 3). L'apport de la chimie supramoléculaire dans ce domaine a créé de nombreuses possibilités de structures contenant des interactions réversibles. Ainsi le domaine des métallopolymères a bénéficié de l'utilisation des liaisons de coordination non covalentes, permettant de générer des polymères métallo-supramoléculaires dynamiques, avec une très grande diversité structurale : polymères linéaires, cycliques, réseaux tridimensionnels, etc. Ces matériaux sont très simples à synthétiser : la simple addition d'un sel métallique, capable de s'engager dans deux ou plusieurs liaisons de coordination, à une brique moléculaire ayant un ligand placé à chaque bout de la brique (ligand multitopique) aboutira à la formation d'un métallopolymère. L'exemple 4 montre la formation d'un métallopolymère linéaire à partir d'un ligand ditopique. Contrairement aux polymères classiques, l'apport d'interactions faibles confère au métallopolymère non seulement les caractéristiques habituelles d'un polymère, mais également des propriétés dynamiques permettant des fonctionnalités telles qu'une réponse forte à un stimulus, une adaptation à son environnement ou encore une capacité d'autoréparation.

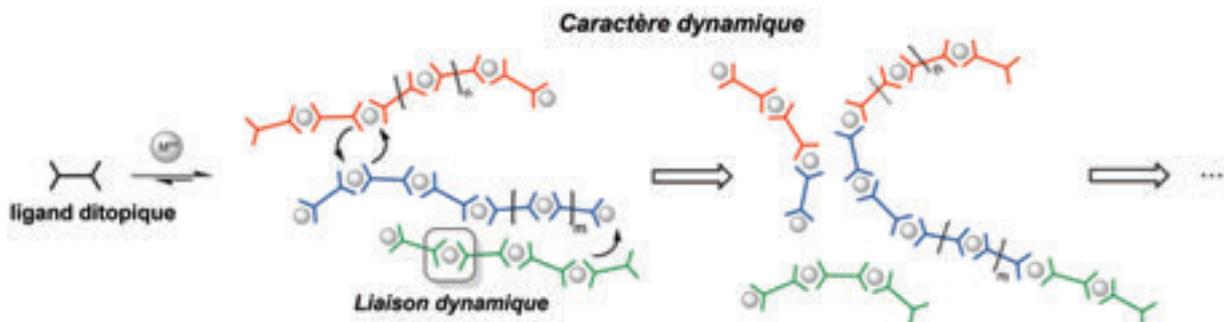
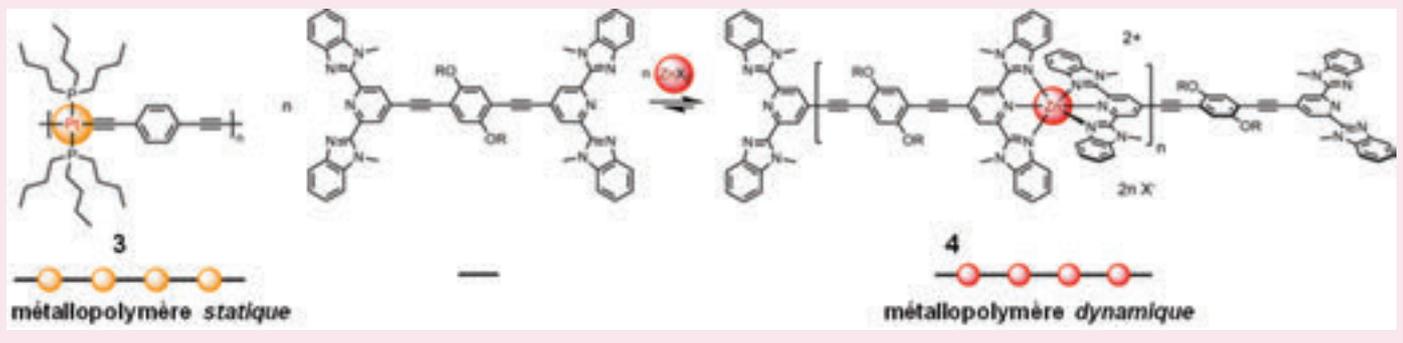


Figure 1 - Représentation schématique d'un métallopolymère issu de la combinaison d'un ligand ditopique et d'un ion métallique. En fonction du ligand et du métal, le matériau présentera des propriétés dynamiques et potentiellement autocicatrisantes.

magnétiques, optiques, électroniques, catalytiques, etc.). Il est important de noter que, concrètement, les liaisons de coordination dans ces systèmes peuvent varier d'une liaison irréversible (et donc statique) à des interactions faibles (et donc labiles) permettant une liaison réversible et dynamique. Dans ce dernier cas, nous parlerons de polymères métallo-supramoléculaires. Les systèmes obtenus par des interactions faibles sont donc en constant équilibre entre eux, résultat de ruptures et formations continues des chaînes polymères (figure 1). En jouant sur les paramètres thermodynamiques et cinétiques de ces systèmes, des propriétés très intéressantes peuvent être obtenues, comme par exemple des propriétés autocicatrisantes ; autrement dit, les polymères « guérissent » en reformant le réseau macromoléculaire [10]. Ces réarrangements

moléculaires pourront amener des propriétés autoréparantes observables à l'échelle macroscopique dans le matériau fini. Ces propriétés seront aisément observables dans des matériaux souples ou des gels [11].

Objectif : générer des matériaux dynamiques multifonctionnels

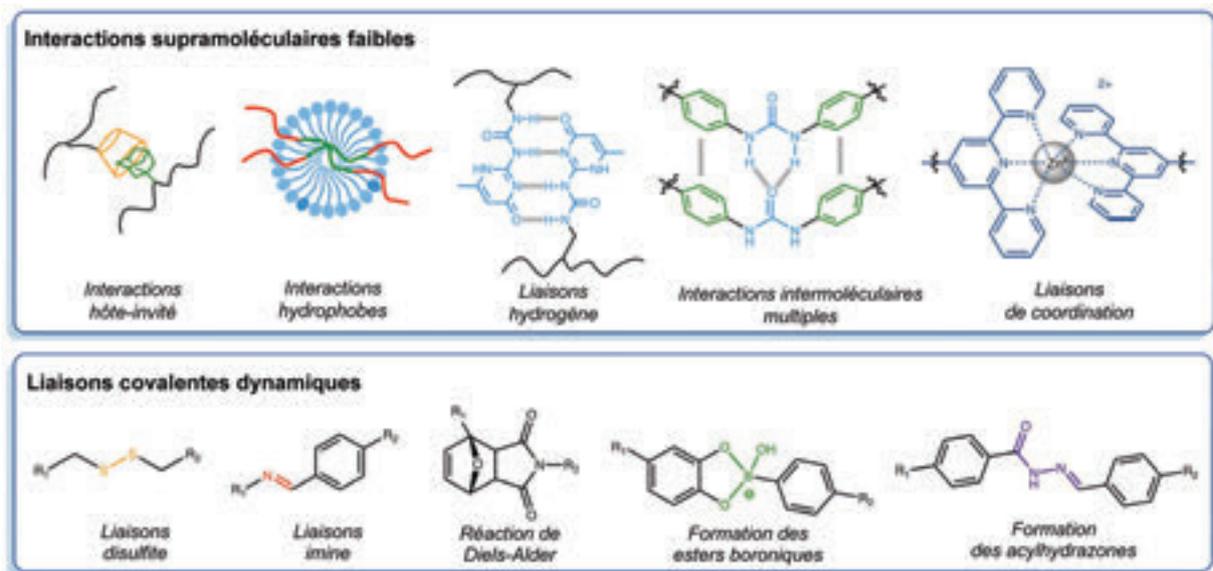
Nous avons initié un programme de recherche dont l'objectif général est de créer des matériaux multifonctionnels à base de métallopolymères dynamiques [12-13]. Une stratégie simple est d'utiliser un ligand ditopique qui intègre une fonctionnalité choisie pour aller vers un assemblage contrôlé avec l'aide d'ions métalliques. Il existe plusieurs fonctionnalités

Les matériaux autoréparants

Les matériaux autoréparants sont des matériaux de synthèse qui ont la capacité intrinsèque d'autoguérison. Les plus courants sont des polymères ou des élastomères, mais ce phénomène peut également exister avec les céramiques, les métaux ou les matériaux cimentaires. Pour qu'un matériau soit strictement défini comme autoréparant, il est nécessaire que le processus de guérison se produise sans intervention humaine. Ces polymères autocicatrisants peuvent éventuellement s'activer en réponse à un stimulus externe (lumière, changement de température...) pour initier le processus de cicatrisation [5-6, 21].

Ainsi un matériau qui peut intrinsèquement corriger les dommages causés par une utilisation normale pourrait éviter les coûts occasionnés par la défaillance matérielle, avoir une plus longue durée de vie et réduire une potentielle inefficacité due à la dégradation.

Les gels sont des matériaux souples constitués par un réseau tridimensionnel dilué dans un fluide. Cependant, les gels traditionnels sont sensibles à la formation de fissures induites par le stress et la propagation de ces fissures peut affecter l'intégrité du réseau, entraînant la perte de la fonctionnalité et limitant ainsi sa durée de vie. Les gels autoréparants doués de la capacité de restaurer leurs fonctionnalités après une dégradation présentent donc un grand potentiel, notamment dans de nombreuses applications émergentes dans la vie de tous les jours (revêtements, étanchéité...) ou dans le domaine biomédical (délivrance de médicament, adhésif tissulaire...). Ces gels sont basés sur des structures moléculaires capables d'établir un réseau dynamique, *via* des interactions physiques ou des réactions chimiques. La figure ci-dessous illustre les différents types d'interactions ou réactions pouvant procurer une propriété autoréparante au gel.



Les gels autocicatrisants.

ces systèmes peuvent être des gélateurs très puissants, dits « supergélateurs ». Lorsque de longues chaînes alkyles pendantes sont introduites ($R = OC_{12}H_{25}$, ligand **6**), le métalpolymère formé agit comme un organogélateur dans des solvants organiques avec le zinc, le fer(II) ou le cobalt(II) comme ion métallique [16-17]. Lorsque les chaînes pendantes sont hydrophiles [$R =$ oligo(éthylène glycol), ligand **7**], des propriétés amphiphiles du métalpolymère peuvent être observées [18]. De cette manière, le métalpolymère résultant est capable d'induire la gélification de mélanges aqueux. La formation de tous ces gels est rendue possible grâce à la création d'interactions faibles inter-chaînes de type π - π . Ces gels organiques ou hydrogels sont facilement manipulables, stables et présentent diverses propriétés intéressantes comme nous allons le voir.

Des matériaux qui s'autoréparent et répondent à une excitation provoquée

À la faveur de liaisons de coordination à l'intérieur des chaînes polymères, le réseau comprend des liaisons dynamiques et réversibles qui sont donc susceptibles de se faire et de se défaire constamment. Une conséquence de la nature dynamique des chaînes polymères est d'engendrer des propriétés autoréparantes du matériau (voir encadré 2). Le polymère va se comporter comme s'il était vivant et corriger un défaut tel

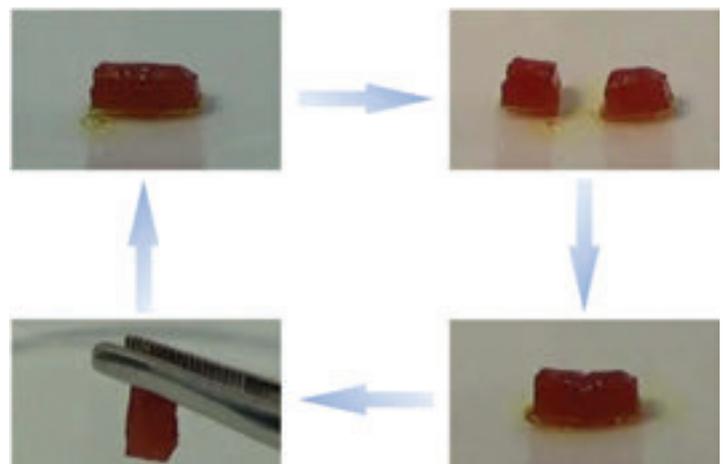


Figure 4 - Photographie du gel obtenu avec le métalpolymère de zinc constitué des ligands **5** et **6** (en haut à gauche) puis, dans le sens horaire, coupure, repos, et après repos pendant 15 min (en bas à gauche).

une coupure. La figure 4 illustre les propriétés autoréparantes des gels obtenus : bien que coupé en deux, le réseau se reforme et les deux morceaux se ressoudent à température ambiante dans un délai de seulement quelques minutes. Le phénomène d'autoréparation peut également être étudié par des mesures rhéologiques oscillatoires : en appliquant un



Figure 5 - Contraction du gel et libération du solvant suite à une irradiation UV continue à 365 nm, illustrant une réponse photomécanique macroscopique.

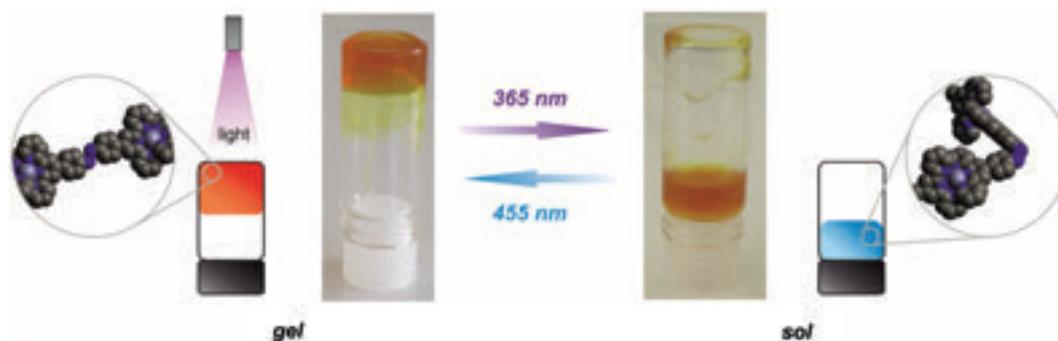


Figure 6 - Comportement de l'hydrogel après irradiation UV à 365 nm. L'état de gel peut être réobtenu après irradiation à 455 nm ou simplement en laissant le liquide à température ambiante pendant quelques heures.

stress sur le gel, il est possible de briser le réseau et donc de le rendre liquide. Dès l'arrêt de la contrainte, le réseau se régénère, aidé par la rupture et la reformation des liaisons métal-ligand, et le gel retrouve rapidement ses propriétés mécaniques originelles (thixotropie). La contrainte peut être répétée plusieurs fois, et cela sans altération notable du matériau. La présence d'un groupe fonctionnel photocommutable au sein de la chaîne polymère offre la possibilité de stimuler le matériau avec de la lumière et de traduire cette excitation en une action macroscopique contrôlable. Ainsi une irradiation prolongée par une lumière ultraviolette à 365 nm du gel organique obtenu avec le métalpolymère constitué des ligands **5** et **6** induit une photo-isomérisation *trans* vers *cis* du groupe fonctionnel R=N=N-R. Cette isomérisation induit une contraction du gel et une libération lente et contrôlée du solvant organique (phénomène de synérèse, *figure 5*). De tels phénomènes peuvent avoir un intérêt dans le domaine biomédical. En effet, l'adressage contrôlé d'un médicament vers un tissu cible est un défi majeur. Une application pourrait être par exemple le relargage contrôlé d'un médicament par activation par la lumière afin d'en améliorer l'efficacité thérapeutique.

D'un autre côté, l'irradiation de l'hydrogel constitué des ligands **5** et **7** engendre une action macroscopique différente. L'isomérisation *trans* → *cis* des groupements R=N=N-R du métalpolymère induit un changement d'état de gel vers un état liquide métastable comme présenté sur la *figure 6*. Ce processus peut être inversé et l'état de gel peut être aisément récupéré en reformant l'état *trans* des groupements azobenzène soit par activation thermique, soit par irradiation par la lumière visible.

Vers des surfaces auto-organisées photocontrôlables

Les nanosciences connaissent un formidable essor et ont d'ores et déjà de nombreux champs d'application dans le domaine des matériaux et de la microélectronique. Cependant,

une difficulté majeure qui se pose aux chimistes est de réaliser des molécules complexes pouvant ensuite s'intégrer facilement, durablement et dans une structuration maîtrisée à l'échelle nanométrique sur un support solide. Par exemple, ce problème se pose pour une sublimation sur une surface où la molécule sera souvent détruite du fait de conditions expérimentales dures. Ainsi, parmi toutes les approches et procédés pour développer des nano-objets, la stratégie ascendante, souvent appelée « bottom-up », qui consiste à imaginer et fabriquer un dispositif à partir de ses constituants élémentaires (les molécules) et d'opérer un auto-assemblage, est très populaire, tout particulièrement pour générer une surface monomoléculaire [19].

Les métalpolymères sont tout à fait adaptés à cette approche : chaque brique moléculaire (le ligand, le métal ou la combinaison des deux) remplit une fonction, l'auto-assemblage de ces briques peut apporter des propriétés additionnelles (conductivité, communication électronique, stockage de données, transfert photo-induit, etc.).

Dans le but de développer des surfaces mono-moléculaires auto-organisées et pouvant répondre à une excitation contrôlée, et d'observer le processus de contraction et d'expansion photoinduit à l'échelle moléculaire, nous avons étudié l'auto-assemblage de la brique moléculaire **5** à l'interface entre une solution de 1-phényloctane et une surface de graphite de type HOPG⁽¹⁾ par polymérisation avec un ion de cobalt (*figure 7*) ; le résultat a été ensuite analysé par imagerie STM (microscopie à effet tunnel, *figure 8*) [20]. Ainsi, les chaînes polymères forment une monocouche sur la surface en se distribuant linéairement les unes par rapport aux autres. La structure dimensionnelle a été confirmée par comparaison avec un modèle théorique obtenu par calcul de type DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité). L'exposition de la surface à la lumière UV (365 nm) induit une complète réorganisation de celle-ci. L'analyse STM révèle un espace interchaîne plus grand et cohérent avec un réarrangement du ligand de la forme *trans* vers la forme *cis*. La structure 2D a également été confirmée par calcul DFT.

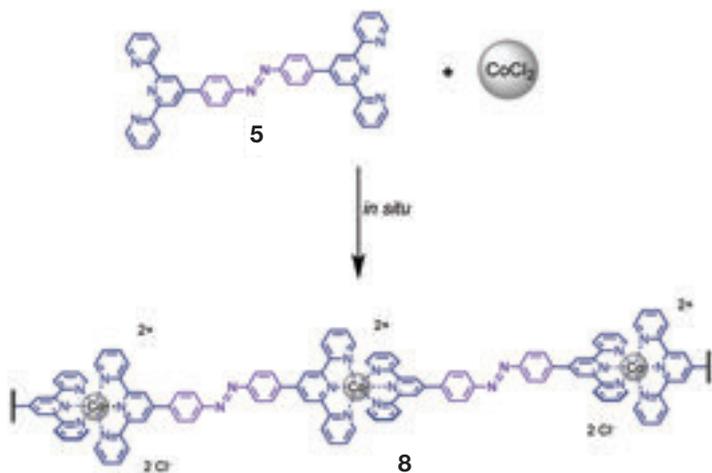


Figure 7 - Polymérisation du ligand ditopique photosensible **5** avec le chlorure de cobalt(II).

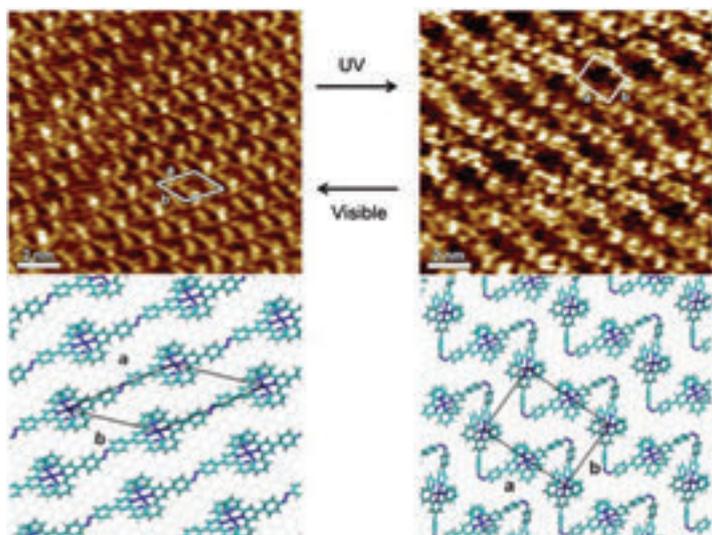


Figure 8 - Haut : images STM du métallopolymer de cobalt **8** déposé sur une surface de graphite : sous sa forme *trans* (à gauche) et sa forme *cis* (à droite) après irradiation UV à 365 nm. Le processus s'est montré réversible et reproductible. Bas : modèles obtenus par calcul théorique DFT.

La réorganisation de la surface est également réversible : l'exposition de la surface à la lumière visible induit une restauration de l'organisation *trans*. Ces résultats constituent les premiers exemples dans lesquels l'organisation des métallopolymeres peut être contrôlée sur la surface en utilisant un stimulus externe.

De multiples applications à venir

La chimie supramoléculaire a ouvert de nouvelles perspectives dans les applications des matériaux les rendant fonctionnels et adaptatifs. Dans ce domaine, il y a un intérêt croissant pour de nouveaux matériaux multifonctionnels et dynamiques à base de métallopolymeres. Ces matériaux hybrides profitent des avantages des propriétés des groupements inorganiques et organiques et sont capables de répondre aux stimuli de façon orthogonale. Ils présentent également l'avantage d'être accessibles sans difficulté en synthèse, manipulés par des techniques simples en solution, et donc d'avoir une importante facilité de mise en œuvre.

En mettant en jeu des interactions non covalentes au sein de ces macromolécules, il est possible de conférer un caractère dynamique et autoréparant au matériau. Dans la perspective de développer des matériaux autoréparants intelligents, la stratégie la plus intéressante consiste alors à donner au

matériau la plus grande capacité à s'adapter à son environnement. Cela est possible en rendant le matériau perceptible à son milieu (solubilité, pH, température, lumière, etc.) en introduisant des fonctions chimiques sensibles à ces variables.

Ainsi, nous avons vu que la conception intelligente des briques élémentaires qui vont ensuite constituer le métallopolymer permet de créer des matériaux autoréparants qui s'adaptent à leur environnement. Ces quelques exemples illustrent le potentiel de ces structures moléculaires et de nombreux champs d'applications sont envisagés.

Les auteurs remercient les collaborateurs qui ont contribué à ce projet et tout particulièrement Étienne Borré pour son enthousiasme et son dévouement. Ce travail a été soutenu par plusieurs organismes de recherche dont le Labex NIE (Nanostructures en Interaction avec leur Environnement) et USIAS (University of Strasbourg Institute for Advanced Study).

(1) HOPG est l'acronyme de « highly oriented pyrolytic graphite » qui est une forme hautement pure et ordonnée de graphite synthétique.

[1] Aida T., Meijer E.W., Stupp S.I., Functional supramolecular polymers, *Science*, **2012**, 335, p. 813.

[2] Amabilino D.B., Smith D.K., Steed J.W., Supramolecular material, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, p. 24.

[3] Lehn J.-M., Perspectives in chemistry-steps towards complex matter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 2836.

[4] Lehn J.-M., Beyond chemical synthesis: self-organization?, *Isr. J. Chem.*, **2018**, 58, p. 136.

[5] Wei Z., Yang J.H., Zhou J., Xu F., Zrinyi M., Dussault P.H., Osada Y., Chen Y.M., Self-healing gels based on constitutional dynamic chemistry and their potential applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, p. 8114.

[6] Roy N., Bruchmann B., Lehn J.-M., Dynamers: dynamic polymers as self-healing materials, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, p. 37.

[7] Whittell G.R., Hager M.D., Schubert U.S., Manners I., Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers, *Nature Mater.*, **2011**, 10, p. 176.

[8] Frieze V.A., Kurth D.G., From coordination complexes to coordination polymers through self-assembly, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 14, p. 81.

[9] Yang L., Tan X., Wang Z., Zhang X., Supramolecular polymers: historical development, preparation, characterization, and functions, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, p. 7196.

[10] Wojtecki R.J., Meador M.A., Rowan S.J., Using the dynamic bond to access macroscopically responsive structurally dynamic polymers, *Nat. Mater.*, **2011**, 10, p. 14.

[11] Brassinne J., Fustin C.-A., Gohy J.-F., Polymer gels constructed through metal-ligand coordination, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2013**, 213, p. 24.

[12] Mauro M., Bellemin-Lapponnaz S., Cebrian Avila C., Metal-containing polymers as light-emitting and light-responsive materials and beyond, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, p. 17626.

[13] Mauro M., Dynamic metal-ligand bonds as scaffolds for autonomously healing multi-responsive materials, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, p. 2090.

[14] *Photochromic materials*, H. Tian, J. Zhang (eds), Wiley-VCH, **2018**.

[15] Andres P.R., Schubert U.S., New functional polymers and materials based on 2,2':6'2"-terpyridine metal complexes, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, p. 1043.

[16] Borré E., Stumbe J.-F., Bellemin-Lapponnaz S., Mauro M., Light-powered self-healable metallosupramolecular soft actuators, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 1313.

[17] Borré E., Stumbe J.-F., Bellemin-Lapponnaz S., Mauro M., Control of the light-response in supramolecular metallopolymeric gels by tuning the coordination metal, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, p. 8344.

[18] Borré E., Bellemin-Lapponnaz S., Mauro M., Amphiphilic metallopolymeres for photoswitchable supramolecular hydrogels, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, p. 18718.

[19] Ciesielski A., Samori P., Supramolecular assembly/reassembly processes: molecular motors and dynamers operating at surfaces, *Nanoscale*, **2011**, 3, p. 1397.

[20] El Garah M., Borré E., Ciesielski A., Dianat A., Gutierrez R., Cuniberti G., Bellemin-Lapponnaz S., Mauro M., Samori P., Light-induced contraction/expansion of 1D photoswitchable metallopolymer monitored at the solid-liquid interface, *Small*, **2017**, 13, p. 1701790.

[21] Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Leibler L., Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly, *Nature*, **2008**, 451, p. 977.

Stéphane BELLEMIN-LAPONNAZ, directeur de recherche au CNRS à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, et **Matteo MAURO**, maître de conférences-HDR à l'Université de Strasbourg, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université de Strasbourg-CNRS UMR 7504.

* Courriels : bellemin@unistra.fr ; mauro@unistra.fr

Les mémoires de la liaison métal-nitroxyde

Résumé La chimie de coordination des radicaux libres nitronyl nitroxyde a joué un rôle majeur dans le développement des matériaux magnétiques à base moléculaire. Aujourd'hui encore, la liaison métal-nitroxyde reste une source singulière de systèmes magnétiques bistables originaux d'une grande diversité, qui enrichissent nos connaissances fondamentales avec en perspective des matériaux à mémoire commutables et multifonctionnels. Pour l'illustrer, trois systèmes bistables sont présentés : des entités moléculaires à liaisons cuivre(II)-radical, associées à une transition de spin moléculaire, mais aussi des polymères de coordination à liaisons manganèse(II)-radical, qui sont des aimants pour certains ou sont bistables par tautomérisme de valence pour d'autres.

Mots-clés Complexe, radical, aimant, bistabilité, tautomérisme.

Abstract The memories of the metal-nitroxide bond

Coordination chemistry of nitronyl nitroxide free radicals played a major role in the development of molecular-based magnetic materials. Even today, the metal-nitroxide bond remains a singular source of very diverse and original bistable magnetic systems. They extend our fundamental knowledge with prospects for switchable and multifunctional memory materials. As an illustration, three bistable systems are presented which comprise molecular entities with Cu(II)-radical bonds giving rise to a molecular spin transition, but also coordination polymers with Mn(II)-radical bonds which behave as magnets for some or are bistable by valence tautomerism for others.

Keywords Complex, radical, magnet, bistability, tautomerism.

