

N° 434 - NOVEMBRE 2018

# **l'actualité chimique**

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

**LE DEVENIR  
DES DÉCHETS  
PLASTIQUES**

LA CHIMIE DE  
LA GRANDE GUERRE

PHOTOÉLECTRODES  
MOLÉCULAIRES

# "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\*

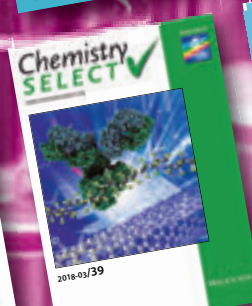
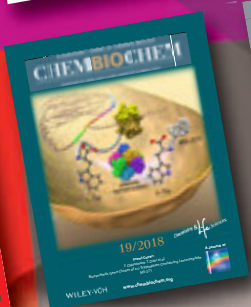
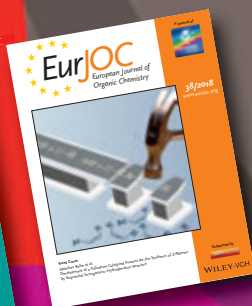
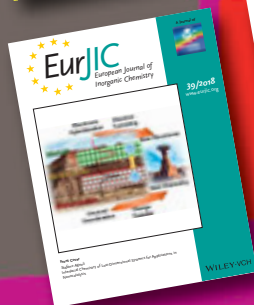
\* ChemPubSoc regroupe 16 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

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

L'Actualité Chimique



Société Chimique de France



**NOUVEAU**

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

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  
**Responsable de L'Actualité Chimique Découverte** :  
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. Colomban, C. de Novion, K. Fajerwerg, D. Fauque,  
S. Félix, J.-P. Foulon, J. Fournier, Y. Génisson, T. Hamaïde, 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, 75116 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 : novembre 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.



## ÉDITORIAL

- France-Australia, one step further!, par **G. Chambaud** et **P. Junk**

## CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE

- À propos du zirconium, par **P. Avenas**

## CHRONIQUE

- La chimie et les chimistes de la Grande Guerre, par **J.-C. Bernier**

## RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT

- Formation de liaisons Si-C pour la synthèse d'hétérocycles silylés : méthodologies et applications, par **M. Durandetti** et **T. Boddaert**

### Prix Jeune chercheur 2017 de la division Catalyse

- Pickering interfacial catalysis for organic synthesis: a hotbed for innovation, par **B. Hong**, **Z. Fan** et **M. Pera-Titus**

### Prix de thèse « Recherche » 2017 de l'interdivision Énergie

- Photoélectrodes moléculaires : comprendre et maîtriser les transferts électroniques, par **N. Queyriaux**

## INDUSTRIE

- Quel devenir pour les déchets plastiques ?, par **J. Kervennal** et **O. Philippé**
- La biodégradation de matériaux polymères et composites, par **E. Leroy**, **S. Martin**, **P. Prévost**, **J. Guillard** et **J. Barrault**

## HISTOIRE DE LA CHIMIE

- Il y a 200 ans, Louis-Jacques Thenard découvrait l'eau oxygénée, par **G. Emptoz**

## EN BREF

## LIVRES ET MÉDIAS

## AGENDA

## ACTUALITÉS DE LA SCF

## UN POINT SUR

- Fiche n° 60 : La chimie des défauts, un outil pour le stockage de l'énergie, par **D. Dambournet**



### Couverture :

Visuel : Veronika Richterová, Papillons Morpho, bouteilles plastiques, 2009 (photo © Michal Gihláf).  
Conception graphique : Mag Design (www.magdesign.fr).

## Recommandations aux auteurs

*L'Actualité Chimique* est une revue mensuelle qui permet d'assurer des échanges de connaissances, d'idées, de points de vue dans la communauté des chimistes. Elle publie des articles scientifiques de haut niveau sur les sciences chimiques, de l'approche fondamentale aux développements et aux applications industrielles dans de nombreux domaines. Les articles s'adressent donc à un large lectorat et sont lus par des chimistes spécialisés ou non dans un domaine (chercheurs, industriels), mais également par de jeunes scientifiques en formation et par leurs professeurs : ils doivent donc **être accessibles à l'ensemble du lectorat**.