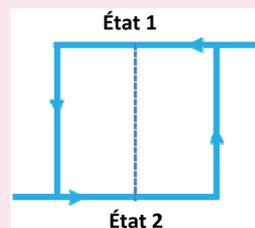
Mettre les porteurs de spin en interaction

Le magnétisme qui nous est si familier, par ses gadgets et sa haute technologie, prend son origine dans l'électron et son moment magnétique individuel (\uparrow), appelé spin (s) à la valeur $s = 1/2$. Pour la plupart des éléments, ou molécules, les électrons sont appariés ($\downarrow\uparrow$), leurs spins se compensent et s'annihilent. En revanche, lorsqu'il y en a des célibataires, non appariés, cela leur confère un moment magnétique avec un spin résultant non nul (S) où s'additionnent les spins des électrons célibataires. Nous désignerons par la suite ces éléments et molécules sous le nom générique de porteur de spin (S). Le magnétisme est pour beaucoup une histoire d'interactions entre porteurs de spin, qui peuvent être ferro- ou antiferromagnétiques. Si l'interaction est ferromagnétique, les spins s'alignent et s'additionnent pour aller jusqu'à conférer, dans certains cas, une aimantation spontanée ; nous avons alors un ferroaimant. Si l'interaction est antiferromagnétique, les spins s'arrangent de façon antiparallèle ; s'ils sont identiques, le magnétisme s'annihile, s'ils sont différents, le moment magnétique résultant est non nul. C'est le ferrimagnétisme qui peut aussi donner lieu à une aimantation spontanée : nous avons alors un ferriaimant.

Les matériaux magnétiques en usage sont des aimants (ferro- ou ferriaimants) qui sont faits de métaux, d'alliages ou d'oxydes métalliques. Ces aimants ont de la mémoire et nous savons que celle-ci peut être enregistrée ou effacée par l'application d'un champ magnétique. Autrement dit, les aimants peuvent basculer entre deux états différents : ce sont des systèmes magnétiques bistables (voir encadré). Les matériaux magnétiques dont il sera question dans cet article sont constitués de molécules ; nous les dirons à base moléculaire. Leur domaine d'investigation n'est pas restreint aux seuls aimants mais s'étend à toute assemblée de porteurs de spin présentant de la bistabilité, c'est-à-dire pouvant commuter entre deux états magnétiques et garder la mémoire de ces états.

La bistabilité cause de mémoire

Un système, magnétique, électrique ou autre, est bistable s'il peut exister dans deux états différents interconvertibles et dans le même domaine d'une grandeur physique : la température pour les transitions de spin et le tautomérisme de valence ; le champ magnétique pour les aimants.



La conversion, ou commutation, entre les deux états suit des chemins différents et donne lieu à une hystérésis caractéristique de la bistabilité qui traduit le fait que le système peut être dans l'état 1 ou l'état 2, et garder la mémoire de ces états (son histoire). De tels systèmes sont utilisés pour faire des mémoires.

En magnétisme moléculaire, l'art du chimiste est comme toujours de faire de la liaison, mais avec cette préoccupation particulière de mettre les porteurs de spin en interaction [1-2]. De ce point de vue, la chimie de coordination et la liaison métal-ligand directionnelle permettent de relativement bien contrôler, par le choix des ligands, l'assemblage et les interactions entre porteurs de spin, dites dans ce cas interactions d'échange. Puisqu'il faut des électrons célibataires, les porteurs de spin peuvent être des ions métalliques, mais aussi des radicaux libres comme nous allons le voir avec les radicaux nitronyl nitroxyde.

Comment forcer la liaison métal-radical nitroxyde

Les radicaux libres nitronyl nitroxyde, que nous désignerons par l'abréviation NITR, doivent leur nom au fait qu'ils portent de part et d'autre d'un carbone central une fonction nitrone et un radical libre nitroxyde (figure 1). Les choses ne sont toutefois pas aussi figées car l'électron célibataire est en fait délocalisé sur les deux groupes NO.

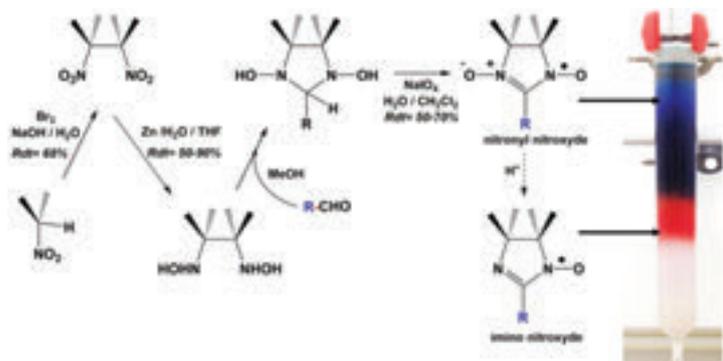


Figure 1 - Schéma de synthèse des radicaux nitronyl nitroxyde et imino nitroxyde.

De façon générale, ils sont obtenus par condensation d'un aldéhyde avec le 2,3-bis(hydroxyamino)-2,3-diméthylbutane suivie d'une oxydation, le plus souvent avec NaIO_4 en milieu biphasique eau/ CH_2Cl_2 (figure 1). Le radical est alors récupéré dans la phase organique puis purifié par chromatographie. Par cette méthode, il est possible de synthétiser des radicaux nitronyl nitroxyde avec une grande variété de substituants (**R**) par le seul choix de l'aldéhyde (**R-CHO**). Au cours de la synthèse, il est pratiquement inévitable de former le dérivé imino nitroxyde qui résulte de l'hydrolyse de la fonction nitronyl. Il peut également servir comme porteur de spin [3-5]. C'est une chimie colorée : ainsi avec des substituants (**R**) de type imidazole, le radical nitronyl nitroxyde est bleu, et son dérivé imino nitroxyde est rouge (figure 1).

Les termes radicaux libres évoquent généralement réactivité et fugacité. Ce n'est pas le cas des radicaux nitronyl nitroxyde qui, pour la plupart, peuvent être conservés dans des conditions normales pendant des années, même coordonnés à un métal. C'est cette stabilité et la possibilité de les synthétiser avec une grande variété de substituants qui les rendent attractifs pour l'élaboration de matériaux magnétiques par la chimie de coordination [6].

Leurs deux groupes NO en font aussi des ligands pontants avec lesquels il devient aisé de contrôler l'arrangement des porteurs de spin et de les mettre en interaction (figure 2). Prenons un polymère de coordination à liaisons manganèse(II)-radical. Dans un tel assemblage, les petits moments magnétiques, ou spin (*s*) portés par les radicaux ($s = 1/2$; \uparrow), alternent avec les grands moments magnétiques de spin (*S*) portés par les ions Mn^{2+} ($S = 5/2$; \uparrow). Il s'en suit que même si l'interaction d'échange Mn^{II} -radical est antiferromagnétique, comme c'est

généralement le cas, les moments magnétiques ne se compensent pas ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\dots$); c'est là une condition nécessaire pour avoir un aimant. C'est l'approche ferrimagnétique.

Le radical nitroxyde ($>\text{N-O}^\bullet$) étant une base de Lewis faible, les premiers aimants à base de complexes de radicaux nitronyl nitroxyde ont pu être synthétisés en plaçant sur le centre métallique des ligands ancillaires électroattracteurs du type hexafluoroacétylacétonate, mais les températures de Curie au-dessous desquelles le composé devient un aimant étaient très basses ($T_c < 10 \text{ K}$) [7]. Cela s'explique par le fait qu'on forme ainsi des chaînes infinies le long desquelles les interactions d'échange métal-radical sont fortes, mais les interactions inter-chaînes sont faibles à cause de l'écrantage des ligands ancillaires. Or les températures de Curie sont d'autant plus élevées que les interactions magnétiques entre les centres magnétiques sont fortes et étendues au solide tout entier (réseau tridimensionnel). Pour augmenter la dimensionnalité du réseau d'interaction métal-radical, et par là les températures de Curie, nous avons choisi de nous affranchir des ligands ancillaires. Nous avons conçu pour cela des radicaux nitronyl nitroxyde avec des substituants ($\text{R} = 2\text{-pyridine}, 2\text{-imidazole}\dots$) permettant d'amener des atomes donneurs dans le voisinage du groupe NO, de telle façon à former un chélate et forcer la coordination NO-métal. Nous avons pu alors, et d'autres groupes également, développer une chimie de coordination des radicaux nitronyl nitroxyde affranchie des ligands ancillaires [8-10].

Les résultats les plus marquants ont été obtenus avec les radicaux nitronyl nitroxyde fonctionnalisés par des substituants de type imidazole. Nous pouvons voir sur la figure 3 qu'avec ces radicaux chélatants, il est maintenant possible d'occuper toute la sphère de coordination pour en placer trois autour d'un métal de transition et quatre pour les lanthanides. Nous les avons pensés pour qu'ils fonctionnent comme des ligands bis-chélatants après déprotonation des groupes imidazole, et à partir de cette structuration autour du centre métallique (figure 3), pour former des polymères à liaisons métal-radical bidimensionnels (2D), voire tridimensionnels (3D), de façon à maximiser le réseau d'interaction d'échange métal-radical (figure 4).

Avec ces radicaux, nous avons mis en évidence trois types de bistabilité comprenant des entités moléculaires à liaisons $\text{Cu}(\text{II})$ -nitroxyde, à transition de spin moléculaire, et des polymères de coordination à liaisons $\text{Mn}(\text{II})$ -radical, qui sont des aimants pour certains ou sont bistables par tautomérisme de valence pour d'autres.

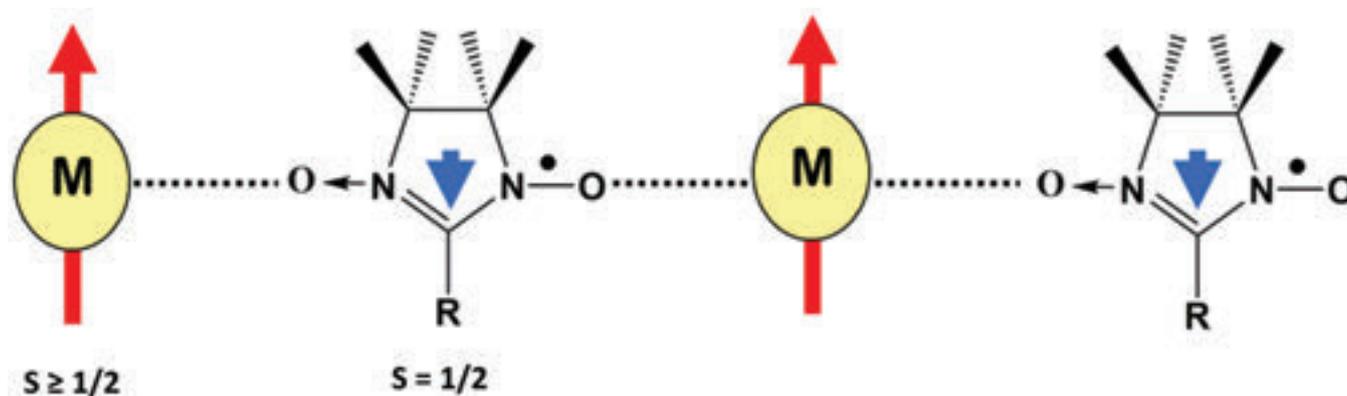


Figure 2 - Représentation schématique de l'approche métal-radical nitronyl nitroxyde conduisant à l'alternance des moments de spin portés par le métal et le radical.

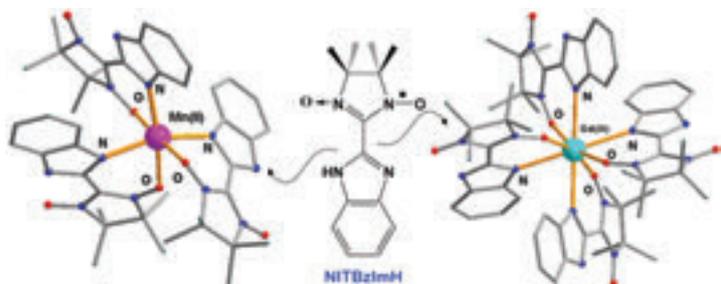


Figure 3 - Structure moléculaire des complexes de manganèse(II) et de gadolinium(III) mettant en évidence l'effet chélate des radicaux nitronyl nitroxyde substitués par les groupes de type imidazole.

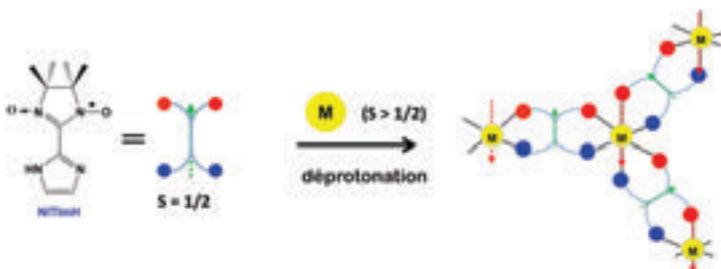


Figure 4 - Schéma de principe de formation de polymères de coordination à base de radicaux nitronyl nitroxyde substitués par des groupes de type imidazole.

Bistabilité de spin

Nous connaissons la transition de spin, ou conversion de spin, de certains complexes du fer(II) [1]. Ce type de transition de spin, que je qualifierais ici de « classique » et qui n'est pas limitée aux complexes du fer(II), a pour origine une modification thermo-induite de la sphère de coordination qui fait basculer le champ de ligands, de faible à fort, par abaissement de la température. Dans le cas du fer(II), cela a pour conséquence que celui-ci bascule d'un état de haut spin ($S = 2$) qui est magnétique, à un état de bas spin ($S = 0$), qui n'est pas magnétique. Le processus est renversé au réchauffage. Le magnétisme est en quelque sorte allumé en chauffant et éteint en refroidissant [1].

Nous avons découvert un comportement similaire pour certains complexes à liaisons cuivre(II)-nitroxyde dans l'état solide. Pour l'illustrer, nous présentons le complexe $[\text{Cu}(\text{NITImH})_2(\text{ClO}_4)_2]$ (figure 5a) qui est à l'origine de cette découverte et dans lequel un ion cuivre(II) est chélaté par deux radicaux NITImH.

À température ambiante, la valeur du produit de la susceptibilité magnétique par la température (χT) correspond à celle

attendue pour trois porteurs de spin $S = 1/2$ que sont les deux radicaux et le cuivre(II) (figure 5b). En refroidissant, χT augmente et atteint sa valeur maximale à 80 K. Cette augmentation de χT au refroidissement est la signature d'interactions ferromagnétiques, entre le cuivre(II) et les deux radicaux, en accord avec la structure de la molécule $[\text{Cu}(\text{NITImH})_2(\text{ClO}_4)_2]$ à température ambiante. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5a, le cuivre(II) est alors dans un environnement octaédrique étiré, avec les atomes d'oxygène des anions perchlorate en positions axiales, et les atomes d'oxygène et d'azote des deux radicaux (NITImH) dans le plan équatorial. Il faut remarquer que les atomes ONCNO sont coplanaires avec le plan de coordination équatorial du cuivre(II). Dans cette géométrie, pour les deux radicaux, l'orbitale π^* qui porte l'électron célibataire, située hors du plan ONCNO, est orthogonale à l'orbitale dx^2-y^2 située dans le plan équatorial du cuivre(II) et qui porte son électron célibataire. C'est cette orthogonalité des orbitales, dites magnétiques (π^* et dx^2-y^2), qui impose que l'interaction cuivre(II)-nitroxyde soit ferromagnétique [1]. En refroidissant au-dessous de 80 K, χT chute brutalement (figure 5b). Structuralement, cette transition est associée à une perte de coplanarité entre les deux plans ONCNO et le plan équatorial du cuivre(II). Il n'y a plus alors orthogonalité mais un faible recouvrement des orbitales magnétiques (π^* et dx^2-y^2) et l'interaction devient antiferromagnétique. De façon remarquable, le processus est renversé au réchauffage avec formation d'une hystérésis thermique. Autrement dit, ce composé est bistable et conserve la mémoire de son histoire thermique.

Pour résumer, dans le domaine de température où l'interaction cuivre(II)-nitroxyde est ferromagnétique, les moments magnétiques s'additionnent et le complexe est à haut spin. Dans le domaine où elle est antiferromagnétique, les moments magnétiques se compensent et le complexe est à bas spin (figure 6). Nous avons nommé ce nouveau type de transition « transition de spin moléculaire » car il affecte le spin de la molécule toute entière [11]. Ce composé n'est pas un cas isolé : de nombreux autres complexes cuivre(II)-nitroxyde présentent de telles transitions de spin moléculaire [11-12]. Dans toutes leurs manifestations, ces transitions de spin moléculaires ont les mêmes caractéristiques que les transitions de spin « classiques ». De la même façon, l'expression de la transition est gouvernée par les effets coopératifs au sein du solide [13]. Il a été découvert récemment que certains de ces systèmes peuvent commuter sous éclairage, ouvrant la voie à des matériaux à mémoire photo-commutables [11-12].

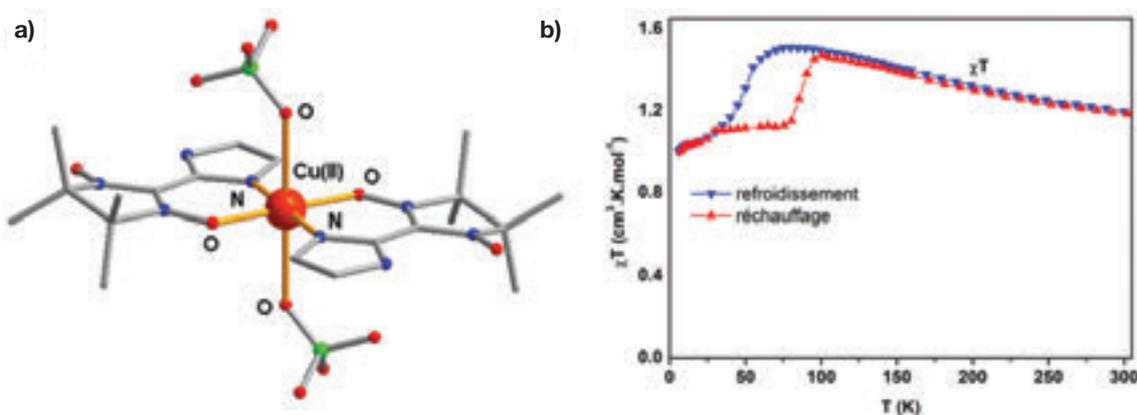


Figure 5 - Structure du complexe $[\text{Cu}(\text{NITImH})_2(\text{ClO}_4)_2]$ et son comportement magnétique sous la forme du produit (χT) de la susceptibilité magnétique (χ) par la température (T) avec l'hystérésis thermique qui caractérise la bistabilité. Dans le domaine de température de l'hystérésis, pour une température donnée, l'état magnétique est soit de haut spin (courbe bleue), soit de bas spin (courbe rouge).

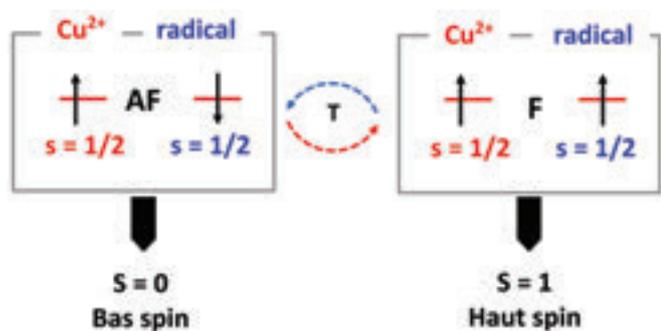


Figure 6 - Schéma du processus thermo-induit de transition de spin moléculaire dans certains complexes à liaisons cuivre(II)-nitroxyde mettant en jeu la nature de l'interaction d'échange cuivre-nitroxyde.

Bistabilité magnétique

Dans l'exemple précédent, les fonctions imidazole des radicaux n'étaient pas déprotonées, le composé était constitué de molécules discrètes (figure 5a). En déprotonant ces fonctions imidazole, le radical devient alors bis-chélatant et pontant et forme des réseaux étendus métal-radical comme nous l'avons schématisé sur la figure 4.

Ainsi, la réaction des radicaux NITImH ou NITBzImH (figure 7a) avec l'acétate de manganèse(II) conduit à la formation de polymères de coordination manganèse(II)-radical de formule $\{[Mn^{II}_2(NITR)_3]^+\}_n$, où R est un groupe imidazole (Im) ou benzimidazole (BzIm) déprotoné. Ce sont des systèmes bidimensionnels (2D) où alternent les ions manganèse(II) et les radicaux (NITR) dans un arrangement de type nid d'abeille

(figure 7c), où les ions Mn^{2+} ont, comme attendu, alternativement la conformation Δ/Λ . Les composés cristallisent en structures lamellaires après addition des anions nécessaires à l'électroneutralité, qui viennent s'intercaler entre les polymères de coordination (2D) métal-radical (figure 7b) [6, 8, 10, 14].

Dans le cas du radical nitronyl nitroxyde fonctionnalisé par le groupe benzimidazole (NITBzImH, figure 7a), et avec l'anion perchlorate, le composé obtenu $\{[Mn_2(NITBzIm)_3](ClO_4)_n\}$ se comporte sans surprise comme un aimant. En effet, comme expliqué précédemment, l'alternance des radicaux et des ions Mn^{2+} conduit à un comportement ferrimagnétique.

Ainsi, la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique ($1/\chi$) comprend deux régimes linéaires de type Curie-Weiss (figure 8a) : un régime à haute température qui coupe l'axe des températures dans sa partie négative à $\theta = -10$ K, qui est le reflet des interactions d'échange antiferromagnétiques Mn^{II} -radical, puis au-dessous de 310 K apparaît un deuxième régime linéaire qui cette fois coupe l'axe des températures dans sa partie positive à $\theta = +100$ K ; c'est la signature caractéristique d'un comportement ferrimagnétique. Cela est aussi visible dans la variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température (χT) qui décroît d'abord au refroidissement jusqu'à 310 K pour augmenter ensuite de façon continue (figure 8a). La variation thermique de l'aimantation à champ faible donne une température de Curie $T_c = 50$ K et la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique montre l'hystérésis magnétique caractéristique des aimants et de la bistabilité magnétique (figure 8b).

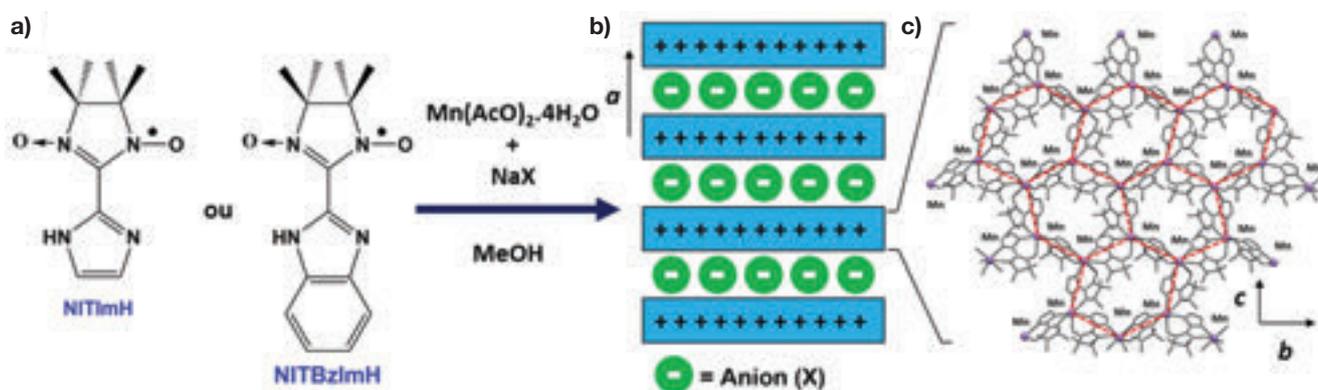


Figure 7 - Schéma de synthèse des polymères de coordination 2D à base de complexes de manganèse avec les radicaux nitronyl nitroxyde NITImH et NITBzImH cristallisant dans des structures lamellaires avec intercalation d'anions (X).

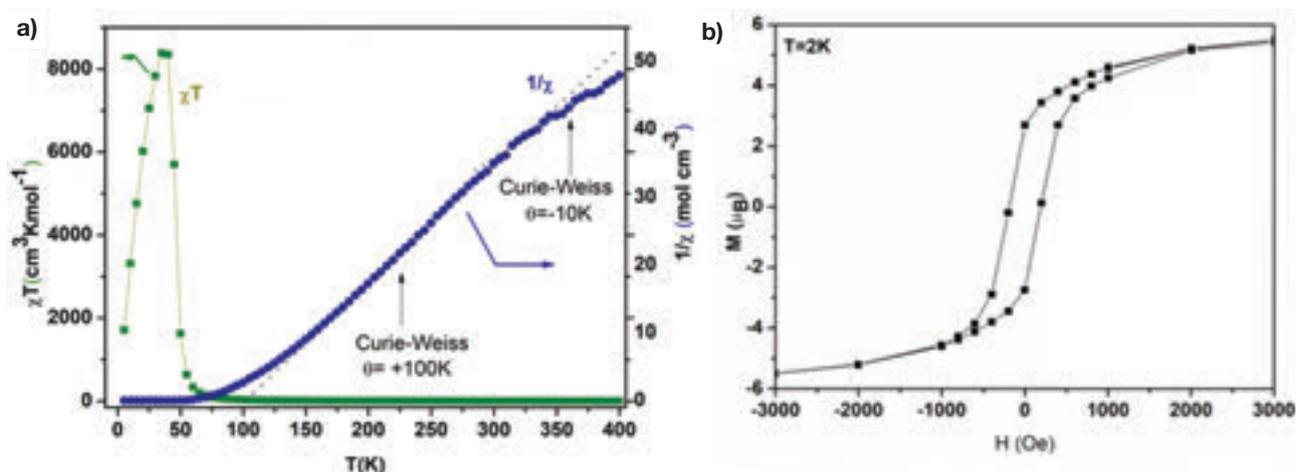


Figure 8 - Comportement magnétique du composé $\{[Mn_2(NITBzIm)_3](ClO_4)_n\}$ sous la forme (a) des variations thermiques du produit de la susceptibilité magnétique par la température (χT) et de l'inverse de la susceptibilité magnétique ($1/\chi$), et (b) de l'aimantation en fonction du champ magnétique mettant en évidence une hystérésis magnétique (bistabilité magnétique).

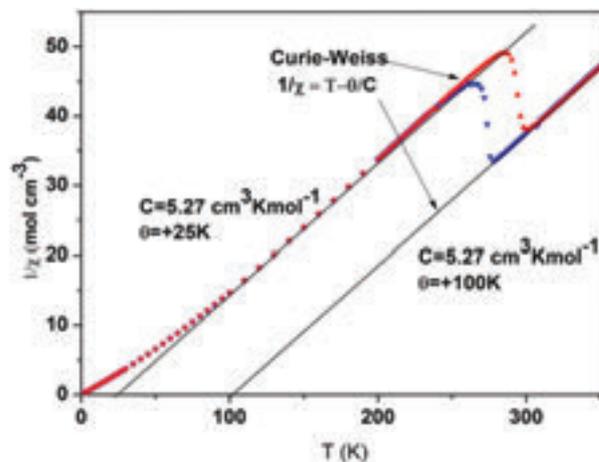
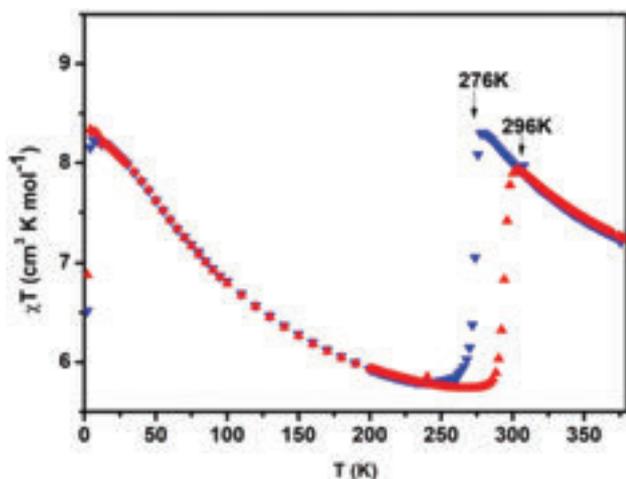


Figure 9 - Comportement magnétique du composé $\{[\text{Mn}_2(\text{NITIm})_3](\text{ClO}_4)_n\}$ sous la forme de la variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température (χT) et de l'inverse de la susceptibilité magnétique ($1/\chi$).