Tout manuscrit adressé à la Rédaction est soumis à un ou deux experts du Comité de lecture. L'acceptation finale pour publication est conditionnée à un éventuel travail de révision ou de réécriture de l'article par ses auteurs, sur la base des remarques ou suggestions émises par les experts et le rédacteur en chef.

Les articles de *L'Actualité Chimique* sont référencés dans *Chemical Abstracts*.

### I – Recommandations pratiques pour rédiger votre manuscrit

Les recommandations qui suivent sont nécessaires au bon déroulement de la composition ; nous vous demandons donc de les respecter.

- Le titre de votre article devra être clair, « accrocheur », et pas trop long. Il pourra faire l'objet d'une discussion avec la Rédaction, qui décidera du titre définitif.
- Les articles doivent être rédigés en français (exceptionnellement en anglais, après accord de la Rédaction) et être relativement brefs (10-15 pages en times 12 et en double interligne, soit 4 à 6 pages de la revue imprimée). Pour un article de longueur « standard » (4 à 6 pages), on peut compter environ 5 600 caractères (espaces compris) par page imprimée de la revue (incluant titres, résumés, légendes des figures, références...), auxquels il faut soustraire le nombre de caractères évalué pour chaque figure. Pour un court article (2-3 pages), compter environ 5 200 caractères par page imprimée.
- Le texte devra éviter toute rédaction ésotérique ; il est indispensable par exemple d'expliquer les sigles ou abréviations. Si nécessaire, prévoir un glossaire ou des encadrés explicatifs pour les termes ou expressions techniques. Certains compléments pourront être publiés sous forme d'annexes sur le site Internet de la revue.
- Dans le cas de collaborations, les citer une seule fois. Si contrat avec l'industrie, éviter les formules « à couverture confidentielle » (et donc ne rien citer).
- Pour faciliter la lecture de votre article, prévoir des paragraphes, introduits par des titres (voire des sous-titres). « Introduction », « Conclusion » sont à bannir ; les remplacer plutôt par des termes plus accrocheurs.

### Un manuscrit doit obligatoirement contenir :

- Pour chaque auteur : nom, prénom, fonction (professeur, directeur de recherche...), institution de rattachement, courriel. Préciser l'auteur correspondant.
- Le titre de l'article en anglais, un court résumé en français et en

anglais (une dizaine de lignes), 5-6 mots-clés en français et en anglais. Le résumé, destiné également à notre base de données sur Internet, doit faciliter la recherche (ce n'est pas l'introduction) ; il doit donc être bref et refléter l'esprit de l'article, en dégageant ses points essentiels. Éviter toute personnalisation (« je », « nos travaux », « notre laboratoire »...).

- Des illustrations, de préférence en couleur, destinées à « accrocher » le lecteur et à favoriser la compréhension de l'article (photos, tableaux, figures...). Accompagnées d'une légende et des sources éventuelles, elles doivent être numérotées et appelées dans le texte, et leurs fichiers adressés indépendamment du texte en format jpg, power point, gif... en bonne définition pour l'impression (300 dpi). Éviter les termes anglais y figurant (les traduire si possible). Les illustrations devront être adaptées au mieux au format de la revue (une colonne : 9 cm ; deux colonnes : 18,5 cm).
- Des encadrés sont les bienvenus pour expliciter ou mettre en relief un principe ou un fait particulier.



**L'auteur doit s'assurer des autorisations nécessaires à toute reproduction** et s'acquitter des droits éventuels.

### Notes et références

Limiter la bibliographie à une vingtaine de références les plus représentatives.

Les références doivent **être numérotées par ordre d'apparition dans le manuscrit** [numéros entre crochets] et regroupées à la fin du manuscrit en **respectant le standard** suivant :

[1] Dupont M., Durant J.-M. (nom, initiale du prénom) *et al.* (si le nombre d'auteurs dépasse cinq), La chimie est belle (titre de l'article), *L'Act. Chim.* (abréviation usuelle de la revue en italique), **2011** (année en gras), 3 (volume en ital), p. 5 (1<sup>re</sup> page de l'article).