Il s'agit du système métal-radical avec la plus haute température de Curie. Afin d'augmenter encore la température de Curie, nos travaux actuels visent à obtenir des polymères de coordination tridimensionnels (3D) par discrimination de la chiralité Δ ou Λ autour des ions manganèse. En effet, les ligands bis-chélate (L), à l'exemple des oxalates, forment avec les métaux de transition (M) des polymères de coordination de stœchiométrie $\{M_2L_3\}$ qui sont bidimensionnels ou tridimensionnels selon que la chiralité des centres métalliques (M) est hétéro-chirale alternée ($\Delta\Lambda$) ou homo-chirale ($\Delta\Delta$ ou $\Lambda\Lambda$) [15].

Bistabilité redox

Le composé $\{[\text{Mn}_2(\text{NITIm})_3](\text{ClO}_4)_n\}$, de structure analogue au précédent, est obtenu avec le radical nitronyl nitroxyde NITImH avec pour principale différence, outre le radical, une diminution de la distance inter-feuillets du fait que NITImH est plus petit que NITBzImH (figure 7). En revanche, le comportement magnétique est totalement différent. Comme le composé précédent, en refroidissant depuis 400 K, χT commence par croître mais chute brutalement à 276 K (figure 9). En continuant à refroidir, χT recommence à augmenter, mais sans atteindre les valeurs observées précédemment pour le composé analogue avec NITBzImH. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique ($1/\chi$) met maintenant en évidence deux régimes ferrimagnétiques : un régime à haute température (300-400 K), qui coupe l'axe des températures à $\theta = +100$ K comme pour le composé précédent, et un régime à basse température ($T < 276$ K) de même pente, mais qui coupe l'axe des températures en $\theta = +25$ K. Au réchauffage, les valeurs à haute température ne sont rejointes qu'au-dessus de 292 K, formant ainsi une hystérésis thermique avec la courbe obtenue au refroidissement.

Ce comportement est dû à un processus d'isomérisation redox, appelé tautomérisation de valence [16]. Comme illustré sur la figure 10, à haute température ($T > 276$ K), le système est constitué d'ions Mn^{2+} et de radicaux avec la formule $\{[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{NITIm})_3]^+\}_n$. Dans le sens du refroidissement, à 276 K les ions Mn^{2+} transfèrent chacun un électron vers les radicaux et sont oxydés en ions Mn^{3+} , mais compte tenu de la stœchiométrie, seuls deux tiers des radicaux sont réduits. Ce composé peut donc exister dans deux états redox stables différents (tautomères) et dans la même plage de température avec possibilité de commuter thermiquement entre les deux

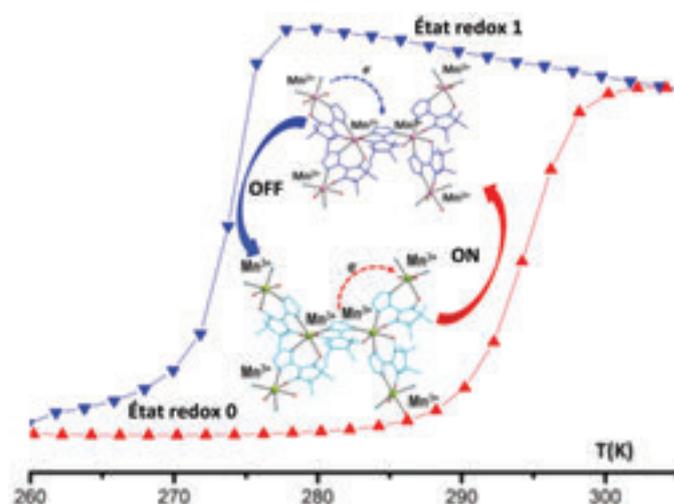


Figure 10 - Illustration du processus de transfert électronique au sein de l'hystérésis thermique associée au tautomérisation de valence.

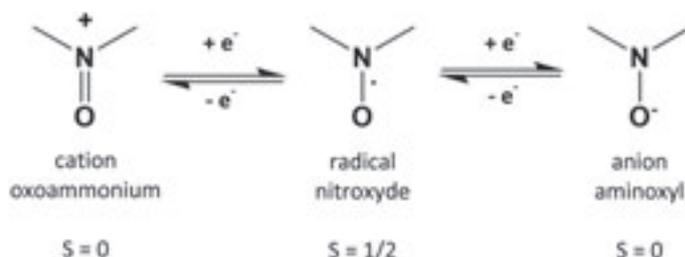


Figure 11 - Schéma général des processus d'oxydoréduction réversibles des radicaux nitroxyde.

(figure 10). Nous avons donc là un autre exemple de bistabilité des complexes de radicaux nitronyl nitroxyde. Il s'agit du premier exemple de composé de coordination de nitroxyde qui présente du tautomérisation de valence et un exemple rare de bistabilité dans le domaine de la température ambiante. La plupart des exemples connus de tautomérisation de valence sont avec des complexes de cobalt(III) et des ligands de type catécholates, et les transitions sont généralement observées à des températures très basses [16]. Le tautomérisation de valence est toujours associée à des complexes de ligands dit « redox-actifs ». C'est le cas du radical nitroxyde ($>\text{N}-\text{O}^\bullet$) qui peut être, réversiblement, réduit dans la forme aminoxyl ($>\text{N}-\text{O}^-$: anion) et oxydé en oxoammonium ($>\text{N}=\text{O}^+$: cation) comme schématisé sur la figure 11.

Ici, une partie seulement (2/3) des radicaux (NITIm[•]) est réversiblement réduite dans la forme aminoxy (AMIm^{2•}):



Nos résultats récents montrent qu'ici également le processus est d'origine moléculaire mais qu'il est exacerbé par les effets coopératifs à l'état solide. Du point de vue fondamental, il est essentiel de comprendre comment ces systèmes moléculaires coopèrent à l'état solide, et comment le processus est affecté par des changements chimiques ou des stimuli externes physiques (température, pression, lumière).

Perspectives et applications potentielles

Nous venons de voir qu'au-delà du simple assemblage métal-radical pour construire des aimants à base moléculaire avec des températures de Curie qui approchent la température de l'azote liquide, de nouveaux types de bistabilité ont été découverts. Ces systèmes enrichissent nos connaissances fondamentales et permettent une compréhension fine des relations entre propriétés magnétiques, structure électronique et structures cristallines.

Tous ces systèmes bistables, synonymes de mémoire, sont potentiellement intéressants pour des applications dans des dispositifs pour le traitement de l'information, des capteurs ou des actionneurs par exemple. Par ailleurs, parce qu'ils sont de type hybride, organique-inorganique, nous avons accès à toute la panoplie de la chimie pour en faire des matériaux sur mesure et combiner le magnétisme avec d'autres propriétés (optiques, électriques) afin d'obtenir des matériaux multifonctionnels.

[1] Kahn O., Les molécules à couches ouvertes : des objets chimiques aux riches potentialités, *L'Act. Chim.*, **1996**, 198, p. 62.

[2] Verdaguer M., Bleuzen A., Lescouezec R., Marvaud V., Train C., (Nano)magnétisme moléculaire, *L'Act. Chim.*, **2005**, 290-291, p. 44.

[3] Luneau D., Rey P., Laugier J., Fries P., Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R., Nitrogen-bonded copper(II) imino nitroxide complexes exhibiting large ferromagnetic interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, p. 1245.

[4] Dasna I., Golhen S., Ouahab L., Daro N., Sutter J.-P., Synthesis, X-ray crystal structures and magnetic properties of Cu^{II} and Mn^{II} complexes containing imino nitroxide radicals and a dicyanamide anion, *New. J. Chem.*, **2001**, 25, p. 1572.

[5] Fidan I., Onal E., Yerli Y., Luneau D., Ahsen V., Hirel C., Synthesis and straightforward quantification methods of imino nitroxide-based hexaradical architecture on a cyclotriphosphazene scaffold, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, p. 11447.

[6] Luneau D., Rey P., Magnetism of metal-nitroxide compounds involving bis-chelating imidazole and benzimidazole substituted nitronyl nitroxide free radicals, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, p. 2591.

[7] Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R., Rey P., Toward molecular magnets: the metal-radical approach, *Accounts Chem. Res.*, **1989**, 22, p. 392.

[8] Fegy K., Sanz N., Luneau D., Belorizky E., Rey P., Proximate nitroxide ligands in the coordination spheres of manganese(II) and nickel(II) ions: precursors for high-dimensional molecular magnetic materials, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, p. 4518.

[9] Kahn M.L., Sutter J.P., Golhen S., Guionneau P., Ouahab L., Kahn O., Chasseau D., Systematic investigation of the nature of the coupling between a Ln(III) ion (Ln = Ce(III) to Dy(III)) and its aminoxy radical ligands: structural and magnetic characteristics of a series of {Ln(organic radical)₂} compounds and the related {Ln(nitrono)₂} derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, p. 3413.

[10] Lescop C., Belorizky E., Luneau D., Rey P., Synthesis, structures, and magnetic properties of a series of lanthanum(III) and gadolinium(III) complexes with chelating benzimidazole-substituted nitronyl nitroxide free radicals: evidence for antiferromagnetic Gd(III)-radical interactions, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, p. 3375.

[11] Kaszub W., Marino A., Lorenc M., Collet E., Bagryanskaya E.G., Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Fedin M.V., Ultrafast photoswitching in a copper-nitroxide-based molecular magnet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, p. 10636.

[12] Fedin M.V., Veber S.L., Bagryanskaya E.G., Ovcharenko V.I., Electron paramagnetic resonance of switchable copper-nitroxide-based molecular magnets: an indispensable tool for intriguing systems, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 289, p. 341.

[13] Lanfranc de Panthou L., Luneau D., Musin R., Öhrstrom L., Grand A., Turek P., Rey P., Spin-transition and ferromagnetic interactions in copper(II) complexes of a 3-pyridyl-substituted imino nitroxide: dependence of the magnetic properties upon crystal packing, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, p. 3484.

[14] Fegy K., Luneau D., Belorizky E., Novac M., Tholence J.-L., Paulsen C., Ohm T., Rey P., 1D manganese(II) derivatives of an imidazole-substituted nitronyl nitroxide: an approach toward molecular magnetic materials of high dimensionality, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, p. 4524.

[15] Decurtins S., Pellaux R., Antorrena G., Palacio F., Multifunctional coordination compounds: design and properties, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190, p. 841.

[16] Lannes A., Suffren Y., Tommasino J.B., Chiriac R., Toche F., Khrouz L., Molton F., Duboc C., Kieffer I., Hazemann J.-L., Reber C., Hauser A., Luneau D., Room temperature magnetic switchability assisted by hysteretic valence tautomerism in a layered two-dimensional manganese-radical coordination framework, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, p. 16493.

Dominique LUNEAU,
professeur à l'Université Claude Bernard
Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux
et Interfaces (UMR 5615).

Il a reçu le **Prix 2016 de la division de
Chimie de coordination de la Société
Chimique de France.**

* dominique.luneau@univ-lyon1.fr



Suivez les actus de la SCF,
du RJ-SCF et de la Chimie

 Facebook Société Chimique de France

 Twitter @reseauSCF

 Facebook Réseau des Jeunes Chimistes-SCF

 Twitter @RJ_SCF

La nature fait bien les choses

Quand la chimie s'en inspire...

Résumé Léonard de Vinci disait : « *Va prendre tes leçons dans la nature, c'est là qu'est notre futur.* » Cette citation prend tout son sens lorsqu'on pense à la chimie bio-inspirée. Il s'agit d'un domaine en pleine expansion où le travail des chimistes consiste à s'inspirer des phénomènes chimiques qui se produisent dans la nature, à les comprendre et à essayer de les reproduire afin de synthétiser des catalyseurs efficaces pour l'activation et la réduction de petites molécules telles que les protons ou le dioxygène. C'est pourquoi synthétiser des modèles de l'hydrogénase à NiFe, enzyme qui catalyse, de manière réversible, la réduction des protons en dihydrogène, intéresse particulièrement les chimistes. En reproduisant les éléments clés du site actif de ces enzymes au sein d'une molécule de synthèse, on peut alors développer de nouveaux catalyseurs à base de métaux non nobles pour la réduction des protons. D'autre part, l'activation et la réduction de O₂ par des complexes de manganèse contribue à comprendre quels sont les facteurs qui favorisent une réduction bi- ou tétra-électronique de O₂ pour produire soit H₂O₂, soit H₂O.

Mots-clés Chimie bio-inspirée, électrochimie, catalyse.

Abstract Nature knows how to do the job... and it does it right

Leonardo da Vinci used to say: « *Learn from Nature, it is in it that we'll find the future.* » This quote makes sense when we think about bio-inspired chemistry. It is a field in great expansion where the chemists' job is to be inspired by the chemical phenomena that occur in nature, to understand and to try to reproduce them in order to synthesize efficient catalysts for the activation and the reduction of small molecules such as protons or dioxygen for example. This is why in synthesizing a model of the NiFe hydrogenase, enzyme which reversibly catalyses proton reduction in dihydrogen, is particularly interesting for chemists. By reproducing in a synthetic molecule key elements of the active site of these enzymes, new catalysts using non-noble metals for proton reduction can be developed. The activation and the reduction of O₂ by manganese complexes in order to understand which factors promote a bi- or a tetra-electronic reduction of O₂ leading to the production of H₂O₂ or water have been synthesized and characterized.

Keywords Bio-inspired chemistry, electrochemistry, catalysis.

La chimie bio-inspirée

Le risque d'épuisement des ressources fossiles combiné aux problèmes environnementaux (émissions de CO₂) témoigne du caractère non durable du modèle énergétique actuel. Dans un contexte où la demande en énergie est toujours croissante, il devient nécessaire d'orienter cette transition énergétique vers un nouveau modèle, impliquant de nouvelles sources d'énergie alternatives, pour stopper l'actuelle dépendance aux énergies fossiles, génératrices de pollution.

L'hydrogène moléculaire (H₂) représente un vecteur énergétique idéal, et plus spécifiquement dans le secteur des transports. Utilisé dans une pile à combustible, il permet la production d'électricité de manière propre et efficace, avec l'eau comme seul déchet. Néanmoins, contrairement aux énergies renouvelables ou fossiles, H₂, sous sa forme moléculaire réduite, n'est pas directement disponible dans la nature. Il n'est présent que sous forme oxydée comme dans H₂O ou dans les molécules organiques de la biomasse. Ainsi, bien que l'utilisation de H₂ pose de nombreuses problématiques comme son stockage ou sa distribution, sa production reste un défi majeur car des réservoirs « indirects » de H₂ doivent être utilisés. De nos jours, 95 % de H₂ est produit par reformage des hydrocarbures (principalement le gaz naturel) [1]. Bien que ce processus reste actuellement le moins cher, il produit du dioxyde de carbone (CO₂). Par conséquent, ce procédé ne s'inscrit pas dans un schéma de développement durable et ne constitue pas une alternative à notre dépendance aux énergies fossiles.

Une façon non polluante de produire H₂ se fait par électrolyse de l'eau, en utilisant l'électricité qui provient elle-même de ressources d'énergie renouvelables (solaire, éolienne, etc.). Cependant, le catalyseur le plus utilisé dans les systèmes d'électrolyse à membrane polymère, du fait de son bon rendement et de son adaptabilité aux énergies renouvelables intermittentes, est composé de platine qui est un métal noble. Or, les ressources en platine sont limitées et le procédé est trop coûteux pour être utilisé à grande échelle. Dans ce contexte, la recherche de nouveaux catalyseurs qui ne contiennent pas de platine représente un défi majeur pour les chimistes.

Depuis des millions d'années, la nature a su développer des « machines » incroyables. Nous, scientifiques, l'avons bien compris. Notre objectif est donc de comprendre et/ou de mimer si possible les phénomènes qui se produisent dans la nature. Comment les plantes produisent-elles O₂ à partir de CO₂ et H₂O, ou encore comment les bactéries peuvent-elles produire H₂ ou de l'ammoniac de manière simple et efficace ? Pour réaliser ces transformations chimiques essentielles, la nature a recours à des enzymes. Ce sont des protéines contenant généralement un ion métallique (métalloenzymes), fabriquées par un organisme vivant, et dont le site actif a pour rôle d'accélérer une réaction chimique spécifique en abaissant son énergie d'activation. En tant que catalyseurs, ces enzymes sont restituées à la fin du processus. Les sites actifs peuvent être considérés comme des complexes inorganiques organisés et sophistiqués, dans lesquels l'ion métallique est directement lié à la protéine principalement par l'intermédiaire d'un

atome d'azote, d'oxygène et, dans une moindre mesure, par des atomes de soufre issus des acides aminés. Parmi les vingt acides aminés, seuls deux contiennent des atomes de soufre sous forme de fonction thiolate (cystéine) et de thioéther (méthionine), la cystéine étant majoritairement présente comme ligand dans les systèmes biologiques.

La cystéine figure parmi les acides aminés les moins abondants mais est le plus souvent hautement conservée dans le site actif des protéines. Sous sa forme thiolate (pKa ~ 8,5), on la trouve soit en tant que ligand monodentate, soit en tant que ligand pontant entre deux centres métalliques. Cette fonction thiolate présente des propriétés particulières qui permettent de conférer au centre métallique les propriétés désirées pour la réactivité ciblée : nucléophilicité (cinétique), haute affinité pour les ions métalliques, et/ou capacité de former des ponts disulfures.

Il a été estimé que plus de 50 % des protéines sont des métalloprotéines, pour lesquelles le métal est le plus souvent essentiel dans les réactions réalisées au sein du site actif comme le transfert d'électron ou l'activation de petites molécules (O₂, H₂, N₂...) entre autres.

Le but du chimiste est de s'inspirer de ces métalloenzymes en mimant, *via* des complexes moléculaires modèles, la structure et/ou la fonction du site actif d'une protéine d'intérêt à travers ses propriétés chimiques (propriétés électroniques, redox, réactivité). Ces modèles permettent de comprendre les systèmes biologiques par l'analyse du mécanisme à l'échelle moléculaire (caractérisation d'intermédiaires réactionnels) ainsi que le développement de nouveaux catalyseurs inspirés de ces systèmes. Dans ce contexte, les chimistes développent des séries de molécules modèles contenant l'ion métallique d'intérêt (sous une forme complexée) dans le but de comprendre et d'optimiser leur réactivité. En étudiant ces complexes modèles par des méthodes analytiques, spectroscopiques et théoriques, nous pouvons ainsi déterminer les facteurs structuraux, électroniques et redox nécessaires à leur réactivité (efficacité, sélectivité, spécificité).

Dans le contexte de cette thèse, nous nous sommes intéressés à comprendre le rôle des liaisons métal-thiolates au sein des métalloenzymes en utilisant une approche bio-inspirée pour l'activation des petites molécules telles que les protons et O₂ [2]. Cet article présente une partie de mes travaux de thèse qui s'insèrent dans un contexte sociétal actuel où l'utilisation d'énergie propre est fondamentale.

L'hydrogénase à NiFe

La nature a développé des catalyseurs actifs pour la production de H₂ : les hydrogénases. Il en existe deux classes, basées sur les métaux qui composent leur site actif : les hydrogénases [Fe-Fe] et les hydrogénases [Ni-Fe] [3]. Les hydrogénases catalysent la réduction réversible des protons en H₂ (réaction 1) à des fréquences catalytiques très élevées – jusqu'à 3 x 10⁴ cycles catalytiques par seconde à 30 °C – et à un potentiel proche de l'équilibre (- 400 mV_{ESH}, pH = 7) :



Notons que leurs performances rivalisent avec celles des catalyseurs à base de platine. Mais les hydrogénases naturelles sont coûteuses à isoler et à faire fonctionner dans leur environnement naturel (bactéries).

La première structure du site actif de l'hydrogénase à [NiFe] a été caractérisée en 1995 par Volbeda *et coll.* [4]. Il s'agit d'un

complexe original hétérobimétallique de NiFe composé d'un ion Fe coordonné à un ligand CO et à deux ligands CN⁻, et d'un ion Ni coordonné à quatre résidus cystéines, dont deux forment un pont entre les deux métaux (*figure 1*).

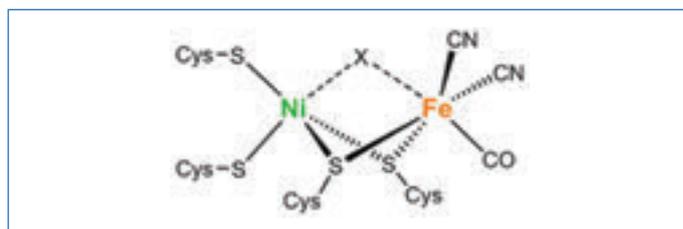


Figure 1 - Représentation du site actif de l'hydrogénase à [NiFe]. X = aucun ou H.

Reproduire la structure et les fonctions du site actif de l'hydrogénase [NiFe] par des mimes artificiels [5-7] représente un réel défi pour les chimistes du fait de sa structure dissymétrique originale, et un enjeu du fait de sa grande réactivité, notamment pour le développement d'applications technologiques pour la production de H₂. Malgré les grandes avancées dans la conception de modèles moléculaires dont la réactivité est localisée sur l'atome de Fe, il n'existe toujours pas de complexes qui miment précisément la structure et la réactivité centrée sur l'atome de Ni du site actif de l'hydrogénase [Ni-Fe]. Pour développer des complexes modèles efficaces de l'hydrogénase [NiFe], la réactivité doit être localisée sur l'atome de Ni grâce à un environnement adéquat. La conception du ligand est donc primordiale dans le sens où il doit stabiliser l'ion Ni à différents degrés d'oxydation, tout en maintenant un système hétérodinucléaire stable. C'est pourquoi le ligand bipyridine-bisthiolate que nous avons choisi est particulièrement intéressant car il permet la formation de complexes de Ni stables aux trois degrés d'oxydation du Ni, de +I à +III. Parallèlement, le synthon {FeCpCO}⁺, où Cp représente le ligand cyclopentadiényle, a déjà été utilisé comme substitut afin de mimer la partie {FeCO(CN)₂} de l'enzyme pour la conception de modèles NiFe (*figure 2*) [8].

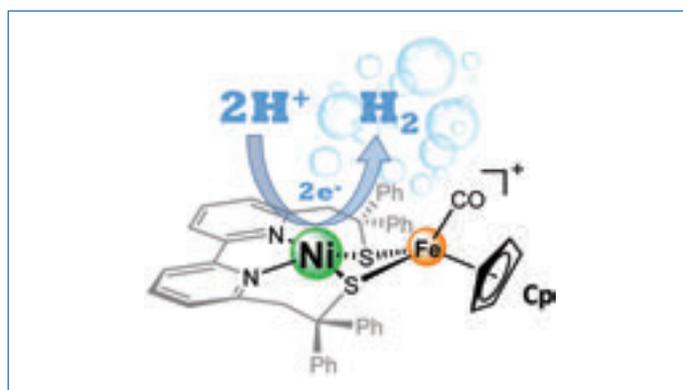


Figure 2 - Schéma représentant le complexe de NiFe, mimant l'hydrogénase naturelle et catalyseur actif pour la production de l'hydrogène. Cp : ligand cyclopentadiényle.

Dans ce contexte, nous avons synthétisé un complexe hétérodinucléaire de NiFe mimant le site actif de l'hydrogénase à NiFe, qui produit H₂ de manière catalytique et dont la réactivité a été partiellement recentrée sur l'atome de Ni, comme dans l'enzyme. Ce composé possède les meilleures performances catalytiques en tant que modèle structural et fonctionnel parmi les systèmes reportés dans la littérature [7]. Nous avons été en mesure de détecter deux intermédiaires réactionnels impliqués dans la production d'hydrogène qui reproduisent les états structuraux et électroniques des états

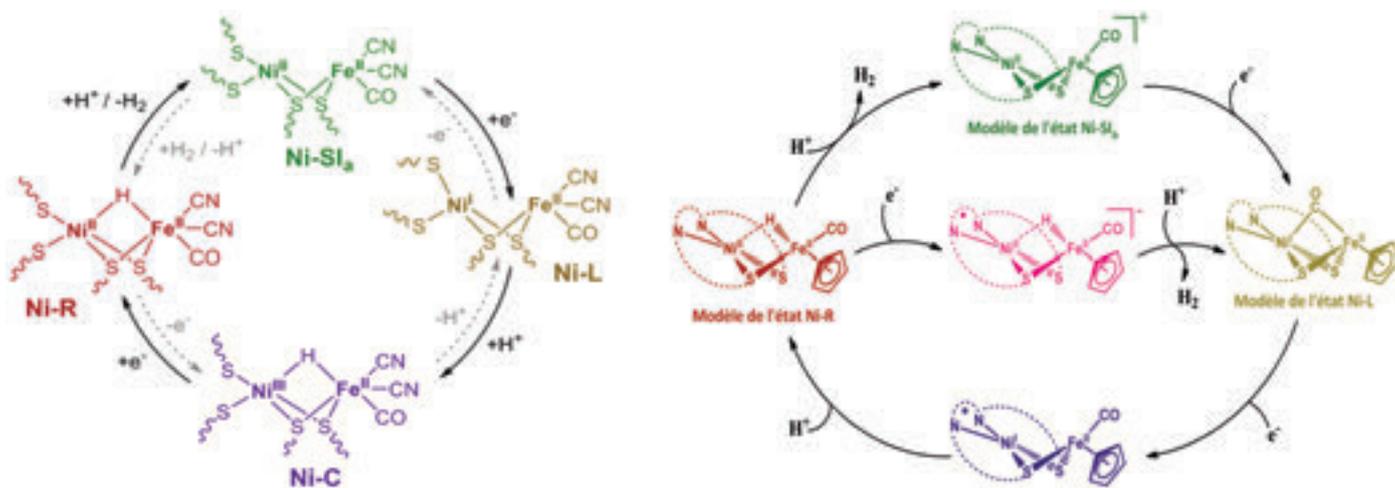


Figure 3 - À gauche : **cycle catalytique de l'enzyme naturelle**. Même si le mécanisme catalytique de la réduction des protons n'est pas entièrement connu, il a été montré qu'il existe trois états intermédiaires actifs impliqués durant la catalyse, soit Ni-L où Ni^{II} est réduit en Ni^I (jaune), puis Ni-C (violet) après que Ni-L a réagi avec H⁺ pour former une espèce Ni^{III}Fe^{II} avec un hydrure pontant, enfin Ni-R (rouge) où Ni-C est réduit pour former une espèce Ni^{II}Fe^{II} avec un hydrure pontant. C'est ce dernier intermédiaire qui forme H₂ et redonne le complexe initial. Au cours de cette catalyse, la réactivité est centrée sur Ni, seul ion dont le degré d'oxydation change. À droite : **schéma des modèles obtenus à partir du complexe de NiFe synthétisé**. Mécanisme inspiré du précédent pour le complexe de NiFe modèle. Basé sur des résultats expérimentaux et associés à des calculs théoriques, un mécanisme électrocatalytique (à partir de mesures électrochimiques) a été proposé, avec deux chemins possibles. Celui du haut est le moins favorable en comparaison avec celui du milieu. Contrairement à l'enzyme, une double réduction est nécessaire pour observer une activité catalytique. La première étape où Ni^{II} est réduit en Ni^I est commune à celle de l'enzyme, mais ici les électrons proviennent de la cathode. La deuxième étape consiste en une réduction centrée sur le ligand bipyridine (bleu). La formation d'un intermédiaire de type Ni-C est contournée dans notre système. Au cours de la troisième étape, l'espèce doublement réduite (bleu) réagit avec un proton pour donner l'espèce Ni^{II}Fe^{II} où Ni est coordonné à un hydrure (rouge). Enfin cette espèce réagit avec un proton pour libérer H₂. L'autre chemin, plus stable d'un point de vue énergétique, nécessite une réduction supplémentaire avant de réagir avec un proton pour libérer H₂.

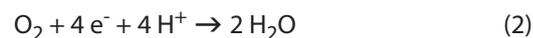
de l'enzyme (Ni-L et Ni-R) (figure 3). Une étude théorique mécaniste réalisée par Hall *et coll.* a révélé que le ligand hydrure est pontant entre les deux ions métalliques (au lieu de la liaison terminale de Ni comme suggéré dans l'étude initiale), ce qui est rendu possible grâce à l'hémilabilité des dithiolates pontants. Cette espèce d'hydrure Ni^{II}Fe^{II} nécessite une activation réductrice supplémentaire avant que l'évolution H₂ ne puisse se produire [9].

La vitesse de catalyse de ce composé pour la production de H₂ montre qu'il existe une synergie des ions Ni et Fe pour cette réactivité. En effet, le complexe mononucléaire de Ni présente une activité dix fois moins importante que le dimère de NiFe, et cette activité est nulle pour le monomère de Fe. Ce complexe de NiFe est donc le premier modèle où l'activité redox est centrée sur le Ni.

Comment activer O₂, molécule inerte ?

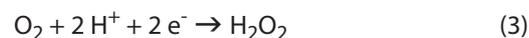
L'activation de O₂ est une étape critique dans de nombreux processus biologiques fondamentaux [10]. En effet, l'oxygène représente 21 % des composants de l'air que nous respirons. Il est nécessaire à la survie de nombreuses espèces vivantes comme les animaux, les plantes, les bactéries aérobies, pour la production d'énergie ou le métabolisme par exemple. L'oxygène présent dans notre atmosphère est l'élément qui permet la formation d'un gradient d'énergie responsable du maintien de la vie sur Terre à travers le processus biologique de la photosynthèse. Les organismes photosynthétiques utilisent l'énergie éphémère contenue dans un photon en rompant et formant des liaisons chimiques. Ces organismes génèrent O₂ grâce à l'oxydation de l'eau. Les électrons libérés au cours de ce processus sont utilisés pour réduire le carbone inorganique en carbone organique dans le but de générer de nouvelles molécules. Cette énergie redox stockée peut être libérée par l'oxydation des nouvelles molécules synthétisées, permettant ainsi à l'oxygène d'être réduit à quatre électrons en présence

de protons pour générer H₂O (réaction 2). Ce phénomène est communément appelé respiration aérobie.



La réduction de O₂ à quatre électrons est également impliquée pour la génération électrique d'énergie dans les systèmes de piles à combustible [11]. Ces piles se divisent en deux compartiments (anode et cathode) reliés par des membranes représentant l'électrolyte. Les protons issus de l'hydrogène, H₂, oxydé à l'anode traversent la membrane pour se retrouver du côté de la cathode. Les électrons, quant à eux, empruntent un circuit extérieur en générant un courant électrique. Ils vont ainsi se retrouver du côté de la cathode et participer à la réduction de O₂ selon la réaction 2.

L'oxygène peut être également réduit à deux électrons, générant ainsi H₂O₂ qui est un agent oxydant polyvalent et peu toxique pour l'environnement (réaction 3) :



Le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ se trouve être également un bon candidat comme vecteur énergétique dans les piles à combustible grâce à sa haute densité énergétique du fait de son état liquide à température ambiante. L'avantage d'utiliser H₂O₂ comme vecteur énergétique est que les sous-produits redox sont O₂ et H₂O. Il peut être considéré comme une alternative énergétique au pétrole ou à H₂.

Par ailleurs, les métaux de transition sont connus pour leur capacité à faciliter et à contrôler l'activation de O₂. Comment celui-ci peut être activé par des complexes métalliques demeure une question centrale pour les chimistes [2, 12-13]. Dans ce contexte, l'étude de systèmes homogènes (en solution sans électrodes) à base de métaux de transition est particulièrement intéressante pour clarifier les détails mécanistiques de l'activation de O₂. Comprendre le rôle de l'ion métallique et le mécanisme à l'échelle moléculaire, plus particulièrement par la caractérisation d'intermédiaires réactionnels, est crucial

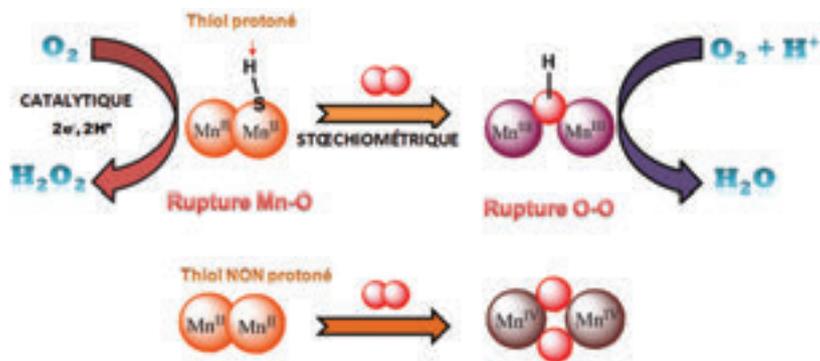
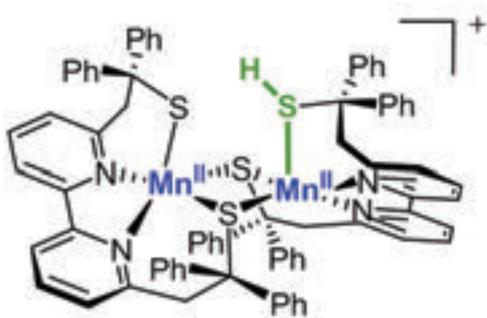


Figure 4 - À gauche : représentation du dimère de Mn^{II} où le thiol est protoné (hydrogène en rouge). À droite : schéma montrant la réactivité du complexe de Mn^{II} avec O_2 (boule rouge). En condition catalytique, le complexe de Mn^{II} catalyse la réduction de O_2 en H_2O_2 en présence d'électrons fournis par l'agent réducteur sacrificiel (octaméthylferrocène) et de protons (2,6-lutidinium tétrafluoroborate). Au cours de ce processus, on observe une coupure de la liaison Mn-O conduisant à une réduction à deux électrons de O_2 en H_2O_2 . En condition stœchiométrique, lorsque le thiolate est protoné, le dimère de Mn^{III} est formé puis réagit avec un proton conduisant à la formation de H_2O résultant d'une coupure O-O. Lorsque le thiolate est déprotoné à l'aide d'une base (NaH) et en présence de O_2 , il se forme un dimère de Mn^{IV} bis μ -oxo. L'état de protonation du thiol joue donc un rôle primordial dans la réactivité de ce complexe de Mn^{II} .

pour le développement de catalyseurs efficaces. Il est aussi important de comprendre quels sont les facteurs qui vont favoriser une réduction de O_2 à deux électrons donnant H_2O_2 ou à quatre électrons donnant H_2O [12].

C'est dans ce contexte, au travers d'études spectroscopiques (absorption et diffraction des rayons X, électrochimie, absorption UV-visible) combinées à des études de chimie théorique, que nous avons montré qu'un complexe dinucléaire de Mn^{II} à ligand thiolate était capable de catalyser la réduction de O_2 en présence d'un excès de protons et d'un agent réducteur sacrificiel (molécule fournissant irréversiblement des électrons) de manière efficace et sélective pour la formation de H_2O_2 (figure 4). Il a été aussi mis en évidence que ce même complexe, en fonction de son état initial de protonation, contrôlait de manière sélective la formation de complexes à haut degré d'oxydation de Mn avec O_2 : soit un complexe dinucléaire de Mn^{IV} avec deux ponts oxo, soit un complexe dinucléaire de Mn^{III} à pont hydroxo (lorsque le ligand thiolate est protoné) [13].

Chimie bio-inspirée et transition écologique...

L'objectif de ce travail de thèse était d'améliorer les connaissances sur le rôle des liaisons métal-thiolates au sein des métalloenzymes en utilisant une approche bio-inspirée par l'étude des propriétés structurales et électroniques de modèles chimiques, ainsi que de leur réactivité. Les projets développés ont traité de complexes modèles de l'hydrogénase [NiFe] et de catalyseurs à base de manganèse pour la réduction de O_2 . La nature a encore de nombreuses choses à nous apprendre. À nous d'en tirer les avantages et bénéfices pour une chimie verte plus durable.

[1] Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible (AFHYPAC), *Mémento de l'Hydrogène*, 2014, 3.1.1, www.afhypac.org/documents/tout-savoir/fiche_3.1.1_production_partir_de_fossiles_rev.sept2014_ta.pdf

[2] Brazzolotto D., Activation de petites molécules par des complexes bio-inspirés à liaisons métal-thiol, Thèse de l'Université Grenoble Alpes, 2016.

[3] Lubitz W., Ogata H., Rüdiger O., Reijerse E., Hydrogenases, *Chem. Rev.*, 2014, 114, p. 4081.

[4] Volbeda A., Charon M.-H., Piras C., Hatchikian E.C., Frey M., Fontecilla-Camps J.C., Crystal structure of the nickel-iron hydrogenase from *Desulfovibrio gigas*, *Nature*, 1995, 373, p. 580.

[5] Tard C., Pickett C.J., Structural and functional analogues of the active sites of the [Fe]-, [NiFe]-, and [FeFe]-hydrogenases, *Chem. Rev.*, 2009, 109, p. 2245.

[6] Ohki Y., Tatsumi K., Thiolate-bridged iron-nickel models for the active site of [NiFe] hydrogenase, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, p. 973.

[7] Brazzolotto D., Gennari M., Queyriaux N., Simmons T.R., Pécaut J., Demeshko S., Meyer F., Orio M., Artero V., Duboc C., Nickel-centred proton reduction catalysis in a model of [NiFe] hydrogenase, *Nat. Chem.*, 2016, 8, p. 1054.

[8] Canaguier S., Artero V., Fontecave M., Modelling NiFe hydrogenases: nickel-based electrocatalysts for hydrogen production, *Dalt. Trans.*, 2008, p. 315.

[9] Tang H., Hall M.B., Biomimetics of [NiFe]-hydrogenase: nickel- or iron-centered proton reduction catalysis?, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, p. 18065.

[10] Hohmann-Marriott M.F., Blankenship R.E., Evolution of photosynthesis, *Ann. Rev. Plant Biol.*, 2011, 62, p. 515.

[11] de Poulpiquet A., Biopiles enzymatiques H_2/O_2 : nanostructuration de l'interface électrochimique pour l'immobilisation des enzymes redox, *L'Act. Chim.*, 2016, 411, p. 17.

[12] Gennari M., Brazzolotto D., Pécaut J., Cherrier M.V., Pollock C.J., DeBeer S., Retegan M., Pantazis D.A., Neese F., Rouziers M. et al., Dioxygen activation and catalytic reduction to hydrogen peroxide by a thiolate-bridged dimanganese(II) complex with a pendant thiol, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, p. 8644.

[13] Brazzolotto D., CantúReinhard F.G., Smith-Jones J., Retegan M., Amidani L., Faponle A.S., Ray K., Philouze C., DeVisser S.P., Gennari M. et al., A high-valent non heme μ -oxo Mn^{IV} dimer generated from a thiolate-bound Mn^{II} complex and O_2 , *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56, p. 8211.

Deborah BRAZZOLOTTO

effectue actuellement un stage post-doctoral dans le Département de chimie de l'Université de Californie à Irvine (États-Unis).

Elle a reçu le **Prix de thèse 2017 de la division de Chimie physique de la Société Chimique de France**. Sa thèse, financée par le Labex ARCANÉ, a été encadrée par Carole Duboc et Marcello Gennari, Équipe Cire, Département de Chimie Moléculaire, Université Grenoble Alpes, CNRS UMR 5250, Grenoble.



* deb.brazzolotto@gmail.com

Quelques pistes de travaux pratiques pour introduire un cours d'électrochimie

Résumé Cet article présente quelques manipulations d'électrochimie réalisables dans les lycées au niveau BTS, IUT, CPGE ou à l'université. L'utilisation d'un matériel assez simple permet de se concentrer sur les phénomènes physico-chimiques et de dégager des comportements qualitatifs de cellules électrochimiques modèles. Cette approche permet également d'aborder quelques aspects plus quantitatifs relatifs à la formule de Nernst ou à la diffusion des ions à proximité des électrodes. L'étude des phénomènes électrochimiques au cours d'un dosage permet d'envisager diverses méthodes de suivi pour pallier les instabilités de potentiel parfois rencontrées lors de titrages potentiométriques.

Mots-clés Enseignement, électrochimie, courbe courant-potentiel, diffusion, formule de Nernst, titrage potentiométrique, titrage ampérométrique, travaux pratiques CPGE, licence.

Abstract Some practical courses to introduce electrochemistry

The aim of this article is to present few examples of experimental work in electrochemistry. Those provide a basis for reflexion for undergraduate students. Material and methods are simple in order to focus on the qualitative physics and chemistry of classical electrolytic systems. A quantitative study is proposed around the Nernst equation and diffusion phenomena near the electrodes. Titration techniques are discussed, with an emphasis on instabilities of the potential that sometimes occur during potentiometric titrations.

Keywords Teaching, electrochemistry, current-voltage curve, diffusion, Nernst equation, potentiometric titration, amperometric titration, practical work, licence.

État d'esprit

Le tracé de caractéristiques courant-potentiel est souvent présenté comme requérant un matériel spécifique (potentiostats munis de boucles de rétroactions, électrodes tournantes, réacteurs particuliers, etc.). Une approche consistant à utiliser les outils disponibles classiquement dans un lycée montre qu'on peut néanmoins illustrer de nombreux phénomènes avec un objectif de formation d'étudiants de niveau L1-L3 dans un cadre universitaire, BTS, IUT ou classes préparatoires aux grandes écoles (CPGE). On peut ainsi se concentrer sur les aspects physico-chimiques sans que les étudiants ne soient confrontés à un équipement nouveau qui ajoute à la confusion d'une discipline souvent perçue comme ardue. Les CPGE MP et PC [1] ont servi de cadre à une mise en situation qui ne sera pas discutée ici, l'objectif étant plutôt de proposer quelques bases techniques dont les enseignants pourront s'inspirer pour construire leurs propres pratiques.

Systèmes étudiés

Les caractéristiques courant-potentiel proposées permettent d'aborder différents aspects des programmes de CPGE. Plusieurs systèmes électrolytiques sont étudiés sur une électrode de platine (on peut envisager une complexité graduelle) :

- Étude de deux électrolytes : solution aqueuse d'acide sulfurique et solution aqueuse de chlorure de potassium :
- mise en évidence des murs du solvant,
- inactivité des ions sulfate,
- évolution de la position des murs de solvant en lien avec la résistivité du milieu,
- apparition d'une vague d'oxydation des ions chlorure,
- inactivité des ions potassium.

- Étude d'une solution aqueuse d'ions hexacyanoferrate(II) et (III) :

- paliers de diffusion,
- détermination d'un potentiel standard apparent,
- effet de l'agitation.
- Étude de l'évolution de la composition d'un milieu au cours d'un dosage des ions Fe^{II} par les ions Ce^{IV} :
- détermination d'un potentiel standard apparent et formule de Nernst,
- systèmes rapides et lents,
- évolution du courant limite de diffusion avec la concentration au sein de la solution de l'espèce diffusante,
- justification des instabilités de potentiel au cours du titrage potentiométrique,
- techniques substitutives de titrage.

Matériel et méthodes

Les couples proposés (de type III, avec les constituants physico-chimiques des couples redox tous solubles dans la solution électrolytique) permettent d'envisager une électrode de platine comme électrode de travail ; elle sera utilisée pour toutes les études qui suivent sans que ce soit nécessairement repris. Les dimensions du fil de platine des électrodes classiquement disponibles dans les établissements d'enseignement conduisent à proposer l'utilisation d'une électrode de graphite comme contre-électrode. Celle-ci présente l'avantage d'une certaine inertie chimique (pour les potentiels envisagés) et d'une surface très supérieure à l'électrode de travail, ne limitant pas les échanges électroniques. Une électrode au calomel saturée, protégée par une allonge remplie d'une solution de nitrate de potassium, est utilisée comme électrode de référence (*figure 1*). On note qu'une électrode de référence $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ devrait pouvoir convenir. Par la suite, toutes les



Figure 1 - Électrodes utilisées (de gauche à droite) : électrode au calomel saturée avec allonge de protection, électrode de platine, électrode de graphite.

valeurs de potentiel sont néanmoins rapportées à l'électrode standard à hydrogène. Sauf indication contraire, le milieu est agité (par un turbulent et un agitateur magnétique) de façon suffisamment vigoureuse pour que les dégagements gazeux aux électrodes ne s'accumulent pas sous forme de grosses bulles, mais sans que des bulles issues de l'atmosphère ne viennent perturber le milieu en l'absence de dégagement. La commande et l'acquisition sont effectuées *via* une carte SYSAM SP5 connectée à un ordinateur équipé du logiciel LatisPro (figure 2a) ; ce dispositif permet d'imposer une rampe de tension entre l'électrode de travail et la contre-électrode (entre - 10 et + 10 V sur une durée de 30 s). La mesure de l'intensité du courant est envisagée par acquisition de la

tension aux bornes d'une résistance de 47Ω , valeur faible pour limiter la chute ohmique du dispositif. À ce titre, on veille également à placer l'électrode de travail et la contre-électrode au plus près l'une de l'autre (environ 0,5 cm, figure 2b) de façon à limiter la résistance de la portion de solution entre les deux électrodes.

On peut fournir le schéma du montage aux étudiants ou les laisser le concevoir sur la base du schéma général du montage à trois électrodes. Cette dernière option a été envisagée au cours de la séance qui a été proposée aux étudiants ; ils conçoivent assez vite un montage valable sur le papier (la réalisation peut requérir l'aide de l'enseignant). On peut utiliser le montage présenté à la figure 2c.

Étude de deux électrolytes

Solution d'acide sulfurique

On place le dispositif électronique précédent dans une solution d'acide sulfurique de concentration $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. La courbe associée est présentée à la figure 3. On observe des dégagements gazeux lors de l'excitation du système par la rampe de tension. La courbe obtenue a l'allure attendue. Ce premier exemple simple permet d'illustrer la notion de domaine d'inertie électrochimique du solvant, entre 0 et 1,6 V environ dans ce cas. L'étude de la position des murs de solvant en fonction du pH n'a pas donné satisfaction, malgré des tentatives pour maintenir la conductivité de la solution par ajout d'un électrolyte support (K_2SO_4) : la lecture d'une surtension limite à courant nul n'est pas aisée et l'erreur de lecture sur les courbes est supérieure à la variation de la surtension qu'on souhaite mesurer.

L'inertie redox des ions sulfate dans un tel milieu peut être abordée sans preuve formelle ; les valeurs des potentiels marquant les limites du domaine d'inertie électrochimique sont plus significatives des couples $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ que des couples envisageables pour les sulfates. La réduction possible de ceux-ci en soufre colloïdal (ou déposé sur l'électrode) n'est pas observée à l'échelle de l'expérience, que ce soit sur les courbes (où on aurait une vague de réduction à $i < 0$) ou par l'aspect du milieu qui reste limpide, non coloré.

Solution de chlorure de potassium

On effectue deux tracés pour des concentrations en KCl de $1,0$ et $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6,2$). On note bien que les électrodes doivent être maintenues à distance constante si on

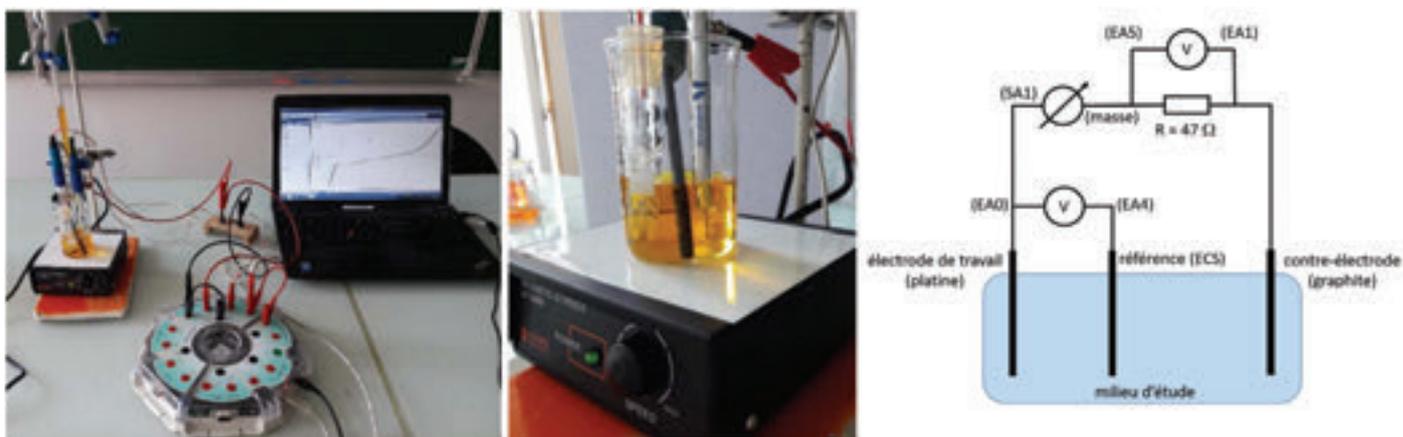


Figure 2 - Montage utilisé pour l'acquisition des caractéristiques courant-potential (de gauche à droite) : photo du dispositif ; disposition des électrodes ; schéma de principe (ECS : électrode au calomel saturée).

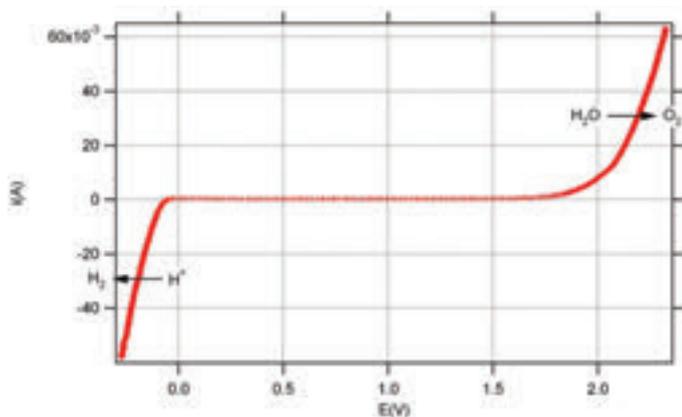


Figure 3 - Caractéristique courant-potentiel d'une solution de H_2SO_4 de $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

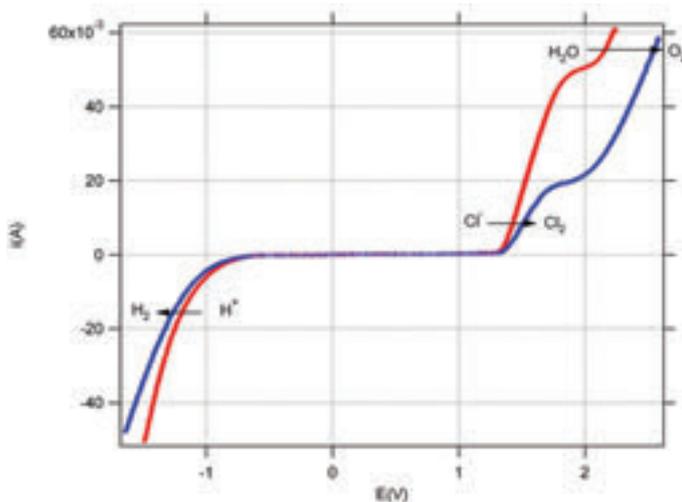


Figure 4 - Caractéristique courant-potentiel d'une solution de KCl de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (en rouge) et $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (en bleu).

veut pouvoir comparer les résultats des deux acquisitions. Les courbes obtenues (figure 4) permettent de mettre en évidence plusieurs phénomènes :

- le domaine d'inertie électrochimique du solvant (l'eau) est modulé par la nature du support électrolytique : entre -0,5 et 1,2 V ;

- l'oxydation des ions chlorure en dichlore ($i > 0$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$) est bien visible à partir de 1,2 V, affectée par la concentration de l'électrolyte ;

- la limitation de la vitesse d'oxydation des ions chlorure par diffusion est visible *via* l'apparition d'une ébauche de palier de courant. On remarque ici que la division par deux de la concentration n'abaisse pas le palier d'autant car l'oxydation de l'eau vient se superposer au phénomène, ce qui explique par ailleurs qu'on n'observe pas vraiment de palier de courant ;

- la partie de courbe correspondant à la réduction ($i < 0$) est forcément liée à l'eau et non aux ions potassium, car son allure n'est que peu affectée par la dilution : les ions potassium sont inertes dans l'eau d'un point de vue redox ($E^\circ(\text{K}^+/\text{K}(s)) = -2,93 \text{ V}$). On note tout de même que la dilution affecte la résistivité du milieu et que les courants atteints à un potentiel donné sont plus faibles (en valeur absolue) dans le cas de la solution diluée.

L'étude préalable de ces électrolytes permet d'envisager ensuite des systèmes plus complexes dans le domaine d'inertie électrochimique du solvant.

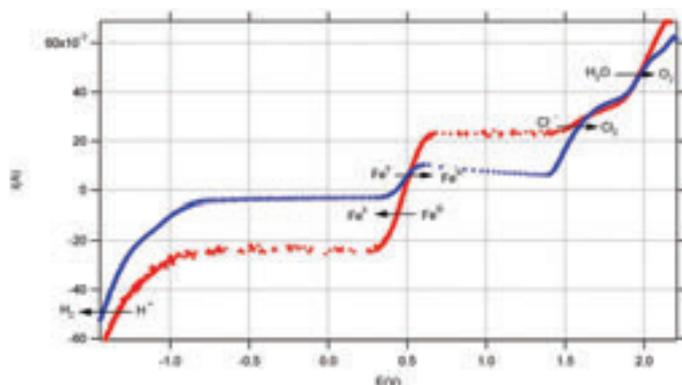


Figure 5 - Caractéristique courant-potentiel d'une solution aqueuse équimolaire d'hexacyanoferrate(II) et (III) de potassium ($1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) dans KCl (1 mol L^{-1}) sous forte agitation (en rouge) et sous faible agitation (en bleu).

Étude d'une solution aqueuse d'ions hexacyanoferrate(II) et (III)

Une solution aqueuse équimolaire d'hexacyanoferrate(II) et (III) de potassium ($1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) dans KCl (1 mol L^{-1}) est soumise à la rampe de tension sous agitation plus ou moins forte. Les caractéristiques courant-potentiel sont présentées à la figure 5. On y retrouve les murs du solvant et la vague d'oxydation des ions chlorure. Le système $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ présente ici les caractéristiques d'un système rapide [2] puisqu'aucun palier à courant nul n'est observé. Les paliers de courant, aussi bien en oxydation qu'en réduction, sont bien plus visibles que dans le cas des ions chlorure.

On note l'effet d'une agitation faible : la valeur absolue du courant limite de diffusion s'abaisse (à condition d'avoir maintenu la position des électrodes). On peut proposer une interprétation qualitative. La diminution de l'agitation accroît l'épaisseur de la couche limite de diffusion, ce qui diminue la valeur du gradient de concentration au voisinage de l'électrode et ralentit dès lors l'apport de matière à la surface de celle-ci. On note par ailleurs un affaissement du palier d'oxydation pour les hautes valeurs du potentiel, phénomène peut-être lié à la vitesse de balayage en tension (on atteindrait la limite de la stationnarité), mais nous n'avons pas réussi à obtenir une démonstration convaincante à ce sujet.

Le potentiel mesuré à courant nul devrait permettre de retrouver le potentiel standard du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. On note tout d'abord que cette valeur semble affectée par les conditions d'agitation. Dans le cas où l'agitation permet d'obtenir des paliers de diffusion stables, on obtient un potentiel de 0,48 V (valeur tabulée à 0,36 V). L'écart important, reproduit systématiquement, n'a pas pu être expliqué de façon simple. Une force ionique globalement importante est peut-être à l'origine de cet écart.