[2] Martin J., *La chimie et la vie* (titre de l'ouvrage en ital), R. Dupont, J. Durant (éditeurs), Springer (édition), **2011**, p. 56-71 (éventuellement les pages s'il s'agit d'une partie de l'ouvrage).

[3] Costa M., *Titre de la thèse* (en ital), thèse de doctorat, ENS Lyon, **1996**.

[4] [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org) (éventuellement date de consultation).

[5] Dupont, *Titre* (en ital), Brevet US 0148785 (numéro officiel du brevet), **1999**.

Les notes doivent également être appelées entre parenthèses et en exposant par ordre d'apparition dans le manuscrit (ex. : voir<sup>(1)</sup>) et regroupées en fin de manuscrit.



**Ne pas faire de liens**, les notes et références risquant de disparaître lors du travail éditorial.

### II – Envoi des manuscrits

Le manuscrit, obligatoirement **sous format word**, doit être adressé à la Rédaction par voie électronique. Un accusé de réception vous sera envoyé avec attribution d'un numéro de dossier à rappeler dans les correspondances ultérieures.

### III – Publication

En cas d'acceptation, aucun engagement sur la date de publication ne peut être fourni, mais l'auteur sera informé au plus tôt.

L'auteur recevra les épreuves de son article pour vérification avant publication.

## France-Australia, one step further!

*Les alliances entre sociétés savantes peuvent déboucher sur de vraies réalisations concrètes et des accords bipartites très enrichissants pour les deux, mais il faut des maîtres d'œuvre et des actions qui vont bien au-delà de ce qui est écrit dans le protocole d'accord. Bien souvent, tout naît d'une convergence ou d'une complémentarité de recherche; c'est typiquement le cas de l'accord récemment signé entre le Royal Australian Chemical Institute (RACI) et la Société Chimique de France (SCF), auquel nous consacrons cet éditorial.*

**B**ased on the long-lasting collaborations existing in various fields of chemistry between France and Australia, it was recently decided to sign an official agreement to strengthen existing and stimulate new partnerships between our two communities. The opportunity of signing such a collaborative agreement appeared during the recent symposium "Molecular Electronics and Photonics" (MEP 2018) in Rennes (10-13 July 2018) where Professor Gilberte Chambaud, President of the SCF (Société Chimique de France), and Professor Peter Junk, President of the RACI (Royal Australian Chemical Institute), met and convened on the main goals of this agreement.

The common aim is to encourage a long term productive relationship for Australian and French chemistry communities, with a shared interest in bilateral research, education and collaborations. To this end, it has been agreed to enter a five-year alliance (2018-2022) characterized by mutual benefit, impact and a commitment to cooperation in service to chemical scientists, engineers, educators, students and professionals represented in our respective countries and organizations.

The main actions are:

1. Cooperation and development of joint virtual and/or physical outreach activities and programs, furthering the popularization of chemistry and the role that chemistry plays in people's daily lives in France and in Australia.
2. Organization and delivery of joint activities with a focus on energy, sustainable chemistry, environment, industrial chemistry and materials, with particular attention and/or cooperative efforts addressing global challenges.

3. Collaboration on professional development and soft-skill training for young chemists in areas related to innovation and leadership.

4. Agreement on reciprocal rights on fees between RACI and SCF members when attending conferences, workshops or seminars which have been organized by the partner.

5. Mutual promotion of events, programs, products and services relevant to RACI and SCF members.

Among already identified collaborations, the domain of molecular electronics and photonics was recognized with the creation in 2009 of an Associate European Laboratory (LEA, an international structure recognized by the CNRS) between Rennes (France) and Durham (United Kingdom), involving also Australia. This international CNRS structure evolved in 2017 to the Associate International Laboratory (LIA) - *Redochrom* implying the Institute of Chemistry of Rennes with Prof. F. Paul, the Australian National University (ANU) in Canberra with Prof. M.G. Humphrey and the University of Western Australia (UWA) in Perth with Profs. P. Low and G. Koutsantonis. The MEP 2018 meeting in Rennes was the first meeting of this community, involving theoretical chemistry, coordination chemistry and catalysis.

Several active collaborations exist also in other domains of chemistry: among them, the chemistry of polymers is strongly represented, for example via the collaboration between Le Mans University and Monash Institute of Pharmaceutical Sciences, CBNS - MIPS (Prof. Tom Davis who was previously in Sydney CAMD - UNSW) in the domain of reactive and functionalized polymers, stimuli-sensitive polymers with applications in biology and medicine for vectorization of drugs.



Another example is the domain of polymerization in dispersed systems, with collaborations between the Centre for Advanced Macromolecular Design (CAMD), School of Chemical Engineering, University of New South Wales, Sydney and the University of Haute-Alsace in Mulhouse. The Western Sydney University has collaborations with the "Institut de Chimie Radicalaire" in Marseille in the field of polymers characterization, and via its School of Science and Health, Australian Centre for Research on Separation Science with IPREM laboratory in Pau.

In the domain of nanoparticles with magnetic properties, collaborations exist between the University of Queensland, Brisbane (Prof. M. Monteiro) and Le Mans University, and also with the laboratory "Physicochimie des Électrolytes et Nanosystèmes interfaciaux" (PHENIX) in Paris.

Other more or less standing collaborations exist in Chemical Engineering, between Laboratory for Chemical Engineering (LGC) in Toulouse and James Cook University, College of Science and Engineering, Townsville, Queensland, and also for engineering developments in the preparation of nanogels induced by sonochemistry between Le Mans University and Melbourne School of Engineering.

In addition, there are many individual collaborative programs between research groups in Australia and France that do not fall under official programs.

All these collaborations can be further developed and it is hoped that this agreement will also contribute to bring closer our communities and let new links emerge.

**Professors Gilberte Chambaud (President SCF) and Peter Junk (President RACI)**

*Qu'est-ce qui peut laisser penser que des résultats concrets verront le jour ? Au-delà de la détermination des signataires, tout ce qui a déjà été fait entre des équipes et des laboratoires adhérents. SCF et RACI n'ont pas attendu ; il y a eu des échanges de postdocs, des publications communes, des « visiting Professor » au Mans, à Pau, Rennes... à Canberra, Durham, Sydney... Rendez-vous dans cinq ans pour une belle moisson !*

## À propos du zirconium

Si le zirconium est un métal extrêmement résistant à la corrosion et très utile dans l'industrie nucléaire, son nom renvoie à la mythologie grecque, à des minéraux appréciés en joaillerie, ainsi qu'à des fleurs de toute beauté, nommées en grec comme certains minerais de zirconium.

### D'abord les fleurs

Sous le nom grec *huakinthos*, Théophraste décrit plusieurs espèces de plantes à fleurs bleues, dont l'une était déjà cultivée dans l'Antiquité et l'est encore de nos jours, la *jacinthe*: son nom, en ancien français *jacincte*, est issu du grec par le latin *hyacinthus*. Originaire d'Asie, cette plante est nommée *Hyacinthus orientalis* en 1753 par Linné.



La jacinthe d'Orient (*Hyacinthus orientalis*), sauvage et cultivée.

Wikipédia, licence cc-by-sa-3.0, Kurt Stüber, Kor!An (Корзун Андрей).

### Des fleurs aux pierres

Déjà en grec tardif, *huakinthos* désigne aussi une pierre précieuse bleue, puis en latin, Pline l'Ancien nomme *hyacinthus* une pierre de couleur proche de celle de l'améthyste, et donc aussi de la fleur de jacinthe. Ensuite, on trouve en français le nom *hyacinthe* (ou parfois *jacinthe*) pour désigner des pierres, mais cette fois de couleur rouge orangé, suite à des confusions sans doute entre minéraux. Ce sont les variétés les plus recherchées d'une famille de gemmes de diverses couleurs et dont l'éclat rappelle celui du diamant, les *zircons*. Un nom qui nous rapproche enfin du *zirconium*.



Hyacinthe (à gauche) et zircon jaune ou jargon (à droite).