Étude de l'évolution de la composition d'un milieu au cours d'un titrage des ions Fe^{II} par les ions Ce^{IV}

Le titrage des ions Fe^{II} par les ions Ce^{IV} peut se modéliser par la réaction simplifiée d'équation suivante :



Un suivi potentiométrique à courant nul semble envisageable au premier abord [3]. Il avait été effectué au cours d'une séance de travaux pratiques précédente et on avait pu faire remarquer aux étudiants que des problèmes de stabilité de potentiel

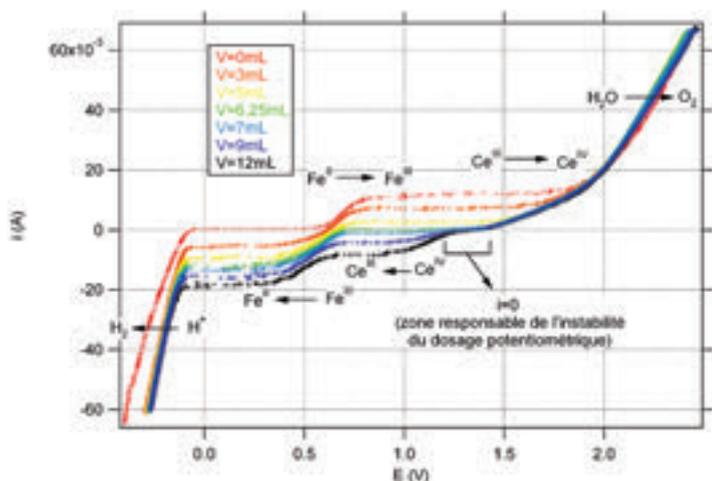


Figure 6 - Caractéristiques courant-potential pour le suivi du titrage de 25 mL d'une solution de sel de Mohr ($1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) par du sulfate de cérium(IV) ($4,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) en milieu sulfurique. Toutes les courbes ne sont pas tracées pour la lisibilité de la figure.

apparaissent au voisinage de l'équivalence et au-delà. La présente étude permet de rationaliser ces phénomènes et d'envisager des solutions de remplacement. On réalise pour cela l'acquisition de caractéristiques courant-potential après différents ajouts (*via* une burette graduée de 10 mL) d'une solution aqueuse de sulfate de cérium(IV) de concentration $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ à une prise d'essai de 25,0 mL d'une solution aqueuse de sel de Mohr ($1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$)⁽¹⁾. Une quinzaine de courbes peuvent être ainsi réalisées (en maintenant les électrodes à distance constante), dont quelques-unes sont reproduites à la figure 6.

On peut repérer sur ces courbes la vague d'oxydation des ions Fe^{II} avec le palier de diffusion correspondant et celle d'oxydation des ions Ce^{III} formés au cours du titrage. Cette vague doit apparaître dès les premiers ajouts, mais elle n'est réellement visible qu'à partir de 3 mL versés. La vague de réduction des ions Fe^{III} formés s'observe dès les premiers ajouts, avec le palier de diffusion correspondant. Au-delà de l'équivalence, on voit apparaître la vague de réduction des ions Ce^{IV} mis en excès, avec le palier de diffusion correspondant. Cette vague vient s'ajouter à celle des ions Fe^{III} .

Les courbes de la figure 6 permettent de cerner l'origine des instabilités de potentiel lors du titrage potentiométrique. À partir de l'équivalence, on note la présence d'une plage de potentiel à $i = 0$: entre 0,75 et 1,4 V environ pour $v = 6,25 \text{ mL}$ (équivalence) et entre 1,3 et 1,4 V pour $v > 6,25 \text{ mL}$. Si l'instabilité à l'équivalence est inhérente à la méthode, celle qui perdure au-delà est due aux propriétés redox du couple $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$; ce système présente des surtensions limites à courant nul non négligeables. Cette expérience permet d'approcher ce type de phénomène avec les étudiants et dans le même temps, on remonte à l'origine d'un phénomène dont ils sont familiers au cours des titrages.

On peut envisager une exploitation plus quantitative des courbes : la connaissance des concentrations des solutions utilisées permet d'établir un lien entre $[\text{Fe}^{\text{II}}]$ et le courant limite de diffusion i_{lim} de la vague d'oxydation avant l'équivalence (pour certains étudiants, c'est aussi l'occasion de revenir sur l'analyse du contenu du milieu réactionnel au cours du dosage). La figure 7 reporte l'évolution de ce courant limite.

On y retrouve la relation de proportionnalité qu'on peut démontrer par ailleurs. La partie de courbe au voisinage de $i = 0$ avant l'équivalence permet aussi d'envisager une vérification expérimentale de

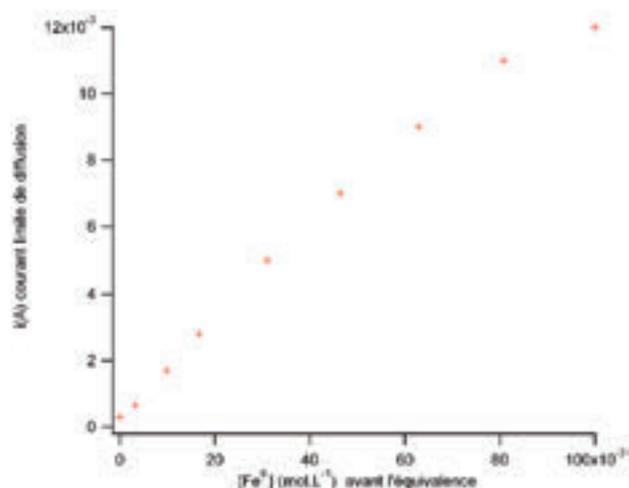


Figure 7 - Évolution du courant limite de diffusion des ions Fe^{II} en fonction de leur concentration.

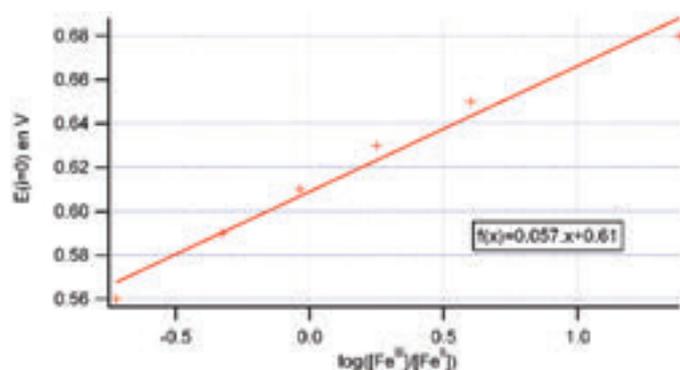


Figure 8 - Vérification de la formule de Nernst pour le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$.

la formule de Nernst. Dans la mesure où le système $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ semble avoir un comportement rapide sur l'électrode de platine, on peut reporter la valeur du potentiel mesuré en fonction du logarithme du rapport des concentrations en Fe^{III} et en Fe^{II} (figure 8) : les mesures donnent un comportement à peu près linéaire. De l'équation de la droite de régression, on extrait un coefficient directeur de 0,057 V et on retrouve le potentiel standard du couple en milieu sulfate $E^\circ = 0,61 \text{ V}$ (valeur tabulée : 0,68 V).

Titrages de remplacement

Si le programme de CPGE n'envisage pas de capacité exigible sur les titrages de remplacement proposés ci-après, on peut néanmoins étendre la réflexion, voire envisager une mise en œuvre dans les établissements universitaires équipés de systèmes potentiostatiques et/ou intensiostatiques.

Une approche simple pour stabiliser les mesures consiste à modifier la nature du système : on modifie par exemple la réactivité des espèces présentes par l'ajout d'orthophénantroline [3].

L'allure des courbes de la figure 6 permet de discuter du choix d'un potentiel adapté à un titrage ampérométrique. Pour ce genre de titrage, il faut pouvoir observer une rupture dans la courbe de courant mesuré en fonction du volume ajouté pour un potentiel imposé. Le choix d'un potentiel dans la zone du palier de diffusion des ions Fe^{II} tel que $i = 0$ après le point d'équivalence doit permettre d'observer deux portions de droites telles que présentées à la figure 9 – titrage simulé d'après les courbes $i-E$ mesurées pour un potentiel $E_{\text{imposé}} = 1,3 \text{ V}$.

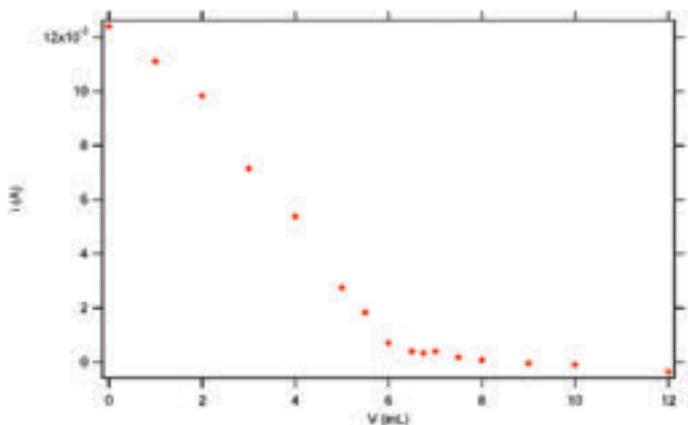


Figure 9 - Simulation d'un titrage ampérométrique des ions Fe^{II} (25 mL de solution de sel de Mohr $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) par les ions Ce^{IV} (solution de sulfate de cérium $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) à $E_{\text{imposé}} = 1,3 \text{ V}$ d'après les courbes $i-E$ mesurées.

Enfin, pour un titrage potentiométrique à courant imposé, on fixe un très faible courant et on reporte le potentiel en fonction du volume ajouté. Le courant imposé permet de s'affranchir des instabilités de potentiel à $i = 0$, puisqu'il y a unicité du volume pour lequel le système présente un palier de diffusion à i imposé par l'opérateur, et donc un seul volume pour lequel on est susceptible d'observer une instabilité du potentiel. La valeur de ce courant imposé doit rester très faible pour minimiser la modification du système par électrolyse (ce qui fausserait le titrage). La figure 10 présente l'allure de la courbe de suivi potentiométrique simulée à partir des courbes $i-E$ mesurées pour un courant imposé de 0,1 mA (choix limité par la précision de nos mesures, mais on peut travailler expérimentalement à $1 \mu\text{A}$). On note la netteté du saut de potentiel à l'équivalence.

L'enseignement de l'électrochimie se heurte parfois au manque de données expérimentales facilement accessibles et commentées : combien d'ouvrages ou d'énoncés de concours ne proposent que des allures de courbes $i-E$ éloignées de la réalité, sans ordre de grandeur. Cet article montre comment on peut générer et exploiter de telles données à des fins d'enseignement sans faire appel à un appareillage de haute technicité. Les données recueillies peuvent faire l'objet d'approches qualitatives ou quantitatives selon le niveau des étudiants ou les objectifs pédagogiques. D'autres dispositifs ont été développés à des fins d'enseignement – on pourra se référer aux travaux de M. Deluzarche *et coll.* à propos des montages potentiostatiques [4]. Les auteurs, non spécialistes,

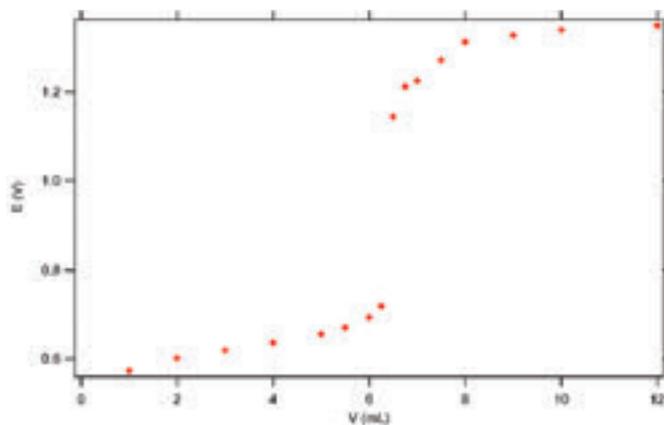


Figure 10 - Simulation d'un titrage potentiométrique des ions Fe^{II} (25 mL de solution de sel de Mohr $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) par les ions Ce^{IV} (solution de sulfate de cérium $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) à $i_{\text{imposé}} = 0,1 \text{ mA}$ d'après les courbes $i-E$ mesurées.

espèrent que leur expérience pourra conduire à de nouvelles vocations pour nourrir la communauté d'exemples variés qui enrichiront les discussions et conduiront à une meilleure formation des étudiants en électrochimie, domaine en nécessaire expansion dans le contexte des transitions énergétiques [5].

Les auteurs remercient Marjorie Pescheux, professeur au lycée Jean-Baptiste Corot (Savigny-sur-Orge), pour ses discussions constructives et l'équipe technique du lycée pour son aide précieuse.

(1) Les solutions sont réalisées dans H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ pour acidifier le milieu et ainsi éviter la précipitation des ions métalliques.

[1] Programmes officiels de CPGE : *Bulletin officiel spécial n° 1 du 23 janvier 2014*.

[2] Lefrou C., Fabry P., Poignet J.C., *Électrochimie : concepts fondamentaux illustrés*, EDP Sciences, 2013.

[3] Mesplède J., Randon J., *100 manipulations de chimie générale et analytique*, Bréal, 2004.

[4] Deluzarche M., Zimmerlin E., Réalisation d'un potentiostat. Tracé de courbes intensité-potentiel, *Le Bup*, 2002, 840, p. 103; Deluzarche M., Steinmetz V., Interfaçage d'un potentiostat, *Le Bup*, 2015, 964, p. 763.

[5] Chimie et transition énergétique, *L'Act. Chim.*, 2016, 408-409, p. 11-99.

Jérôme JOUBERT et Stéphane JURINE,
professeurs agrégés de sciences physiques au lycée
Jean-Baptiste Corot, Savigny-sur-Orge.

* jmajoubert@free.fr, sjurine@gmail.com



Culture
sciences Chimie





Mis à disposition
**CAPES et
AGRÉGATION**
aux épreuves orales

Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les
**PROGRAMMES
D'ENSEIGNEMENT**
Contenu validé par des
CHERCHEURS

Articles, Vidéos, Diaporamas
AGENDA, ACTUALITÉS
événements, conférences, parutions
scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Distinctions

David O'Hagan, prix international Henri Moissan 2018



Créé en 1986 à l'occasion du centenaire de l'isolement du fluor par Henri Moissan en 1886 – découverte qui avait valu à son auteur le premier prix Nobel de chimie décerné à un Français en 1906 –, le Prix international Henri Moissan récompense tous les trois ans

un chercheur de stature internationale ayant œuvré dans les domaines du fluor et des produits fluorés. Depuis 2006, la Fondation de la Maison de la Chimie en assume la gestion, donnant ainsi une structure pérenne à cette récompense prestigieuse.

Le prix 2018 est attribué à David O'Hagan, professeur et directeur du Département de Chimie organique à l'Université de St Andrews (R.-U.), pour ses travaux en chimie organique et biomédicale des molécules fluorées, et en particulier pour la découverte et l'étude de la fluorinase, première enzyme fluorée connue.

L'utilisation de cette molécule en tomographie à émission de positrons (TEP scan) a permis des avancées majeures en imagerie médicale, et notamment en oncologie. Il a également établi les détails de la voie de biosynthèse du fluoroacétate et d'autres produits naturels fluorés dans les bactéries. L'enzyme fluorinase est maintenant utilisée pour introduire le fluor-18 dans la biocatalyse dans l'eau, pour l'imagerie TEP. Il s'intéresse également depuis longtemps à la synthèse et à l'influence stéréoelectronique du fluor dans les composés organiques. Ceci s'est cumulé dans la récente synthèse de all-cis-1,2,3,4,5,6-hexafluorocyclohexane, un composé aux propriétés anormalement polaires qui suscite l'intérêt des théoriciens et des chimistes des matériaux.

Le prix lui a été remis lors du 22^e Symposium international sur la chimie du fluor qui s'est tenu en juillet dernier à Oxford (R.-U.). La Médaille Moissan 2018, spécialement conçue pour cette occasion, lui sera remise par Bernard Bigot, président de la Fondation de la Maison de la Chimie et président du Comité scientifique du Prix Moissan, lors du symposium « Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies » organisé le 7 novembre prochain à Paris par la Fondation de la Maison de la Chimie.

* <http://davidohagangroup.wp.st-andrews.ac.uk>

2019 IUPAC-Solvay International Award for Young Chemists

Le prix international IUPAC-Solvay vise à encourager de jeunes chercheurs talentueux en début de carrière. En 2019, cinq prix de 1 000 euros plus la prise en charge des frais pour assister au congrès IUPAC 2019* à Paris seront décernés aux thèses les plus remarquables dans le domaine de la chimie soutenues en 2017. Chaque lauréat sera invité à présenter un poster sur ses travaux et à participer à une session plénière dédiée lors du congrès.

• **Date limite de candidature : 1^{er} février 2019.**

En savoir plus : <https://iupac.org/2019-iupac-solvay-international-award-for-young-chemists>

* www.iupac2019.org

Recherche et développement

Une nouvelle voie pour produire du « carburant solaire »

Une équipe de chercheurs du Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire menée par Marc Robert (Université Paris Diderot/CNRS), en collaboration avec une équipe japonaise (Tokyo Institute of Technology) et une équipe chinoise (City University of Hong Kong), vient de développer un procédé capable de transformer le dioxyde de carbone, un des principaux gaz à effet de serre, en monoxyde de carbone à l'aide de lumière solaire, d'un catalyseur moléculaire à base de fer et d'un matériau carboné qui absorbe la lumière et permet d'activer le catalyseur*.

La molécule produite, CO, est une brique de base essentielle de l'industrie chimique et un intermédiaire clé pour la production de produits plus réduits comme le méthanol ou le méthane. La principale innovation tient au fait que la plupart des processus connus pour ce faire utilisent des catalyseurs basés sur des métaux rares et précieux. Or les chercheurs ont réussi à mettre au point un système catalytique employant exclusivement des éléments abondants, ce qui est une première : d'une part du fer, le métal le plus abondant et le moins coûteux au monde, et d'autre part un matériau très bon marché et facile à préparer pour absorber la lumière comprenant du carbone et de l'azote. Ce processus catalytique fonctionne de plus à pression et température ambiantes.

Ces résultats ouvrent une nouvelle voie vers la production de « carburant solaire » en utilisant le CO₂ comme matière première renouvelable.

• Source : Université Paris Diderot, 12/06/2018.

* Cometto C., Kuriki R., Chen L., Maeda K., Lau T.-C., Ishitani O., Robert M., A carbon nitride/Fe quaterpyridine catalytic system for photo-stimulated CO₂-to-CO conversion with visible light, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, p. 7437.

Chemistry - A European Journal, numéro spécial jeunes chimistes



Chemistry - A European Journal a publié début août la seconde édition de son numéro spécial dédié aux jeunes chimistes qui met à l'honneur de jeunes talents émergents dans tous les domaines de la chimie dans le monde entier, dont les lauréats des European Young Chemist Award (EYCA) remis lors des congrès EuCheMS de 2014 et 2016.

* Numéro en accès libre jusqu'au 30 septembre 2018 :

<https://onlinelibrary.wiley.com/toc/15213765/2018/24/47>

2018-2019 : Année de la chimie de l'école à l'université

Prenons date !



Comme l'a mis en avant Anne Szymczak dans l'éditorial de ce numéro (voir p. 1), l'année 2019 sera une année exceptionnelle pour la chimie et Paris, avec le lancement de l'Année internationale du tableau périodique des éléments pour le 150^e anniversaire de la publication de Mendeleïev, les 51^e Olympiades internationales de chimie et le 47^e Congrès international de chimie à l'occasion du centenaire de l'IUPAC.

En parallèle, parce que la chimie est au cœur des innovations pour apporter à nos sociétés confort, sécurité, respect de l'environnement, et que de forts enjeux économiques, sociaux et culturels sont associés à la formation scientifique et technique, le ministère de l'Éducation nationale et celui de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation ont déclaré **l'année scolaire 2018-2019 « Année de la chimie, de l'école à l'Université »**, avec pour partenaires le CNRS, la Fondation de la Maison de la Chimie, la Société Chimique de France et l'Union des Industries Chimiques (UIC). Le **lancement officiel** sera donné **le 4 octobre** au lycée Pierre-Gilles de Gennes à Paris.

Tous les acteurs de la communauté éducative et scientifique, de l'école maternelle aux formations post-baccalauréat des lycées (CPGE, STS), jusqu'aux grandes écoles et formations universitaires, et les industriels sont invités à contribuer à cette opération. À destination des élèves et étudiants, de nombreuses activités pédagogiques seront présentées partout en France dans les classes ou établissements, sous des formes diverses : manipulations, ateliers, rencontres, conférences, journées découverte, cafés chimie, escape games, concours, défis, créations... Pour les enseignants, des formations, stages, colloques, conférences, visites... seront organisés tout au long de l'année.

Cette année scolaire sera aussi l'occasion de mettre en relation d'autres actions éducatives sous l'angle de la chimie. De très nombreuses actions locales, régionales, nationales et même internationales sont déjà programmées, parmi lesquelles dès cet automne :

Septembre

- la *Nuit européennes des chercheur.e.s* le 28 septembre (<https://nuitdeschercheurs-france.eu>) ;

Octobre

- la *Fête de la science* du 6 au 14 octobre (www.fetedelascience.fr) ;

- la semaine *Portes ouvertes de la chimie*, lors de laquelle les entrepreneurs de la chimie ouvriront leurs sites aux scolaires et au grand public, également du 6 au 14 octobre (communication@uic.fr) ;

- la conférence *Chimie et environnement* dans le cadre d'un cycle de conférences thématiques sur la chimie à la Faculté des sciences Jean Perrin à Lens (pascale.boizumault@univ-artois.fr) le 11 octobre ;

- la publication du palmarès du *Prix écoles-collèges de La main à la pâte*, spécial Année de la chimie en octobre ;

Novembre

- le colloque *Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies* le 7 novembre à la Maison de la Chimie (Paris) (voir p. 53) ;

- la conférence *La chimie dans la Première Guerre mondiale : aide de camp ou bourreau ?* dans le cadre d'un cycle de conférences thématiques sur la chimie à la Faculté des sciences Jean Perrin à Lens (pascale.boizumault@univ-artois.fr) le 9 novembre ;

- la remise des *trophées Chimie responsable* par l'UIC Ile-de-France le 13 novembre.

Quelques concours autour de l'événement à préparer dès la rentrée :

- le *Prix Pierre Potier des lycéens 2019* – les élèves constitueront un jury pour évaluer les innovations présentées par les industriels : dépôt des candidatures d'établissements à partir de septembre et jusqu'au 19 octobre 2018 (<http://eduscol.education.fr/cid129500/prix-pierre-potier-des-lyceens.html>) ;

- le *concours d'écriture « Et si les chimistes arrêtaient de travailler ? »* ouvert aux élèves de l'académie de Créteil du CM1 à la Terminale : envoi des productions avant le 31 janvier 2019 (http://pc.ac-creteil.fr/IMG/pdf/reglement_concours_annee_chimie.pdf) ;

- le concours *Filme ta chimie* lancé par les éditions Hatier, ouvert à tous (trois catégories : élève, adulte et classe), pour la création d'une vidéo (ou animation) de vulgarisation scientifique sur une notion de chimie au programme de collège ou lycée : envoi des vidéos avant le 31 janvier 2019 (www.editions-hatier.fr/filmetachimie) ;

- les *35^e Olympiades nationales de la chimie* : le concours scientifique et le concours *Parlons chimie* qui récompense les actions de communication valorisant la chimie, ouverts aux lycéens, dont les finales auront lieu en avril 2019 (www.olympiades-chimie.fr) ;

- les *51^e Olympiades internationales de la chimie* : finale du 21 au 30 juillet 2019 à Paris (<http://eduscol.education.fr/cid111344/icho-france-2019.html>) ;

- le concours *CGénial 2019* dont le thème sera « Chimie et progrès » (www.cgenial.org/82-nos-actions/145-concours-cgenial).

2018-2019 : une année exceptionnelle où la chimie sera présente pour tous, dans ou hors de la classe (sites Internet, chaînes YouTube, spectacles, expositions, ouvrages...), pour s'initier, explorer, s'amuser, découvrir, apprendre et se perfectionner.

N'hésitez pas à vous impliquer, à partager votre expérience, votre touche personnelle, à multiplier les actions !

Rendez-vous sur le site dédié* pour découvrir toutes les actions et nombreux événements organisés en France tout au long de cette année scolaire pas tout à fait comme les autres. Nous reviendrons régulièrement sur l'événement dans nos colonnes.

* www.anneedelachimie.fr

Plus de 300 M€ d'investissements annoncés dans la Vallée de la Chimie

Projet majeur au centre de la politique de développement économique et d'aménagement portée par la Métropole de Lyon, la Vallée de la Chimie est au cœur de plusieurs évolutions industrielles, énergétiques et collaboratives, visant à faire de ce territoire de 11 000 ha sur 25 km au sud de Lyon, une référence européenne pour les activités innovantes des filières chimie, cleantechs, énergie et environnement.

L'attractivité et les atouts de la Vallée de la Chimie ne sont plus à prouver, avec plus de 300 millions d'euros (M€) déjà investis par les acteurs publics et privés entre 2012 et 2016, et plus de 300 M€ supplémentaires d'investissement annoncés cette année, portés par de grands projets industriels.

Le fabricant de produits vinyliques **Kem One** – deuxième producteur européen de PVC avec des applications dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile et de la santé – prévoit d'investir plus de 100 M€ d'ici quatre ans sur l'ensemble de ses sites dans des projets de modernisation de ses installations, et notamment pour le changement des réacteurs de son usine de Saint-Fons.

Solvay, premier chimiste en France depuis l'acquisition de Rhodia en 2011, propose une large gamme de produits destinés aux marchés des biens de consommation, de la construction, l'automobile, l'énergie, l'eau, l'environnement et l'électronique. Dans le cadre de sa réorganisation, le groupe prévoit de renforcer dans les quatre prochaines années son centre de recherche implanté au sud de Saint-Fons pour en faire un centre de chimie avancé de classe mondiale, qui accueillera près de mille personnes. Coût de l'investissement : environ 100 M€.

Elkem Silicones, le leader de l'industrie des silicones depuis 60 ans, prévoit d'investir 100 M€ sur ses sites de Roussillon et de Saint-Fons pour augmenter sa capacité de production et consolider ses activités de R & D. Elkem avait déjà investi 60 M€ ces deux dernières années dans ces deux sites de la région lyonnaise, avec 39 emplois à la clé.

L'ensemble de ces projets devrait entraîner la création de 500 emplois sur quatre ans.

• Source : Vallée de la Chimie, 09/07/2018.

3^e édition de « L'Appel des 30 ! » dans la Vallée de la Chimie

Sous l'impulsion de la Métropole de Lyon, les industriels et les partenaires privés et publics s'investissent depuis quatre ans dans « L'Appel des 30 ! », une initiative unique en Europe visant à consolider la dynamique industrielle et d'innovation de la Vallée de la Chimie. Il offre des opportunités foncières et immobilières, par la mise à disposition de terrains inexploités et de locaux d'entreprises, et aussi l'accompagnement technique, réglementaire et financier pour permettre à chaque lauréat de mener à bien son projet de développement.

Les deux premières éditions, en 2014 et 2016, ont permis de mobiliser plus de 45 ha pour mettre en œuvre 26 nouveaux projets, notamment sur les secteurs des énergies nouvelles et du paysage productif, représentant au total 200 M€ d'investissements et près de 200 emplois directs.

Cette nouvelle et dernière édition de « L'Appel des 30 ! » vise à renforcer et accélérer la mise en place d'une grande plateforme industrielle, connectant l'ensemble des partenaires, en

encourageant également les initiatives privées ou citoyennes au service des industriels, des salariés et des habitants du territoire.

• Source : Métropole de Lyon/Vallée de la Chimie, 29/08/2018.

Date limite de dépôt des candidatures : 30 octobre 2018, puis dépôt des projets détaillés jusqu'au 28 février 2019 pour les candidats présélectionnés.

Pour en savoir plus : www.appeldes30.fr

100 % des plastiques recyclés en 2025

Au niveau mondial, environ 5 à 13 millions de tonnes de plastique rejoignent chaque année l'environnement marin; la Fondation Ellen Macarthur estime qu'il pourrait y avoir ainsi plus de plastique que de poisson dans les océans en 2050. Pour lutter contre ce désastre environnemental qui menace l'homme et la biodiversité, le gouvernement français veut tendre vers 100 % de plastiques recyclés en 2025.

Dans le cadre de la Feuille de route Économie circulaire présentée en avril dernier, il a été demandé aux industriels d'« entrer dans la boucle » et d'incorporer davantage de matières premières issues du recyclage dans les produits, tout en assurant leur qualité, leur traçabilité et une réelle sécurité pour les citoyens.

Pour répondre à ces enjeux environnementaux et économiques, l'ensemble des acteurs de la chaîne du recyclage (collecte et gestion des déchets, fournisseurs de matières vierges, fabricants de produits, mise sur le marché) s'est mobilisé et a élaboré des engagements significatifs pour augmenter le taux d'incorporation de matières premières issues du recyclage (MPR) dans les produits.

Ces engagements sont de deux ordres :

- Des engagements volontaires chiffrés de plastiques recyclés supplémentaires à horizon 2025 pour une augmentation globale de 300 000 t dont 275 000 t de MPR incorporées dans les produits et 25 000 t de collecte supplémentaire. Ce chiffre constitue un doublement du taux actuel d'incorporation de matières premières issues du recyclage dans les produits fabriqués.

- Des engagements en matière d'écoconception, de collecte et de recyclage.

Dans un contexte de croissance de la demande en matières premières au niveau mondial et de tension sur les ressources naturelles, de nombreux secteurs industriels sont concernés, en particulier le bâtiment, l'automobile, les équipements électriques et électroniques. Celui de l'emballage, premier utilisateur de matières plastiques, s'engage le plus fortement (188 000 t de MPR) sous l'impulsion de grands groupes (Danone, Nestlé ou Coca-Cola, Auchan, Carrefour...).

L'Union des Industries Chimiques (UIC) et la Fédération de la Plasturgie et Composites apportent tout leur soutien à la concrétisation de cette ambition. Le développement du recyclage des plastiques sera un projet structurant de la filière « Chimie et matériaux », qui s'est engagée devant le Conseil national de l'Industrie à accompagner les industriels de la filière (chimistes et plasturgistes en lien avec leurs clients et les éco-organismes) dans le développement de nouvelles solutions de revalorisation des déchets plastiques et vers une utilisation plus importante de matières recyclées. Dès à présent, les initiatives des entrepreneurs se multiplient. Les partenariats récemment noués par des industriels tels que Total, LyondellBasell ou Solvay et l'émergence de nombreuses startups dans ce domaine sont de premières illustrations concrètes de la mobilisation de toute la filière pour accélérer le déploiement de l'économie circulaire.

On estime qu'avec ces engagements, il devrait y avoir d'ici sept ans deux fois plus de matières premières issues du recyclage dans nos produits du quotidien.

• Sources : Communiqués du ministère de la Transition écologique et solidaire/ministère de l'Économie et des Finances et de l'UIC, 02/07/2018.

L'Association Chimie du Végétal fête ses dix ans



Poussée par les craintes liées à la flambée des prix du pétrole dans les années 2000, la chimie issue de matières premières végétales a su tracer au fil des années son propre chemin en apportant des solutions innovantes dans de très nombreux secteurs : peintures, plastiques, adhésifs, détergents, cosmétiques... Un chemin qui a nécessité de se regrouper et de structurer cette filière en croissance, depuis l'amont (agroindustriels) jusqu'aux acteurs industriels des marchés aval, en contact direct avec le consommateur. C'est ainsi qu'est née l'Association Chimie du Végétal (ACDV). Fondée par cinq acteurs pionniers, elle compte maintenant 55 membres et ses produits sont aujourd'hui des réalités de marché. La filière emploie 100 000 personnes en France et sa croissance est estimée à + 6 % par an.

L'ACDV est devenue en quelques années un interlocuteur incontournable sur les sujets d'innovation, de renouveau industriel et d'implantation. La chimie biosourcée possède de nombreux atouts qui la placent au cœur des solutions répondant aux grands défis de notre siècle (diminution de l'usage des ressources fossiles, réduction des gaz à effet de serre, revitalisation des territoires ruraux, création d'emplois).

• Source : ACDV, 29/06/2018.

Les Trophées nationaux Responsible Care® 2018



Le programme Responsible Care® est un engagement volontaire des entreprises de la chimie au niveau mondial pour développer la responsabilité sociétale des entreprises (RSE) et favoriser l'amélioration continue des performances en matière de santé, de sécurité et d'environnement. Lancé en 1985 par l'industrie chimique du Canada, ce programme a été repris dans près de 60 pays, dont la France en 1990.

Déclinés en sept catégories, les trophées 2018, remis en juin dernier, récompensent les entreprises suivantes :

- Catégorie RSE : ExxonMobil – Normandie (carburants, huiles, produits chimiques), pour le concours SCI-Tech Challenge mobilisant scientifiquement les lycéens sur l'environnement dans un contexte d'ouverture internationale.

- Catégorie Santé : Solvay – site de Chalampé (68) (nylon 6.6 et intermédiaires polyamide), pour le développement d'un outil permettant d'anticiper les impacts de l'évolution d'une organisation sur la santé des collaborateurs.

- Catégorie Sécurité : Borax Français – Coudekerque-Branche (59) (oxydes de bore), pour la création de vidéos pédagogiques et mobilisantes sur la sécurité au quotidien dans la vie de l'entreprise.

- Catégorie Environnement : Simorep & Cie, filiale du groupe Michelin – site de Bassens (33) (élastomères synthétiques), pour une optimisation exemplaire de leur consommation en eau qui préserve les eaux éocènes.

- Catégorie Énergie : Axens – Salindres (30), filiale d'IFPEN (chimie minérale), pour la création d'une vidéo de sensibilisation au changement climatique.

Chimie, Nanomatériaux, Nanotechnologies

MERCREDI 7 NOVEMBRE 2018



Fondation de la Maison de la Chimie

CONTACT : colloque@maisondelachimie.com

INSCRIPTION GRATUITE ET OBLIGATOIRE

VOIR PROGRAMME EN 4^e DE COUVERTURE

ou sur le site : <http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-142.html>

Réservez votre journée du mercredi 7 novembre 2018 pour participer au colloque accessible au grand public à la Maison de la Chimie.

Depuis une vingtaine d'années les responsables industriels comme les scientifiques ont découvert le « nanomonde » : l'organisation de la matière à l'échelle du nanomètre - le milliardième de millimètre. Des applications de toutes sortes sont apparues qui changent les capacités techniques dans des domaines très variés - qu'il s'agisse du bâtiment, des textiles, des télécommunications et des technologies numériques ou encore de la santé et des nano-médecines.

Les produits de la vie quotidienne - alimentation, cosmétiques, produits d'entretien, etc. - n'échappent pas à ces évolutions : ils font un usage extensif de nanomatériaux comme additifs. Ces utilisations suscitent à juste titre des questions sur les risques sanitaires qu'elles pourraient induire, questions rendues difficiles en raison des incertitudes qui demeurent quant à l'activité biologique des nanomatériaux.

Ce colloque dans lequel nous avons réuni des experts chimistes, physiciens, biologistes, universitaires et industriels, a l'objectif d'illustrer la richesse du nanomonde en présentant la découverte continue de nouveaux nano-objets naturels ou artificiels et de nouvelles propriétés, qui mobilise tant les milieux scientifiques qu'industriels. Le colloque présentera des perspectives de développement des nanotechnologies dans les domaines d'actualité (comme le développement des batteries pour les voitures électriques ou celui des capteurs de l'état de l'environnement), mais il illustrera aussi le soin qui est apporté par tous les acteurs à l'évaluation de la toxicité des nano-objets par le développement de méthodes de caractérisation spécifiques de l'échelle nanométrique.

Ce colloque est ouvert à un large public, avec une attention particulière aux lycéens, aux étudiants et à leurs enseignants. Le niveau des interventions se veut accessible à tous pour permettre un large débat.

Nous vous souhaitons une passionnante exploration de ces nouveaux champs de la connaissance.

Bernard Bigot
Président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie
et Directeur Général de l'Organisation internationale ITC

- Prix spécial du jury-Coup de cœur : BASF France – Mity-Mory (77) (polyuréthanes), pour la création d'une vidéo pour sensibiliser et mobiliser les collaborateurs sur les questions de sécurité.

- Prix spécial du jury-Innovation durable : Adionics - Thiais (94) (écotechnologies pour les marchés de l'eau, de l'énergie et de la chimie), pour la création d'AquaOmnes, un procédé de dessalement de l'eau facilitant l'accès à l'eau potable pour tous.

• Source : UIC, 05/06/2018.

Enseignement et formation

Quatre médailles pour la France aux IChO 2018 !



De gauche à droite : Titouan Gadeyne, Alexandre Polo, Matteo Stockinger et Tom Lacoma.



À gauche : passation du drapeau à Anne Szymczak, vice-présidente du comité de pilotage national des IChO France 2019. À droite : le gâteau d'anniversaire des 50^e Olympiades. © IChO2018 (<https://50icho.eu>).

300 candidats venus de 76 pays se sont retrouvés à Bratislava et à Prague pour disputer la finale des 50^e Olympiades internationales de chimie (IChO) en juillet dernier⁽¹⁾. Ils se sont confrontés autour d'une épreuve pratique et d'une épreuve théorique de 5 h, pendant laquelle ils ont composé sur les séquences palindromes d'ADN, le grenat bohémien, les piles à combustible, les composés organiques des champignons et du houblon, un antiviral...

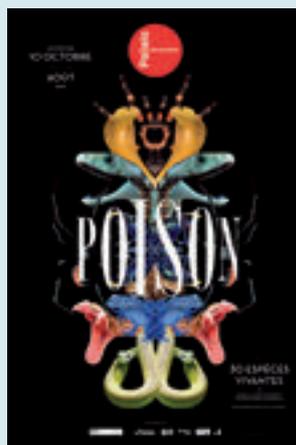
Bravo à la délégation française⁽²⁾ qui rentre avec quatre médailles : une médaille d'or pour Matteo Stockinger (PCSI, lycée Louis-le-Grand, centre de préparation de Paris, 33^e/300), une médaille d'argent pour Alexandre Polo (Terminale S, lycée Louis-le-Grand, 54^e/300) et deux médailles de bronze pour Titouan Gadeyne (BCPST1, lycée Montaigne, centre de préparation de Bordeaux, 114^e/300) et Tom Lacoma (PCSI, lycée du Parc, centre de préparation de Lyon, 176^e/300).

Lors de la cérémonie de clôture, la France, qui se prépare à accueillir la prochaine édition à Paris en 2019⁽³⁾, a reçu le drapeau des IChO de la Slovaquie/République tchèque.

Poison

10 octobre 2018-30 août 2019

Palais de la découverte



Cette nouvelle exposition proposée par le Palais de la découverte à Paris dévoile au public une trentaine d'espèces vivantes, venimeuses ou vénéneuses, dans des terrariums fidèles à leurs milieux naturels. Au-delà de la fascination exercée par le poison comme par ses producteurs, l'exposition propose aux visiteurs de découvrir la dualité de l'arme biochimique la plus remarquable de la nature : le venin, une substance qui tue, qui

immobilise, qui provoque de la douleur et de la peur... Mais cette substance peut aussi sauver des vies et offre de grandes perspectives à la recherche scientifique, qui se penche de plus en plus sur l'utilisation des substances actives pour créer de nouveaux médicaments.

Les molécules extraites de certains dendrobates pourraient ainsi servir d'analgésique, car 200 fois plus puissantes que la morphine. Le venin d'un scorpion cubain a été utilisé expérimentalement pour détruire sélectivement des cellules cancéreuses. D'autres sécrétions pourraient avoir des propriétés relaxantes ou, au contraire, de stimulation cardiaque. Utilisées pour neutraliser des proies, les toxines agissent également et rapidement sur la coagulation sanguine, la pression artérielle, la transmission de l'influx nerveux. C'est donc en particulier dans ces domaines que ces molécules sont envisagées aujourd'hui comme des alliées potentielles de la médecine du futur.

L'exposition présente ainsi un ensemble remarquable de serpents, dont le redoutable mamba noir. La découverte par des chercheurs français* dans le venin de ce dernier de deux protéines appelées « mambalgines », aux propriétés analgésiques indéniables, fait figure d'avancée majeure. Testées avec succès sur la souris, elles sont aussi efficaces que la morphine, avec moins d'effets secondaires indésirables.

• www.palais-decouverte.fr

* Diochot S. *et al.*, Analgesic effects of mambalgin peptide inhibitors of acid-sensing ion channels in inflammatory and neuropathic pain, *Pain*, **2016**, 157, p. 552.

Ce nouveau drapeau, marquant les cinquante ans des Olympiades, arbore cinq flammes pour les cinq cercles et la flamme olympique, avec les couleurs caractéristiques des flammes d'essai des composants du thallium (vert), du calcium (orange), du sodium (jaune), du cuivre (bleu-vert) et du strontium (rouge).

(1) <https://50icho.eu>

(2) Voir « En bref » p. 117 dans le numéro de juin-juillet-août.

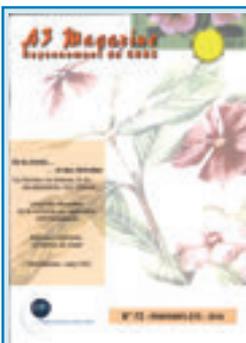
(3) <https://icho2019.paris>

Agrégation externe de chimie spéciale Docteurs

Deux ans après la création du concours spécial de l'agrégation externe de physique à destination des docteurs, le ministère de l'Éducation nationale crée pour la session 2019 un concours spécial d'agrégation externe de chimie à destination des docteurs.

• Lire l'arrêté paru au *Journal Officiel* :

www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/joe_20180711_0158_0038.pdf



La chimie et les chimiste à l'honneur dans A3 Magazine

Le magazine de l'Association des anciens et amis du CNRS consacre une grande partie de son numéro printemps-été 2018 (n° 72) au monde de la chimie.

Vous y découvrirez un large éventail de sujets (évidemment non exhaustifs) dans un dossier rassemblant les grandes avancées scientifiques – la transition énergétique, la chimie pharmaceutique, la chimie dans l'art, la chimie du pétrole, la RMN... –, ainsi que les hommes et les femmes qui aujourd'hui comme hier portent la renommée de la chimie française. Ce dossier, de lecture facile et agréable,

a été coordonné par Gilberte Chambaud, ancienne directrice de l'Institut de chimie (INC), présidente de la Société Chimique de France (SCF) et ancienne rédactrice en chef de *L'Actualité Chimique*.

• À découvrir en téléchargement libre sur <https://www.a3cnrs.org>



Cerveaux en danger Protégeons nos enfants

P. Grandjean
336 p., 22 €

Éditions Buchet/Chastel, 2016

Enfin un ouvrage en français, écrit par un éminent toxicologue danois, certainement de descendance francophone puisqu'il s'agit de Philippe Grandjean. Ce chercheur, reconnu au niveau international, apporte des arguments solides sur l'impact des produits chimiques sur notre cerveau, et surtout sur celui de notre descendance. Cinq grands types de produits, tant minéraux qu'organiques, sont dans sa ligne de mire : le plomb, le mercure, l'arsenic, les pesticides, et pour terminer les polychlorobiphényles (PCB), des composés organochlorés omniprésents dans l'environnement, qui heureusement suite à des mesures internationales, sont en diminution constante.

D'emblée, Philippe Grandjean se pose une question : « *Comment la pollution chimique, le plus souvent insidieuse, peut-elle si fortement perturber le fonctionnement du cerveau et se répercuter tout au long de la vie – même avant la création de la vie, chez les futurs parents ?* » Il pense qu'une véritable pandémie se développe actuellement à l'échelle mondiale avec l'augmentation dramatique de l'autisme et de nouvelles maladies environnementales émergentes.

Selon une évaluation récente du Center for disease control and prevention aux États-Unis, un enfant sur 45 serait autiste... et ce chiffre ne ferait qu'augmenter.

À quoi peut être dû ce dysfonctionnement du cerveau ? Bien entendu à des facteurs génétiques, mais aussi à divers produits chimiques environnementaux, dont seulement certains sont actuellement suspectés : mercure, plomb, arsenic, pesticides, sans oublier les particules fines et ultrafines (nanométriques). Malheureusement, beaucoup reste à démontrer... et ce ne sera pas une tâche facile car, selon la propre expérience de l'auteur, les industriels concernés ont tendance à s'acharner à minimiser la toxicité des produits chimiques incriminés. D'une façon générale, dans le dysfonctionnement du cerveau, tout semble se jouer lors des premières étapes d'abord de l'embryon, puis du développement cérébral du fœtus. Ceci entraîne que la future maman, puis la femme en cours de gestation, doit impérativement se protéger au maximum vis-à-vis des produits chimiques néfastes, dont les nanoéléments, mais aussi des ondes électromagnétiques... des effets de synergie n'étant pas à négliger.

Il est important de se souvenir que le placenta, réputé être une barrière de protection efficace, laisse passer de nombreux produits chimiques non indispensables à la vie (dénommés xénobiotiques), et parfois même concentre ces toxiques. Ceci a pu être démontré avec le mercure élémentaire qui, grâce à sa légère solubilité dans les graisses, peut se retrouver dans le placenta à des concentrations deux à trois fois supérieures à celles présentes dans le

sang de la maman. Cette donnée oubliée aurait été intéressante à signaler dans cet ouvrage si précis !

Autre point important, très bien décrit avec le plomb, est sa lente accumulation chez le fœtus, ce qui va entraîner une altération continue de son cerveau. L'étendue des dégâts irréversibles sera proportionnelle à l'exposition de la mère et des doses même très minimes pourront être particulièrement dangereuses. Ceci ne peut que rappeler le mode d'action des perturbateurs endocriniens... ; le plomb, le mercure, tout comme le cadmium et l'arsenic rentrent entre autres dans cette catégorie d'éléments chimiques agissant comme les hormones, donc à des doses extrêmement faibles.

En règle générale, s'il est si difficile de faire diminuer les normes d'exposition, c'est dû principalement au lobbying des industriels qui pervertissent un certain nombre de scientifiques, généralement compétents, mais qui se laissent convaincre grâce à de généreuses donations... l'argent aussi peut être un élément toxique.

Pour le plomb, les différentes sources sont bien connues, allant de l'inhalation d'essence plombée (encore utilisée dans quelques pays comme l'Irak ou la Corée du Nord), aux intoxications par les anciennes peintures à base de céruse, sans oublier le recyclage des batteries et l'exposition sur les sites abandonnés de mines de plomb argentifères (dans le sud des Cévennes par exemple).

En revanche, il est surprenant que dans le cas du mercure, à part les différents apports du cation méthylmercure (Minamata, pesticides...), soient oubliés les lampes basse consommation (qui contiennent 3 mg de mercure élémentaire) et surtout les amalgames dentaires, encore d'usage courant (à base de 1 g de mercure par dent). Ceci est d'autant plus étrange que selon l'OMS, l'apport du métal dentaire est la principale source de ce métal toxique dans le monde occidental.

Néanmoins, l'analyse de Philippe Grandjean du drame mondial de Minamata apparaît particulièrement pertinente... et même un peu impertinente. Il arrive en effet à la conclusion que les industriels de la chimie japonaise, les fabricants de boîtes de thon, les politiques, mais aussi les scientifiques, ont tous souffert des symptômes typiques de l'intoxication au méthylmercure : ataxie (perte de coordination des mouvements), trous de mémoire et surtout retard mental

profond... qui ne peuvent être liés qu'à l'ignorance des risques réels de cette contamination alimentaire !

Parmi les produits organiques, les pesticides sont considérés comme les neurotoxiques centraux les plus redoutables. Ceci est particulièrement vrai pour les insecticides, tant organochlorés qu'organophosphorés, dont le chlorpyrifos, encore en usage en Europe. Il faut considérer qu'actuellement les enfants sont une génération en péril face à tous ces neurotoxiques d'usage courant, tant en milieu agricole que domestique. Ceci commence à être accepté pour les pesticides, mais souvent ignoré pour des solvants comme le trichloréthylène (trichlo) ou le perchloroéthylène (perchlo), toujours utilisés dans certains secteurs bien qu'ils soient classés cancérigènes chez l'homme.

En revanche, il faut être très prudent avec l'affirmation de l'auteur qui classe parmi les neurotoxiques centraux l'éthylène... un hydrocarbure gazeux, simplement euphorisant, et l'aniline, à la base des premiers colorants de synthèse, dont l'action cyanosante entraîne de simples maux de tête... Classique, il est bien connu que les médecins n'ont guère d'amitié pour la chimie !

Une récente étude américaine estime que 3% des troubles neurocomportementaux des enfants américains sont directement dus à des expositions à un environnement toxique, parmi lequel il faut retenir le mercure et les pesticides, voire les nanoparticules.

Parmi les troubles neurocomportementaux qui apparaissent chez les enfants dont la mère a été longuement exposée au plomb, on trouve une prédisposition à un comportement antisocial (délits avec violence...). Il est vraisemblable que le mercure et les pesticides participent aussi à ce type de troubles comportementaux, si peu pris en compte actuellement.

Dans son dernier chapitre, « Des vérités qui dérangent », l'auteur met bien en évidence comment l'industrie estime que ce n'est pas à elle qu'incombe la charge de la preuve des effets néfastes de ses produits chimiques. De ce fait, elle peut utiliser tous les moyens pour faire triompher ses objectifs. C'est ainsi qu'elle tente de discréditer certains chercheurs bien choisis en les présentant comme des incompetents, des farfelus, voire des extrémistes dangereux.

Il semble que la stratégie efficace consiste à sponsoriser des chercheurs bien recrutés sur des projets de recherche bien encadrés, et surtout dont on va contrôler les résultats finaux... ; l'essentiel est de bien choisir les « chercheurs mercenaires » à l'éthique scientifique souple... : du marketing de haut niveau !

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

La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous les articles suivants :



N° 1005 (juin 2018)

- Synthèse de complexes du vanadium et leur analyse par spectroscopie d'absorption UV-visible et infrarouge, par P. Griesmar, M. Martinho et B. Faure.
- Principe des mesures polarimétriques – Une expérience de cours qualitative pour illustrer les programmes de PCSI et de BCPST, par A.-L. Clède.



N° 1006 (juillet-août-sept. 2018)

- Chronique d'une réforme annoncée, par V. Parbelle.
- Vers une chimie plus respectueuse de l'environnement : réaction de Wittig dans l'eau, par B. Chatelet et A. Martinez.
- Parlons chimie 2018 : 34^e Olympiades nationales de la chimie, par A. Gilles.

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

Pour conclure, le message final est des plus clairs : le cerveau est la cible la plus sensible aux toxiques, surtout celui du fœtus et des jeunes enfants, d'où la vigilance essentielle des futures mamans... sans oublier des futurs géniteurs qui sont aussi une cible privilégiée de nombreux toxiques, la perte d'efficacité des spermatozoïdes étant un signe d'alarme non négligeable.

André Picot et Jennifer Oses

À signaler



150 Fiches pratiques de sécurité des produits chimiques en laboratoire (nouvelle édition)

M.-H. Aubert, S. Bernier, B. Diers,
A.-M. Freyria, A.-C. Macherey, S. Munch
344 p., 39 €
Dunod, 2018

Conçu pour être simple et facilement compréhensible, cet ouvrage est devenu une référence pour tous ceux qui manipulent des produits chimiques. Il propose des fiches synthétiques sur 150 produits utilisés couramment en laboratoire. Elles apportent des informations pratiques, claires, synthétiques et vérifiées sur les dangers de produits chimiques, les conditions de stockage, de manipulation et d'élimination, ainsi que sur la conduite à tenir en cas d'urgence. Fruit d'un travail collectif de plusieurs scientifiques du CNRS, cet ouvrage vise à sensibiliser les utilisateurs au risque chimique, à les aider à prendre conscience des risques

et à permettre une prévention efficace. Cette cinquième édition met à jour les dernières données en toxicologie, les classements de cancérogenèse et les récentes évolutions européennes sur l'étiquetage de certains produits. Elle a notamment été enrichie par des informations sur la substitution des produits dangereux, les valeurs limites d'exposition, la manipulation des nanoparticules et des consignes spécifiques en cas de grossesse ou d'allaitement.

• Pour en savoir plus :

<https://www.dunod.com/sciences-techniques/150-fiches-pratiques-securite-produits-chimiques-au-laboratoire-conforme-au-0>



Notre air est-il respirable ? Le vrai du faux sur la pollution intérieure et extérieure

L. Loumé, F. Marano
168 p., 19 €
Éditions Quæ, 2018

Basé sur les dernières données scientifiques, cet ouvrage répond aux multiples questions que l'on se pose au quotidien sur la pollution intérieure et extérieure (quelles sources ? quels effets ? et demain ?) et fournit des conseils pratiques pour limiter l'exposition à la pollution de l'air. Il analyse également l'efficacité des mesures prises par les grandes villes françaises et européennes pour réduire la pollution liée au trafic routier. Un petit tour du monde des innovations aussi ingénieuses qu'insolites !

24-27 septembre 2018

JACC 2018

Journées André Collet de la chiralité

Noirmoutier

<https://jacc2018.sciencesconf.org>

25-28 septembre 2018

Natural products and biocontrol

Perpignan

www.biocontrol2018.fr

3-4 octobre 2018

JM 2018

Les journées de la mesure

Lyon

www.cfmetrologie.com

7-10 octobre 2018

SPICA 2018

17th International symposium

on preparative and industrial

chromatography and allied techniques

Darmstadt (Allemagne)

www.spica2018.org

7-12 octobre 2018

EuCheMSIL 2018

27th Conference on molten salts

and ionic liquids

Lisbonne (Portugal)

www.euchemsil2018.org

9-10 octobre 2018

4^e Assises nationales de la qualité de l'air

Montrouge

www.ademe.fr

10-11 octobre 2018

Congrès SFIP-ISPA 2018

Alençon

Écoplasturgie : osez les matériaux biosourcés ou recyclés !

www.sfip-plastic.org

14-17 octobre 2018

NICE conference 2018

4th International conference

on bioinspired and biobased chemistry & materials

Nice

www.unice.fr/nice-conference



17-18 octobre 2018

European drug safety summit

Londres (Royaume-Uni)

www.wplgroup.com/aci/event/european-drug-safety-summit

17-18 octobre 2018

Rendez-vous Carnot 2018

Le RV de la R & D pour les entreprises

Lyon

<http://rdv-carnot.com>

18-19 octobre 2018

Carbohydrate and fluorine symposium

Poitiers

<http://carbohydrate-fluorine-symposium.conference.univ-poitiers.fr>

18-19 octobre 2018

IWEM 2018

International workshop

on energetic materials

Istanbul (Turquie)

<http://iwem2018.istanbul.edu.tr>

18-19 octobre 2018

JMJC 2018

Journées méditerranéennes

des jeunes chercheurs

Marseille

<http://jmjc.fr>

18-19 octobre 2018

TrapCat2

2nd Trans Pyrenean meeting in catalysis

Tarragone (Espagne)

www.fundacio.urv.cat/congressos/trapcat2

28-31 octobre 2018

66^e Congrès des professeurs de physique et de chimie

Bordeaux

www.udppc.asso.fr

4-7 novembre 2018

SIPS 2018

Sustainable industrial processing summit

Rio de Janeiro (Brésil)

Voir p. 60.

<https://www.flogen.org/sips2018>

7 novembre 2018

Chimie, nanomatériaux et nanotechnologies

Paris

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

Voir p. 53 et 4^e de couv.

<http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-40.html>

7-9 novembre 2018

ICPG 2018

14th International conference

on polysaccharides-glycosciences

Prague (Rép. Tchèque)

www.polysaccharides.csch.cz/index.html

14-15 novembre 2018

Challenges in catalysis for pharmaceuticals & fine chemicals VI

Londres (Royaume-Uni)

<https://www.soci.org/Events/Display-Event?EventCode=FCHEM533>

19-23 novembre 2018

Matériaux 2018

Strasbourg

www.materiaux2018.fr

25-29 novembre 2018

ISCNP30 & IC0B10

30th International symposium on the

chemistry of natural products & 10th

International congress on biodiversity

Athènes (Grèce)

www.iscnp30-icob10.org

26-29 novembre 2018

GFP 2018

47^e Colloque nationale

du Groupe français des polymères

Toulouse

<http://gfp2018.sciencesconf.org>

30 novembre 2018

1st Stable carbene symposium

Toulouse

<https://stablecarbene.sciencesconf.org>

3-6 décembre 2018

EMEC 19

19th European meeting

on environmental chemistry

Royat

<https://emec19.sciencesconf.org>

En direct du Bureau

Renouvellement du Conseil d'administration Appel à candidatures

L'actuel Conseil d'administration (CA) terminera son mandat fin novembre 2018. Afin de pourvoir les treize postes de membres statutaires qui siégeront pour trois ans au CA, l'appel à candidatures a été lancé le 27 août, avec pour échéancier :

- **Lundi 1^{er} octobre 2018** (minuit) : **date limite de réception des dossiers de candidature** (CV + profession de foi).
- Mercredi 10 octobre: envoi du matériel de vote aux adhérents de la SCF.
- Lundi 5 novembre : date limite de réception des bulletins de vote par correspondance et vote au siège social de la SCF (9 h-10 h 30).
- Mardi 6 novembre : annonce des résultats.
- Lundi 3 décembre (lors du 9^e Séminaire SCF) : élection du nouveau Bureau national par le CA 2018-2021.

Tout membre de la SCF (excepté s'il a siégé en tant qu'élu aux deux derniers CA de l'Association, soit 2012-2015 et 2015-2018) peut faire acte de candidature.

Les candidatures sont à adresser au Secrétariat général (secretariat@societechimiquedefrance.fr), en précisant éventuellement le poste envisagé au sein du Bureau (secrétaire général, trésorier, rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*).

Remise de la Médaille du Centenaire à Hervé Toulhoat



La Médaille du Centenaire, décernée aux personnes ou institutions ayant rendu d'éminents services à la SCF, a été remise en juin dernier à Hervé Toulhoat, en reconnaissance de son investissement pour *L'Actualité Chimique* et la SCF, à l'occasion du symposium organisé en son honneur par Sorbonne Université et IFP Energies nouvelles (IFPEN).

Hervé Toulhoat a pris sa retraite à la fin de l'année 2016 d'IFPEN, où il a accompli une carrière impressionnante en tant que scientifique dans les domaines de la catalyse, de la chimie computationnelle et de la chimie en général. Bien que retraité, il n'a pas pour autant abandonné la catalyse. En janvier 2017, il a rejoint le Laboratoire de Réactivité de Surface (Sorbonne Université) comme chercheur bénévole et commence à animer des activités de calcul en collaboration avec les chercheurs du laboratoire sur plusieurs projets.

Partenariat SCF-RACI



Sous l'impulsion de la section régionale Bretagne-Pays de la Loire, un accord de partenariat entre la SCF, représentée par Gilberte Chambaud, et le Royal Australian Chemical Institute (RACI), représenté par Peter Junk, a été signé le 10 juillet dernier à Rennes lors du symposium « Molecular electronics and photonics 2018 ».

Cet accord, d'une durée de cinq ans, traduit l'intérêt réciproque de la communauté des chimistes français pour la recherche de leurs homologues australiens dans divers domaines. On peut noter à cet égard les fortes interactions (souvent non formalisées par des accords de partenariat institutionnels) en chimie des polymères, en photonique et en chimie de coordination.

Outre sa valeur symbolique, cet accord devrait contribuer à renforcer ces collaborations et à en faire émerger de nouvelles, en facilitant les échanges scientifiques entre nos deux sociétés savantes et en promouvant les voyages entre la France et l'Australie par le biais de tarifs préférentiels accordés à nos membres pour les congrès australiens organisés en partenariat avec le RACI et réciproquement pour les congrès de la SCF.

Grands Prix 2018

Prix Joseph-Achille Le Bel

• Antoine Baceiredo



Directeur de recherche de classe exceptionnelle au CNRS, Antoine Baceiredo dirige l'Institut de chimie de Toulouse.

Après une thèse en 1982 dans l'équipe de Guy Bertrand (Université Paul Sabatier), il est recruté au CNRS dans le Laboratoire des organométalliques de Pierre Mazerolles, où il soutient une thèse d'État en 1984. En 2005-2006, il effectue un stage postdoctoral à l'University of Southern California (Los Angeles) dans l'équipe du Pr Weber en chimie du silicium.

Associé au début de sa carrière à une découverte exceptionnelle avec la synthèse et la caractérisation du premier carbène stable et isolable à température ambiante, Antoine Baceiredo mène des activités de recherche centrées autour des hétéroéléments (phosphore, silicium) dont il a étudié la chimie des espèces hautement réactives*. Il développe actuellement l'utilisation de dérivés silylènes et gerymlènes en catalyse organique. Son travail a été marqué par plusieurs autres découvertes majeures comme la synthèse des premiers silaylures de phosphonium ($R_3P=Si<$), des premiers silynes ($-Si=C-$) et des premiers gerymyes ($-Ge=C-$).

Ses travaux ont notamment donné lieu à 186 articles (certains publiés dans *Science*, *ACIE*, *JACS* – indice h : 32), 13 brevets (dont 12 internationaux), 5 chapitres de livres, et son rayonnement international est attesté par plus de 87 conférences invitées dans des congrès internationaux et l'organisation de congrès en chimie organométallique et en catalyse.

Antoine Baceiredo a aussi assuré des responsabilités d'enseignement : filière chimie du CNAM à Toulouse (1996-2006), direction du DEA de chimie moléculaire et supramoléculaire (2003-2004), professeur invité à l'Université autonome de Barcelone (2004).

Durant sa carrière, il s'est mis au service de la communauté scientifique en s'impliquant dans la direction de structures de recherche – directeur du Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA, 2006-2011), du laboratoire européen LTPMM (Laboratoire Trans-Pyrénéen : de la molécule aux matériaux, 2006-2013) et de l'Institut de chimie de Toulouse (2011-2020) –, en contribuant à la réflexion de cette communauté en qualité de membre de conseils scientifiques (Institut de Chimie du CNRS, Université Paul Sabatier), participant à son évaluation (président de comités HCERES et expert international de la commission « Juan de la Cierva » à Madrid en 2017-2018). Impliqué au sein de la SCF (membre du Bureau de la division de Chimie organique de 2003 à 2008), il a reçu le prix de cette division en 2011 et a été nommé Membre distingué en 2015.

Le Prix Joseph-Achille Le Bel lui est décerné pour son rôle remarquable dans l'étude de la chimie d'espèces hautement réactives d'hétéroéléments.

*Voir Gau D., Baceiredo A., Kato T., Réactifs de Wittig à base de silicium, *L'Act. Chim.*, 2012, 369, p. 24.

Prix Pierre Süe

• Paolo Samorì



Après ses études à l'Université de Bologne (Italie), Paolo Samorì a obtenu son doctorat de chimie à l'Université Humboldt de Berlin (2000), suivi d'un stage postdoctoral. Chercheur permanent au CNRS à Bologne (2001-2008) et professeur invité, membre junior (2003-2008) de l'Institut de science et d'ingénierie supramoléculaires (ISIS, Université de Strasbourg/UMR 7000 CNRS), il est nommé professeur à l'Université de Strasbourg en 2008. Membre sénior de l'ISIS (2010-2012) où il exerce la direction du Laboratoire de Nanochimie, il y est nommé directeur-adjoint (2010-2011) puis directeur en 2012.

Son domaine de recherche est celui des nanosciences, des nanotechnologies et de l'électronique organique, avec l'objectif de répondre à des défis technologiques pour des applications bien identifiées. Ses projets sont focalisés sur les auto-assemblages sur surfaces, les matériaux organiques pour l'électronique, le graphène et autres matériaux bidimensionnels. Ses travaux prennent le plus souvent appui sur la chimie supramoléculaire afin d'optimiser les propriétés des matériaux moléculaires*. C'est cette approche qui lui a permis dans le cas des matériaux 2D, et plus particulièrement du graphène, de développer des structures poreuses pour le stockage de l'énergie et la purification de l'eau.

Paolo Samorì a publié 290 articles dans des revues internationales à fort impact (*Nat. Mater.*, *Nat. Nanotech.*, *Nat. Chem.*, *PNAS*, *JACS*, *Angew. Chem.*...) donnant lieu à plus de 10 000 citations (indice h : 58) et a été éditeur invité de plusieurs numéros spéciaux d'*Advanced Materials*, *Advanced Functional Materials* et *Chemical Society Reviews*. Il est éditeur associé de *Nanoscale* et membre du comité éditorial de neuf revues (dont *Chem. Soc. Rev.*, *Adv. Mater.*, *Chem. Comm.*). Il a donné 130 conférences plénières ou invitées lors de congrès internationaux, a organisé ou co-organisé plus de 40 conférences et symposiums internationaux.

Impliqué dans 46 projets européens et nationaux, exerçant remarquablement ses talents à la frontière de nombreux domaines avec la chimie, Paolo Samorì a reçu un grand nombre de distinctions : prix Jeune chimiste de l'IUPAC (2001), Prix Nicolò Copernico (2009), Prix Guy Ourisson (2010), Médaille d'argent du CNRS (2012), Prix franco-espagnol Miguel Catalán-Paul Sabatier (2017), Prix franco-allemand Georg Wittig-Victor Grignard (2017), Prix Surfaces and Interfaces de la Royal Society of Chemistry (2018), Médaille Blaise Pascal en sciences des matériaux de l'EURASC (2018). À cette liste déjà impressionnante, il faut ajouter qu'il a obtenu une bourse « Starting Grant » du Conseil européen de la recherche (ERC) en 2010, a été élu membre junior de l'Institut Universitaire de France (2010), membre de la Royal Society of Chemistry (2012), de l'Académie européenne des sciences (EURASC) et de l'Academia Europaea (2014), membre honoraire de l'Université de Nova Gorica (Slovénie) en 2017 et de l'Université Shanghai Jiao Tong (Chine) en 2018.

Le Prix Pierre Süe lui est décerné pour sa remarquable contribution dans le domaine des nanosciences, des nanotechnologies et de l'électronique organique.

*Voir Samorì P. *et coll.*, *Supramolecular engineering of guanine-based self-assembled architectures at surfaces and interfaces*, *L'Act. Chim.*, **2015**, 399, p. 31.

Prix binationaux 2018

Prix franco-allemand

• Paul Knochel



Après son doctorat obtenu en 1982 à l'ETH de Zürich (Suisse) sur les réactifs de nitroallylation, Paul Knochel est recruté comme chargé de recherche au CNRS dans le laboratoire de Jean Normant (Paris 6). Il développe pendant quatre ans des réactions d'allylzincation et la

préparation de réactifs du zinc et du magnésium. En 1986-87, il effectue des recherches sur les complexes arène-chrome des indoles à l'Université de Princeton (New Jersey, E.-U.), et obtient en 1988 un poste d'« Assistant Professor » puis de « Full Professor » à l'Université d'Ann Arbor (Michigan). Il est nommé professeur de chimie organique à l'Université de Marbourg (All.) en 1992, puis à la Ludwig-Maximilians-Universität de Munich en 1999.

Paul Knochel est l'un des leaders mondiaux de la communauté des chimistes organiciens. Ses travaux ont largement étendu les utilisations des organométalliques en synthèse organique, tant au niveau fondamental qu'appliqué. Il a développé de nouvelles méthodes pour préparer des organométalliques du zinc et du magnésium polyfonctionnels (contenant par exemple des groupes ester, cyano, nitro ou cétone). Cette préparation est basée sur l'emploi du chlorure de lithium comme catalyseur. Ce sel (produit à l'échelle de la tonne par Rockwood Lithium Inc. en Allemagne) rend plus nucléophiles (et donc plus réactives) les espèces organométalliques par coordination de l'ion chlorure sur le métal, augmente l'acidité et l'électrophilie des composés organométalliques en réduisant leur agrégation par coordination, et augmente la solubilité des organométalliques et des sels métalliques dans les solvants organiques (THF, toluène).

Parmi les résultats importants, un échange brome-magnésium a été réalisé grâce à *iPrMgCl*·LiCl. Des bromures aromatiques ou hétéroaromatiques polyfonctionnels ont pu être transformés en dérivés du magnésium dans des conditions très douces. Cette méthode a permis, entre autres nombreuses applications, la synthèse de l'émivirine, actif contre le VIH.

LiCl complexé à des bases métalliques encombrées augmentant la solubilité des amidures de magnésium a permis la déprotonation directe et souvent difficile par les méthodes habituelles d'un grand nombre de composés aromatiques et hétérocycliques. L'addition de LiCl à une suspension de métal active l'insertion de ce métal dans une liaison carbone-halogène d'halogénures organiques. Cette méthode tout à fait générale s'applique en particulier au zinc (poudre commerciale) et permet d'éviter l'utilisation du diéthylzinc pyrophosphorique pour la préparation d'organométalliques du zinc. Ces espèces organométalliques ont conduit au développement de nouvelles méthodes de couplage mixtes reposant sur des systèmes catalytiques à base de palladium, nickel, cobalt, cuivre ou fer*.

Sa production scientifique est exceptionnelle : 767 publications (dont *Angew. Chem. Int. Ed.* (plus de 100), *JACS*, *Nature Chem.* ; indice h : 85), 47 brevets, deux ouvrages, 633 séminaires ou conférences. Ses travaux lui ont valu une reconnaissance internationale qui s'est traduite par l'attribution de nombreux prix ou médailles tant au niveau académique qu'industriel (Médaille Berthelot, Prix Victor Grignard, IUPAC Thieme Prize, Leibnitz Prize, Karl-Ziegler Prize, Nagoya Gold Medal, Otto-Bayer Prize, Janssen Prize, Merck Award, Lilly European Distinguished Lectureship Award...), et d'une ERC Advanced Grant en 2008. Il est membre de l'Académie des sciences de France, de Bavière, d'Allemagne, et du Center for Advanced Studies à Munich.

Les relations qu'il a tissées avec les laboratoires français sont aussi exceptionnelles (Paris 5, Paris 6, Marseille, École Polytechnique, Rouen, Rhodia, Roussel Uclaf), et il est également intervenu en enseignement (DEA à l'Université de Cergy-Pontoise). En 2014, un laboratoire international associé a été créé entre les Universités de Munich (P. Knochel) et Chimie ParisTech-CNRS (G. Cahiez) pour développer la chimie organométallique orientée vers la synthèse organique et la catalyse homogène.

Le Prix franco-allemand lui est décerné pour ses travaux remarquables dans le développement de nouvelles méthodes de synthèse pour préparer des organométalliques du zinc et du magnésium polyfonctionnels avec LiCl comme catalyseur ouvrant la voie à de nombreuses applications industrielles, et pour son implication avec la communauté française.

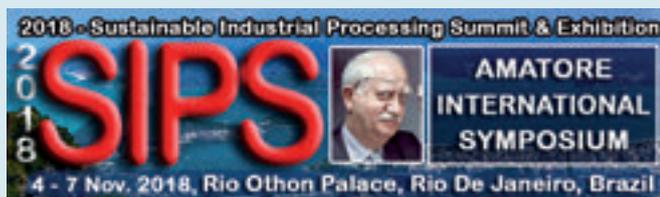
*Voir Knochel P. *et coll.*, *Couplages mixtes catalysés par le fer, le cobalt et le chrome*, *L'Act. Chim.*, **2015**, 393-394, p. 62.

4-7 novembre 2018

SIPS 2018

Sustainable industrial processing summit

Rio de Janeiro (Brésil)



Cet événement international couvrira trois grands thèmes : Science, technologie et industrie ; Gouvernance et gestion du développement durable ; Enseignement et société.

Des symposiums mettront à l'honneur plusieurs scientifiques de renommée, en particulier le professeur Christian Amatore avec l'Amatore international symposium on electrochemistry for sustainable development*.

Sept prix Nobel ont déjà confirmé leur participation : Andre Geim (2010), Ferid Murad (1998), Dan Shechtman (2011), Tom Steitz (2009), Sir Fraser Stoddart (2016), Kurt Wüthrich (2002) et Ada Yonath (2009).

• <https://www.flogen.org/sips2018>

*https://www.flogen.org/sips2018/Christian_Amatore.php

Prix franco-chinois

• Zhigang Shuai



Après son doctorat en physique théorique à l'Université de Fudan (Shanghai) en 1989, Zhigang Shuai y a été « Research Fellow » au Département de physique, puis postdoctorant à l'Université de Mons (1990-2001) dans le service de Chimie des matériaux nouveaux dirigé par J.-L. Brédas. De retour en Chine, il est nommé professeur en 2002 et est recruté par

l'Institut de chimie de l'Académie des sciences chinoise à Pékin. En 2008, il obtient une chaire professorale (« Changjiang Scholar Chair Professor ») à la prestigieuse Université de Tsinghua (Pékin).

Zhigang Shuai a apporté d'importantes contributions au développement de méthodologies théoriques pour décrire les processus électroniques dans les systèmes de matériaux complexes. Il a notamment étudié la structure et la dynamique des états excités dans les matériaux fonctionnels moléculaires et les polymères, et la dynamique des porteurs dans les matériaux organiques et nanostructurés. Ses contributions significatives et originales sont plus particulièrement dans les domaines de la théorie des diodes électroluminescentes polymères et le formalisme de la fonction de corrélation des vibrations thermiques de la désintégration non radiative de l'état excité. Plus récemment, il a été le premier à aborder de manière théorique le rôle de la déformation du potentiel due à la compression/dilatation dans les matériaux 2D.

Ces travaux ont donné lieu à près de 350 articles dans les meilleures revues du domaine (citations annuelles de plus de 1 000 depuis 2010 ; indice h : 65) et des travaux cités près de 14 000 fois. Ses recherches pionnières sur le graphène (*JACS*) et la graphdiyne (*ACS Nano*) ont notamment été cités plus de 500 fois. Il est rédacteur associé de *J. Mat. Chem. A* et membre des comités éditorial ou consultatif d'une dizaine de journaux internationaux de chimie théorique/physique ou chimie générale (*J. Phys. Chem.*, *Chem. Phys. Lett.*, *WIREs Comp. Mol. Sci.*...).

À côté de nombreuses responsabilités au sein de son université et de la Société Chimique Chinoise (CCS) dont il a reçu plusieurs distinctions, Zhigang Shuai est vice-président de l'Académie internationale des sciences moléculaires quantiques (présidée par Odile Eisenstein), Fellow de la Royal Society of Chemistry (R.-U.) et membre associé de l'Académie royale de Belgique. Il a reçu en 2015 le Prix « National

Excellent Scientist » de l'Association chinoise des sciences et technologies et a été élu en 2017 membre du « Scientific Board » du WATOC (World Association of Theoretical and Computational Chemists).

Francophile et francophone, Zhigang Shuai a joué un rôle majeur dans les relations avec la communauté française de chimie théorique et son réseau (RCTF). Depuis la création en 2012 par le CNRS du GDRI franco-chinois de chimie théorique, dans lequel il est fortement impliqué et joue un rôle pivot et responsable, il a organisé ou co-organisé les workshops bi-annuels et donné plusieurs conférences plénières qui l'ont conduit à tisser des liens particuliers avec la communauté francophone et à établir des collaborations avec l'Université de Nantes, en particulier Denis Jacquemin avec lequel il a publié.

Le Prix franco-chinois lui est décerné pour sa remarquable contribution au développement de méthodologies théoriques pour décrire les processus électroniques dans les matériaux complexes, ainsi que pour son rôle moteur dans le GDRI franco-chinois de chimie théorique.

Prix franco-espagnol

• Francesc Lloret Pastor



Après son doctorat à Valence en 1982 sous la direction de Juan Faus Payá au sein du Laboratoire de chimie de coordination, il a enseigné dans divers collèges universitaires (Collège de San Pablo, Collège de Castillon), puis effectué un stage postdoctoral (1985-1987) au sein du laboratoire d'Olivier Kahn (Orsay). Il est nommé en 1987 maître de conférences au Département de Chimie inorganique de l'Université de Valence et professeur en 2000. Il est actuellement responsable du groupe Chimie de coordination de l'Institut de Science Moléculaire dirigé par E. Coronado, un institut de référence en Espagne.

Au début de sa carrière, Francesc Lloret Pastor est impliqué dans des travaux ayant trait à l'étude des complexes des métaux de transition en solution en mettant en œuvre les techniques classiques de potentiométrie et spectrophotométrie. C'est lors de son stage postdoctoral dans le laboratoire d'Olivier Kahn qu'il abandonne la chimie des solutions pour s'investir dans des projets axés essentiellement sur la chimie inorganique moléculaire à l'état solide. Il développe alors la chimie d'aimants moléculaires à l'état solide à partir de systèmes bimétalliques, et à son retour en Espagne en 1987, son projet est focalisé sur la synthèse raisonnée de matériaux magnétiques à partir de synthons moléculaires. Cette collaboration très fructueuse entre les instituts de Valence et d'Orsay, qui implique de nombreux chercheurs dans les communautés espagnoles et françaises, est à l'origine de la création d'équipes de recherche dans d'autres universités espagnoles dont l'activité était centrée sur le magnétisme moléculaire.

Les nouveaux concepts et les nouvelles approches pour comprendre les propriétés magnétiques des complexes métalliques polynucléaires qu'il a développés durant 35 ans expliquent l'impact de ses travaux, qui lui ont valu de nombreux prix et une reconnaissance internationale (Prix national de recherche en chimie inorganique de la Real Sociedad Española de Química en 2005, élu membre de l'Academia Europaea et Docteur Honoris Causa de l'Université de Bucarest en 2014).

Auteur ou co-auteur de 550 publications dans des journaux d'audience internationale (près de 22 000 citations, indice h : 76), il est membre de nombreux conseils éditoriaux (*Magnétochimie*), de nombreuses commissions nationales espagnoles (Conseil d'administration du groupe Matériaux de la Société Royale de Chimie, expert et « Peer Reviewer » de l'Agence nationale d'évaluation et de prospective (ANEP, Secrétariat d'État à la Recherche)), du ministère de la Science et de l'Innovation, ainsi que de l'Agence pour l'évaluation de la qualité et de l'accréditation (ANECA, ministère de la Science et de l'Innovation).

Depuis son passage chez Olivier Kahn, Francesc Lloret Pastor a développé de nombreux et fructueux liens avec la communauté des chimistes français. Professeur invité, il a collaboré avec des centres de

recherche (Paris-Sud Orsay, UPMC, Universités de Grenoble, Bordeaux, Toulouse, Lyon 1, Rennes 1, Angers...). Ces projets bilatéraux (six actions intégrées Picasso, projets INTAS), un laboratoire européen associé entre l'Institut de science moléculaire de l'Université de Valence et l'Institut parisien de chimie moléculaire et un PICS CNRS ont conduit à plus de 90 publications communes dont une trentaine durant la dernière décennie.

Le Prix franco-espagnol lui est décerné pour ses travaux remarquables sur la synthèse et le design de complexes métalliques polynucléaires à propriétés magnétiques contrôlées, et pour son implication avec la communauté française.

Prix franco-portugais

• Armando J.L. Pombeiro



Diplômé d'ingénierie chimique à l'Instituto Superior Técnico (IST) de Lisbonne en 1971, Armando Pombeiro a rejoint l'Université du Sussex où il obtint son PhD en 1976. Actuellement professeur à l'IST, il dirige le Centre de chimie structurale et préside le Collège de chimie de l'Université de Lisbonne. Ses activités de recherche ont toujours porté sur une thématique orientée synthèse et catalyse dont il assume encore la coordination.

Armando Pombeiro a développé des catalyseurs extrêmement innovants à base de complexes métalliques, et il est reconnu internationalement dans le domaine de l'oxydation. Il a par exemple découvert des procédés de carboxylation oxydante des alcanes avec des catalyseurs au vanadium, d'oxydation des alcanes par peroxydation en alcools et cétones par catalyse au cuivre multinucléaire, et d'oxydation du cyclohexane en acide adipique par l'ozone. Il a mis au point une variété de catalyseurs souvent moléculaires du cuivre et du vanadium jusqu'aux catalyseurs multinucléaires et/ou polymères de coordination pour la peroxydation dans l'eau, s'appuyant souvent sur l'électrochimie et les calculs théoriques pour élucider les mécanismes des réactions.

Ses travaux ont donné lieu à plus de 700 publications et 40 brevets, allant jusqu'à la frontière des procédés industriels, et lui ont valu plusieurs prix (Prix de la Société Royale de Chimie Espagnole, Prix Ferreira da Silva de la Société Chimique Portugaise, Prix de la Société d'Électrochimie Portugaise) et de nombreux honneurs (membre de l'Académie des sciences du Portugal depuis 1988 et secrétaire général (2001-2005)). Co-fondateur de la Société Portugaise d'Électrochimie dont il fut le président, il a été aussi membre du Haut Conseil pour la science, la technologie et l'innovation du Portugal.

Ses coopérations avec la France sont multiples. Il a enseigné en DEA puis en master à l'École polytechnique de Palaiseau (2003-2016). En recherche, il a animé avec Christian Amatore un projet franco-portugais INIC-CNRS sur l'activation des petites molécules et de liaisons métal-ligand par électrochimie (1992-96) – conduisant à l'édition de *Trends in molecular electrochemistry* (M. Dekker, 2004) et à de nombreuses

publications –, a participé au réseau européen Marie Curie (1994-1997) sur les systèmes métal-carbènes, coordonné par Stefano Maiorana (Milan) et impliquant Pierre Dixneuf, puis animé un réseau européen Marie Curie sur la catalyse en milieux aqueux, coordonné par Maurizio Peruzzini (Florence), impliquant Jean-Pierre Majoral et Rinaldo Poli (2004-2007). Organisateur du congrès international ICOMC 2012 à Lisbonne, il a invité vingt chimistes français à présenter une communication orale en plus du conférencier plénier (Bruno Chaudret) et des deux conférenciers invités (Sylviane Sabo-Etienne, Jean-François Carpentier), faisant ainsi de la France la délégation la plus impliquée.

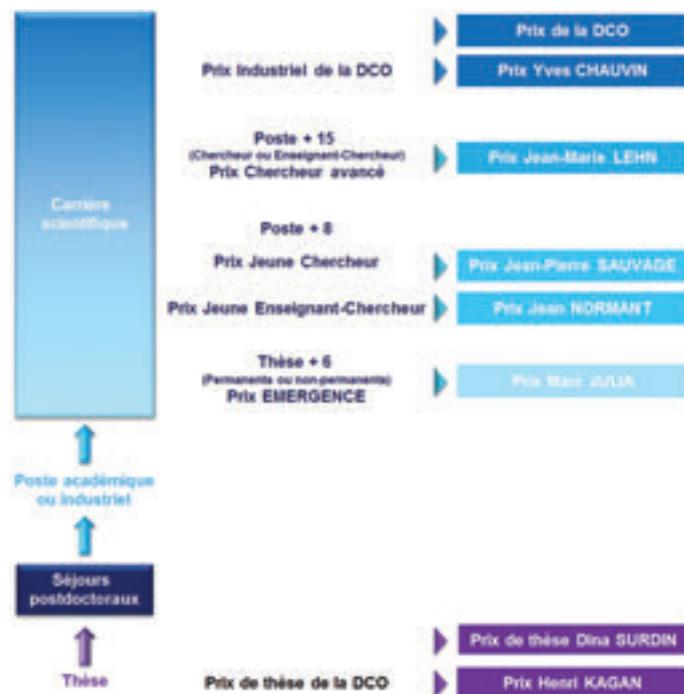
Le Prix franco-portugais – inauguré cette année – lui est décerné pour ses travaux remarquables dans la synthèse de catalyseurs multinucléaires innovants à base de complexes métalliques utilisés dans les procédés d'intérêt industriel, et son implication avec la communauté française.

Les Grands Prix et Prix binationaux 2018 seront remis aux lauréats lors d'une cérémonie officielle qui se tiendra dans le courant du deuxième trimestre 2019.

Prix des divisions 2018

Chimie organique

Pour promouvoir la chimie organique française vis-à-vis des collègues européens, la **division a décidé de créer de nouveaux prix**. Ces distinctions doivent permettre d'accroître la visibilité des chimistes adhérents à la SCF, et ce à tous les stades de leur carrière. Afin de renforcer l'impact de ces marques de reconnaissance, ces prix sont désormais **associés aux noms d'illustres chimistes français** :



Les lauréats 2018 sont :

- Prix de la DCO : **Didier Bourissou**, directeur du Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA, Toulouse).
- Prix Jean-Marie Lehn : **Michael Smietana**, professeur, Institut des Biomolécules Max Mousseron (Université de Montpellier) et **Guillaume Vincent**, chargé de recherche au CNRS, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO, Université Paris-Sud).
- Prix Jean-Pierre Sauvage : **Tatiana Besset**, chargée de recherche au CNRS, Laboratoire COBRA (Université de Rouen).
- Prix Jean Normant : **Joseph Moran**, maître de conférences, Institut de science et d'ingénierie supramoléculaires (ISIS, Université de Strasbourg).

Témoignages de chimistes : deux nouvelles vidéos en ligne !

La série continue sur la chaîne YouTube de la SCF*.

Cécile Echalié, docteure en chimie biomoléculaire de l'Université de Montpellier (collaboration entre l'Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM) et l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM)), nous raconte comment elle utilise une imprimante 3D afin de synthétiser des tissus pour la médecine régénératrice, pour traiter l'arthrose et les brûlures par exemple. Elle poursuit ses recherches dans le domaine thérapeutique par un postdoctorat au Laboratoire Européen de Biologie Moléculaire (EMBL) en Allemagne.

Yujia Liu, qui vient de Chine, nous parle de ses études et de sa thèse de doctorat en France portant sur la recherche de métaux moins toxiques pour la catalyse.

*www.societechimiquedefrance.fr/temoignages-de-chimistes.html

- Prix Marc Julia : **Joanna Wencel-Delord**, chargée de recherche au CNRS, équipe SynCat, Laboratoire de chimie moléculaire (Université de Strasbourg).
- Prix Dina Surdin : **Pierre Quinodoz**, postdoctorant, Syngenta Crop Protection AG (Stein, Suisse).
- Prix Henri Kagan : **Rémy Blicke**, chercheur, équipe Synthèse de biomolécules fluorées, Laboratoire de Chimie Organique et Bioorganique - Réactivité et Analyse (COBRA, Université de Rouen).

Nous reviendrons sur le parcours et les travaux des lauréats prochainement.

Chimie du solide

Prix de la division

• Mikhael Bechelany



Mikhael Bechelany a obtenu son doctorat en chimie des matériaux de l'Université de Lyon en 2006 sous la direction de Philippe Miele et l'encadrement de David Cornu. Ses travaux ont été consacrés à la synthèse et la caractérisation des nanostructures 1D (nanotubes, nanofils et nanocâbles) à base de bore et de silicium. Après un postdoctorat à l'EMPA à Thun (Suisse) où son activité comprenait la fabrication de nanomatériaux (nanoparticules et nanofils), leur organisation et leur nanomanipulation pour des applications dans différents domaines comme le photovoltaïque, la robotique et l'élaboration de détecteurs chimiques et biologiques, il a rejoint en 2010 l'Institut Européen des Membranes à Montpellier comme chargé de recherche au CNRS.

Ses travaux portent d'une part sur le développement de nouvelles méthodes de synthèse comme l'« atomic layer deposition » (ALD), l'électrospinning ou l'impression 3D pour la formation de nanomatériaux (métaux et céramiques), et d'autre part sur la nanostructuration en utilisant la lithographie naturelle (nanosphères et/ou membranes). Ses activités de recherche concernent principalement l'élaboration de membranes inorganiques de type oxyde et non oxyde pour des applications spécifiques, particulièrement dans le domaine de l'énergie (énergie osmotique et purification d'hydrogène), la santé (prolifération cellulaire et délivrance contrôlée de médicament) et l'environnement (capteurs, biocapteurs et purification d'eau par effet photocatalytique ou électrofonton).

Ses travaux s'inscrivent dans le cadre de collaborations académiques et industrielles et de divers projets ANR ou européen H2020, et il a développé ainsi plusieurs collaborations nationales et internationales. Il est auteur de 160 publications à fort impact, 25 actes de congrès, douze chapitres d'ouvrage et six brevets (indice h : 30), et a également participé à la cofondation de deux start-up.

• Camélia Matei Ghimbeu



Camélia Matei Ghimbeu est chargée de recherche au CNRS à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) au sein de l'équipe « Carbones et matériaux hybrides » qu'elle co-anime depuis 2016. Après un parcours universitaire effectué en Roumanie (Université Transylvanie de Brasov), elle poursuit une thèse en cotutelle (2004-2007)

– France (Université de Metz)-Pays-Bas (Université Technologique de Delft) –, sous la direction de M. Lumbrales et J. Schoonman, portant sur le développement des capteurs de gaz à base d'oxydes

ChemPubSoc Europe : facteurs d'impact 2017



La SCF, copropriétaire des journaux du consortium ChemPubSoc Europe, vous encourage à publier dans ces revues, qui sont les vôtres ! Pour les amateurs de bibliométrie et de comparaison avec les données 2016 (entre parenthèses), voici les nouveaux facteurs d'impact :

- *Chemistry – A European Journal* : 5,106 (5,317)
- *ChemBioChem* : 2,774 (2,847)
- *ChemCatChem* : 4,674 (4,803)
- *ChemElectroChem* : 4,446 (4,136)
- *ChemistryOpen* : 2,801 (2,918)
- *ChemistrySelect* : 1,505
- *ChemMedChem* : 3,009 (3,225)
- *ChemPhysChem* : 2,947 (3,075)
- *ChemPlusChem* : 3,205 (2,797)
- *ChemSusChem* : 7,411 (7,226)
- *European Journal of Inorganic Chemistry* : 2,507 (2,444)
- *European Journal of Organic Chemistry* : 2,882 (2,834)

Les deux derniers journaux lancés, *Batteries & Supercaps* et *ChemPhotoChem*, verront leur premier facteur d'impact en 2020 et 2019, respectivement.

Par ailleurs, le facteur d'impact de *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, publié par Springer Verlag, passe en 2017 à 3,307 (3,431).

métalliques semi-conducteurs pour la dépollution de l'air. En 2008, elle intègre le groupe « Carbones et matériaux hybrides » de Cathie Vix à l'IS2M pour effectuer deux stages postdoctoraux qui lui ont permis de se familiariser avec un nouveau domaine de recherche lié aux matériaux composites carbone/carbone pour des applications industrielles et aux matériaux carbonés nanostructurés pour des applications environnementales et le stockage de l'énergie, puis elle est recrutée au CNRS en 2011 au sein de ce groupe de recherche.

Ses travaux portent sur le développement des matériaux carbonés et hybrides à propriétés contrôlées (porosité, structure, chimie de surface et morphologie) *via* la mise en œuvre de procédés de synthèse originaux et respectueux de l'environnement (précurseurs « verts », solvants aqueux, faible consommation d'énergie/temps). Une originalité de ses travaux est le confinement de nanoparticules métalliques dans des matériaux carbonés qui entraîne ainsi la modification de leurs propriétés physico-chimiques. Un accent important est mis également sur la compréhension des mécanismes réactionnels lors de la synthèse de ces matériaux, mais aussi lors de leur fonctionnement dans des applications environnementales (adsorbants pour la dépollution de l'air ou de l'eau) et le stockage de l'énergie (stockage de l'hydrogène, batteries lithium-ion ou sodium-ion, supercondensateurs). Les corrélations structures-propriétés constituent également un volet novateur de ses projets.

Elle est membre du Réseau français sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E) et auteur de 70 publications (env. 1 500 citations, indice h : 23), trois chapitres de livre, un brevet et 120 communications, et est éditrice du *Journal of Carbon Research*, C. Elle a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2017.

Chimie de l'or et ligands « non innocents »

Les métaux de transition sont des éléments chimiques d'une incroyable richesse. En chimie moléculaire, on s'intéresse en particulier aux complexes de coordination formés par l'association métal de transition/ligand, qui trouvent des applications dans des domaines variés. Quelques exemples sont donnés *figure 1* dans le cas de l'or : complexe cationique d'or(I), qui est un catalyseur très performant pour l'activation de liaisons multiples CC (alcènes, allènes, alcyne) ; complexe pince d'or(III), qui possède des propriétés lumineuses remarquables ; et auranofine, complexe thiolate d'or(I) utilisé dans le traitement de la polyarthrite rhumatoïde. La structure, les propriétés et les applications des complexes dépendent bien sûr directement et largement des ligands, qui constituent vraiment la variable d'ajustement et le moyen pour le chimiste de moduler les caractéristiques des métaux de transition.

Historiquement, la chimie de l'or est très jeune et ne s'est développée qu'au cours des trente-quarante dernières années. Jusque-là, ce métal précieux était considéré comme inerte chimiquement et donc pratiquement sans intérêt. Depuis la fin des années 1980, on assiste à une véritable « ruée vers l'or ». La découverte de l'activité catalytique remarquable de l'or à l'échelle nanométrique par M. Haruta (Osaka) et des complexes d'or par H. Teles (BASF, Ludwigshafen) a suscité un engouement considérable et a conduit à des applications industrielles d'importance, notamment pour la synthèse du chlorure de vinyle [1]. Dès lors, la catalyse à l'or s'est énormément développée. De nombreux travaux ont porté sur la synthèse et les propriétés des nanoparticules d'or [2]. En parallèle, des études organométalliques ont été menées pour comprendre la chimie de coordination et la réactivité des complexes d'or. Une part importante des travaux de l'équipe LBPB (Ligands Bifonctionnels et Polymères Biodégradables) s'inscrit dans ce cadre et vise à explorer de nouvelles facettes de la chimie de l'or. Nous concevons et exploitons des ligands qui s'engagent dans des modes de coordination inédits avec l'or et/ou qui confèrent à l'or des réactivités sans précédent. Deux exemples représentatifs sont présentés ici.

classiquement les donneurs à deux électrons (ligands de type L) des donneurs à un électron (de type X). Le *cis*-platine, célèbre exemple de complexe possédant une activité biologique anticancéreuse, illustre cette situation. La présence d'électrons non liants sur les métaux de transition (couche d partiellement remplie) permet d'envisager un troisième type d'interaction métal/ligand dans lequel les deux électrons sont apportés par le métal *via* une liaison dative avec un acide de Lewis (par exemple un borane), qui se comporte alors comme un ligand σ -accepteur à deux électrons (ligand Z). La rareté de ce mode de coordination nous a conduits à mener des études pour comprendre dans quelles conditions les acides de Lewis pouvaient se comporter comme des ligands σ -accepteurs, pour appréhender la nature et la force de ces interactions $M \rightarrow Z$, et pour déterminer l'influence de la coordination d'acides de Lewis sur les propriétés des métaux de transition (aux niveaux géométrique, électronique, optique...). Pour cela, nous nous sommes appuyés sur un nouveau type de ligands, dits amphiphiles, car associant des sites de coordination donneur et accepteur d'électrons. Divers complexes mettant en jeu des interactions $M \rightarrow Z$ ont ainsi pu être préparés. Leur mode de liaison a fait l'objet d'analyses poussées et d'études théoriques approfondies [3]. Deux exemples sont donnés dans la *figure 2*. Il s'agit de complexes d'or(I) dérivés de ligands phosphine- et diphosphine-borane. La présence d'interactions $Au \rightarrow B$ a été mise en évidence par diffraction de rayons X (distance $Au \cdots B$ courte, pyramidalisation du bore), spectroscopie RMN (blindage du signal RMN ^{11}B qui sort dans la zone des atomes de bore tétracoordinés) et calculs DFT (analyses NBO notamment qui révèlent la présence d'une interaction donneur \rightarrow accepteur entre une orbitale d occupée de l'or et l'orbitale 2p vacante du bore) [4]. Au-delà de l'intérêt fondamental associé à ce nouveau type d'interaction métal/ligand, la présence de ligands Z dans la sphère de coordination de métaux de transition ouvre des perspectives en catalyse *via* la participation de l'acide de Lewis à des transformations chimiques. On parle alors de coopérativité métal-ligand [5].

Coordination d'acides de Lewis comme ligands σ -accepteurs sur l'or

La plupart des ligands des métaux de transition sont σ -donneurs. Ils apportent des électrons au métal et on distingue

Addition oxydante de liaisons aryl-X sur l'or et couplage catalytique C-C

Si les complexes d'or se sont avérés des acides de Lewis de choix pour l'activation électrophile de liaisons π CC, leur

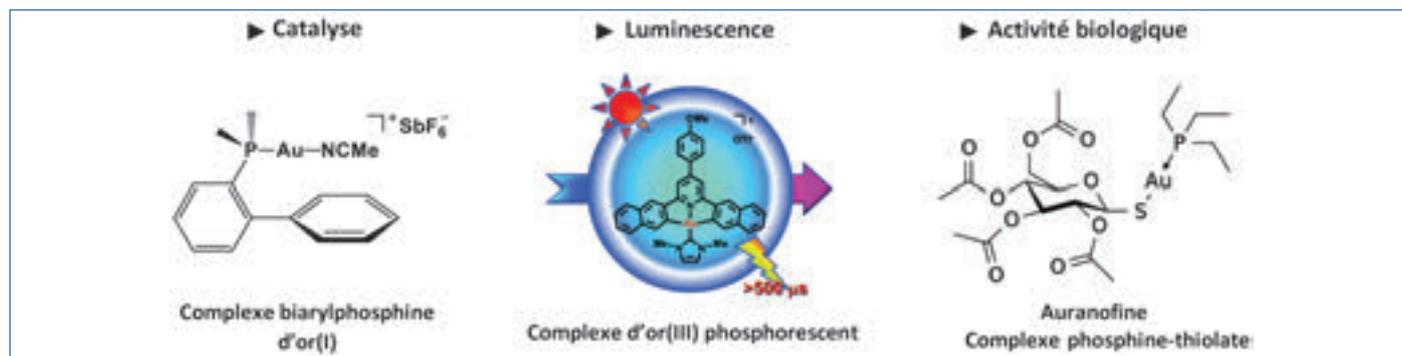


Figure 1 - Exemples de complexes d'or et propriétés/domaines d'application associés.

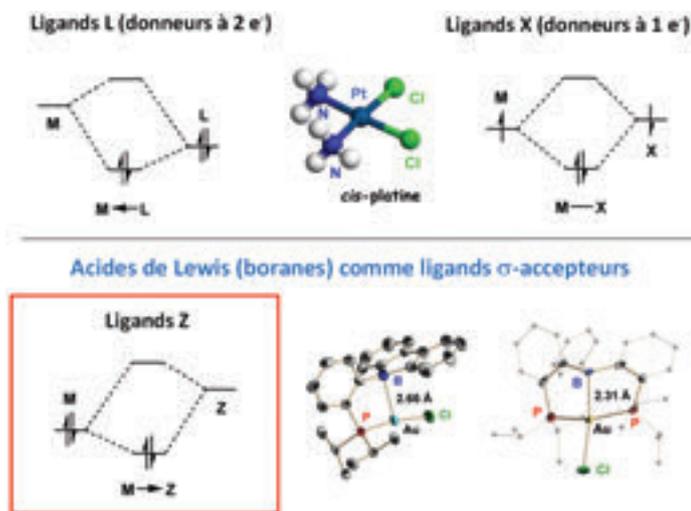


Figure 2 - Représentation simplifiée des trois types d'interactions métal/ligand (L, X et Z) et exemples de complexes d'or mettant en jeu des interactions datives Au → B.

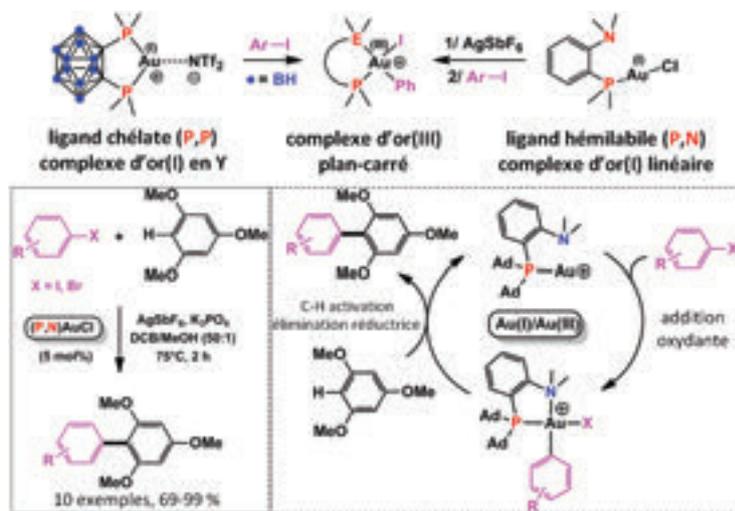


Figure 3 - Addition oxydante d'halogéno-arènes sur l'or avec des ligands chélates (P,P) ou hémilabiles (P,N); application au couplage catalytique C-C.

réactivité est longtemps restée assez pauvre. En fait, l'or a longtemps été considéré comme inapte à réaliser des transformations élémentaires de la chimie organométallique propres aux métaux de transition (telles que l'addition oxydante, l'insertion migratoire ou la β -H élimination) et à la base de nombreux cycles catalytiques. En pratique, nous avons montré que le choix du(des) ligand(s) est décisif et peut rendre l'or très réactif [6]. On se concentrera ici sur le cas de l'addition oxydante d'halogéno-arènes, l'activation de liaisons C_{sp}2-X représentant l'étape initiale de nombre de transformations catalytiques, en particulier de couplages C-C, C-N... Nous avons développé deux stratégies complémentaires pour réaliser l'addition oxydante d'iodo- et bromo-arènes sur l'or (figure 3). Celles-ci reposent sur l'habillage de l'or par des ligands chélate (une diphosphine) [7] ou hémilabile (une phosphine-amine) [8] permettant d'activer et préorganiser le centre métallique, et aussi de stabiliser le complexe d'or(III) formé. Cette transformation élémentaire a ensuite pu être incorporée dans une transformation catalytique d'intérêt, l'arylation d'arènes et hétéroarènes (couplage C-C avec activation C-H). L'exemple de l'arylation du triméthoxy-benzène est illustré dans la figure 3. Il faut noter ici que l'or n'est pas juste un équivalent des autres métaux de transition tels que l'iridium, le palladium ou le platine, car il permet d'effectuer ces réactions de couplage dans des conditions beaucoup plus douces et présente des sélectivités particulières.

Ces exemples visent à illustrer la richesse et le potentiel des complexes de métaux de transition. Malgré les très nombreux travaux déjà réalisés aux niveaux académique comme industriel, le domaine a encore beaucoup à nous révéler et à nous apporter : d'un point de vue fondamental, avec la caractérisation de modes de liaison inédits et de nouveaux types de complexes, mais aussi de réactivités originales, ainsi qu'au niveau des applications, aussi bien en chimie fine, en chimie des matériaux qu'en chimie médicinale.

De par ses propriétés très spécifiques, l'or n'est pas un métal de transition comme les autres. Comme nous l'avons indiqué, la chimie de l'or est encore récente, et beaucoup reste à découvrir et développer. En particulier, le contrôle de la stabilité et de la réactivité des complexes d'or de haut degré d'oxydation constitue un enjeu important pour la catalyse d'oxydation et de couplage oxydant, mais cela reste un défi pour le chimiste organométallicien. Le développement de « ligands » jouera certainement un rôle majeur pour avancer dans cette direction.

- [1] Hashmi A.S.K., Hutchings G.J., Gold catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 7896 ; *Modern Gold Catalyzed Synthesis*, A.S.K. Hashmi, F.D. Toste (eds), Wiley-VCH, **2012** ; Ciriminna R., Falletta E., Della Pina C., Teles J.H., Pagliaro M., Industrial applications of gold catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 14210.
- [2] Dossier « Les nanoparticules d'or », *L'Act. Chim.*, **2018**, 425, p. 15.
- [3] Amgoune A., Bourissou D., σ -Acceptor, Z-type ligands for transition metals, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, p. 859.
- [4] Bontemps S., Bouhadir G., Miqueu K., Bourissou D., On the versatile and unusual coordination behavior of ambiphilic ligands *o*-R₂P(Ph)BR'₂, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 12056 ; Sircoglou M., Bontemps S., Mercy M., Saffon N., Takahashi M., Bouhadir G., Maron L., Bourissou D., Transition-metal complexes featuring Z-type ligands: agreement or discrepancy between geometry and d(n) configuration?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 8583.
- [5] Devillard M., Bouhadir G., Bourissou D., Cooperation between transition metals and Lewis acids: a way to activate H₂ and H-E bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 730 ; Bouhadir G., Bourissou D., Complexes of ambiphilic ligands: reactivity and catalytic applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, p. 1065.
- [6] Joost M., Amgoune A., Bourissou D., Reactivity of gold complexes towards elementary organometallic reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 15022.
- [7] Joost M., Zeineddine A., Estévez L., Mallet-Ladeira S., Miqueu K., Amgoune A., Bourissou D., Facile oxidative addition of aryl iodides to gold(I) by ligand design: bending turns on reactivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 14654.
- [8] Zeineddine A., Estévez L., Mallet-Ladeira S., Miqueu K., Amgoune A., Bourissou D., Rational development of catalytic Au(I)/Au(III) arylation involving mild oxidative addition of aryl halides, *Nature Commun.*, **2017**, 8, p. 565.

Cette fiche a été réalisée par **Didier BOURISSOU**, directeur de recherche au CNRS (Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Toulouse, dbouriss@chimie.ups-tlse.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.

Abonnez-vous pour un an (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	(pour les lycées et les institutions)	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 55 €	<input type="checkbox"/> 55 €	<input type="checkbox"/> 420 €	
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 140 €	<input type="checkbox"/> 70 €	<input type="checkbox"/> 70 €	<input type="checkbox"/> 420 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 220 €	<input type="checkbox"/> 155 €	<input type="checkbox"/> 155 €	<input type="checkbox"/> 420 €	

* 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

Tous les articles et numéros de plus de cinq ans sont téléchargeables gratuitement

Numéros spéciaux également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- La chimie supramoléculaire (juin-juil.-août 2018) : 32 €
- Chimie et développement durable (mars-avril 2018) : 32 €
- Polymères de demain, boosters d'innovations (oct.-nov. 2017) : 32 €
- Chimie et miniaturisation (mai-juin 2017) : 32 €
- La sonochimie, ou comment les ultrasons font vibrer la chimie ! (sept. 2016) : 20 €
- Chimie et transition énergétique (juin-juil.-août 2016) : 32 €
- L'électrochimie au cœur des sciences (oct.-nov. 2015) : 32 €
- La chimie fête la lumière (juin-juil. 2015) : 32 €
- Chimie organique et moléculaire : les défis du XXI^e siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
- La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
- 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
- Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
- La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €
- Biotechnologies et chimie : nouveaux développements (juin-juil.-août 2013) : 32 €
- CO₂, où en sommes-nous ? (fév.-mars 2013) : 32 €
- 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^e siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 15 €

Retrouvez tous les numéros thématiques précédents sur www.lactualitechimique.org

Collection "Chimie et...", co-éditée et diffusée par EDP Sciences

Dernières parutions :

- La chimie et les sens (janv. 2018) : 25 €
- La chimie et les grandes villes (sept. 2017) : 25 €
- Chimie, dermo-cosmétique et beauté (janv. 2017) : 25 €
- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €
- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €
- Chimie et cerveau (sept. 2015) : 25 €
- Chimie et expertise : sécurité des biens et des personnes (janv. 2015) : 25 €
- Chimie et technologies de l'information (sept. 2014) : 25 €
- Chimie et transports (janvier 2014) : 24 €
- Chimie et enjeux énergétiques (sept. 2013) : 24 €

À commander
chez votre libraire
ou directement sur
aboutique.edpsciences.fr



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 souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité /

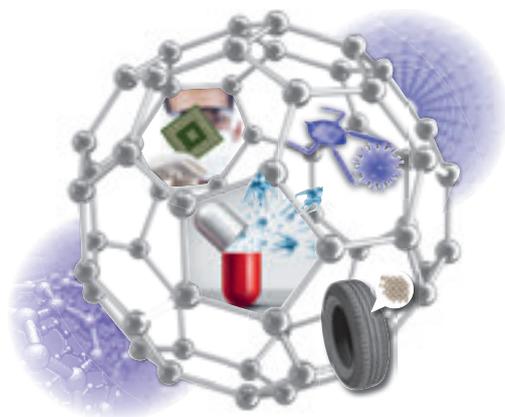
Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66/60.
abonnement@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org

Chimie, Nanomatériaux, Nanotechnologies

MERCREDI 7 NOVEMBRE 2018



Fondation de la Maison de la Chimie

Maison de la Chimie
28 bis rue Saint-Dominique 75007 Paris

PROGRAMME

09h00 Introduction
Bernard BIGOT | Président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

SESSION DU MATIN

09h15 Conférence plénière d'ouverture
Nanomatériaux et nanotechnologies
Jacques LIVAGE | Professeur honoraire au Collège de France

10h00 Conférence plénière
Nanomatériaux et nanotechnologies : quel nanomonde pour le futur ?
Pierre RABU | Directeur de Recherche au CNRS et Directeur de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPMCS)

10h45 TABLE RONDE : Les Nanos à votre Service
Animateur : Armand LATTES, Université Paul Sabatier de Toulouse

Translation des nano-médicaments jusqu'à la preuve de concept clinique
Gestion de la qualité fondée sur les niveaux de maturité technologique (TRLs) Didier BAZILE | Responsable de l'Innovation Technologique Externe, SANOFI

Nano-copolymères à blocs pour la nano-lithographie Ian CAYREFOURCOQ | Directeur Scientifique, Directeur des Technologies Emergentes, Arkema

Matériaux nanostructurés industriels. Impact de la maîtrise de la taille sur les propriétés Patrick MAESTRO | Directeur Scientifique, Solvay, Membre de l'Académie des Technologies

Les matériaux critiques en nano-électronique industrielle Didier LÉVY | Advanced R&D Program Manager, ST Microelectronics

12h30 Remise du Prix Henri Moissan 2018 au Professeur David O'Hagan

13h00 Déjeuner

SESSIONS PARALLÈLES DE L'APRÈS-MIDI

SESSION I | Les nanomatériaux et la santé

Animateur : Patrick COUVREUR, Université Paris-Sud

14h30 Particules hybrides théranostiques pour une nano-médecine de rupture: de la paillasse aux premiers essais cliniques
Olivier TILLEMENT | Professeur à l'Université Lyon 1 et CSO à NH Ther Agui

Des nanoparticules d'amidon mimant l'infection pour vacciner contre la toxoplasmose
Didier BETBEDER | INSERM U995, LIRIC, faculté de médecine, Lille

15h15 Nanotechnologies pour la nanomédecine : questions sur la toxicité et aspects réglementaires
Elias FATTAL | Directeur de l'Institut Galien Paris-Sud, UMR CNRS 8612, Université Paris-Sud, Châtenay-Malabry

16h00 Modèles expérimentaux utilisés en nanotoxicologie : spécificités, interprétation, biais et conséquences
Fabrice NESSLANY | Chef du Service Toxicologie, Laboratoire de Toxicologie Génétique, Institut Pasteur de Lille

SESSION II | Les nanomatériaux et la vie quotidienne

Animateur : Hervé ARRIBART, ESPCI

14h30 Caractérisation de nanoparticules inorganiques dans les produits du quotidien : les méthodes d'analyse et les applications
Fabienne SÉBY | Directrice d'Ultra Traces Analyses Aquitaine (UT2A)

15h15 Nanochimie : des nanomatériaux intelligents aux dispositifs optoélectroniques et capteurs multifonctionnels
Paolo SAMORI | Professeur de classe exceptionnelle, Directeur de l'ISIS, Unité mixte de recherche CNRS et Université de Strasbourg

16h00 Les nanomatériaux pour l'électromobilité
Jean-François PERRIN | CEO/PDG Nanomakers

SESSION DE CLOTURE

Animateur : Paul RIGNY, Fondation internationale de la Maison de la Chimie

17h00 La première course Internationale de molécule-voitures
Christian JOACHIM | Directeur de Recherche au CNRS, Pico-Lab CEMES-CNRS Toulouse

17h15 Conférence de clôture.
Chimie, innovation et progrès
Etienne KLEIN | Philosophe des sciences au CEA

18h00 Conclusion de Bernard Bigot

**INSCRIPTION
GRATUITE ET
OBLIGATOIRE**



<http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-40.html>