Le nom *zircon* est emprunté à l'allemand *Zirkon*, créé en 1783 par le minéralogiste A.G. Werner. La formation de ce nom reste obscure mais on le relie au français ancien *jargon*, nom donné par les joailliers à des zircons jaunes de Ceylan (actuel Sri Lanka) imitant le diamant. De *jargon*, on remonte à l'italien du XIV<sup>e</sup> siècle *giargone*, « variété de diamant ». Certains rapprochent *giargone* de l'ancien français *jagonce*, *jargunce*, « pierre précieuse », variantes de *jacinthe*, d'origine gréco-latine comme on l'a vu. Mais pour d'autres, *giargone* vient de l'arabe *zaraqūn*, lui-même du persan *zargūn*, « couleur dorée », et d'ailleurs ce que Pline nomme *chrysolithus* (= pierre dorée) est sans doute ce zircon jaune.

### Du zircon au zirconium

C'est justement dans un zircon de Ceylan que le chimiste allemand Martin H. Klaproth a identifié en 1789 l'oxyde d'un métal nouveau, nommé *zirconerde*, « terre de zircon ». Puis en 1809, Humphry Davy, ne parvenant pas à isoler le métal par électrolyse, indique que s'il avait réussi, il l'aurait nommé *zirconium*. Et c'est Berzelius qui réussira à produire ce métal par une voie chimique. On constate que les plus grands maîtres se sont penchés sur le berceau du zirconium (Zr), qui fut donc identifié par Klaproth, nommé par Davy et isolé par Berzelius. On sait aujourd'hui que le zircon est le silicate de zirconium ( $ZrSiO_4$ ), qui peut être diversement coloré en fonction des impuretés qu'il contient.

Le zircon ne doit pas être confondu avec la *zirconite*, le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ), un minéral synthétique idéal pour l'imitation du diamant.

### Et la mythologie

Selon la légende la plus ancienne, Hyacinthos (en grec *Huakinthos*) était d'une grande beauté et fut le favori d'Apollon. Or un jour qu'ils lançaient le disque, celui d'Apollon, dévié par le vent ou par un rocher, heurta la tête de Hyacinthos qui mourut sur le coup. Apollon transforma alors en fleurs de jacinthe (en grec *huakinthos*) le sang de son ami pour immortaliser son nom. Mais en quoi la fleur rappelle-t-elle le nom ? Selon un texte du IV<sup>e</sup> siècle avant notre ère, « on raconte que précisément l'initiale de ce nom est inscrite dans ses pétales. » Pour comprendre cela, il faut écrire Hyacinthos en lettres grecques, *Ἰάκινθος*, où l'initiale est un upsilon majuscule (avec un accent dit *esprit rude*). Et c'est ce Y que l'on peut voir, avec un peu d'imagination, dans la fleur : sa partie tubulaire surmontée de deux pétales contigus.

Encore une fois, on constate chez les Grecs cette recherche de cohérence à tout prix entre la mythologie et les réalités de la nature.



Les pétales de la jacinthe forment le Y de son nom en grec *Ἰάκινθος*.

### Épilogue

*Hyacinthe* est devenu un prénom chrétien avec Saint Hyacinthe en Pologne au début du XIII<sup>e</sup> siècle. Ce prénom était d'abord masculin comme pour Hyacinthe Rigaud, le peintre officiel de Louis XIV, puis il s'est donné aussi au féminin, mais il est devenu très rare. Le nom de la fleur est bien plus populaire et c'est maintenant un prénom féminin, *Jacinthe*.

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

\*pier.avenas@orange.fr

## La chimie et les chimistes de la Grande Guerre



© Paris - Musée de l'Armée.

En 1914, l'État français et l'état-major privilégiaient une guerre courte menée par une infanterie nombreuse. L'artillerie avait anticipé des stocks et l'on pensait que la fabrication de dix mille obus par jour serait suffisante. Mais fin 1914, après une guerre de mouvement qui – sans l'arrêt sur la Marne – avait failli être fatale à la France, succède une guerre de position et c'est cent mille obus par jour qui sont réclamés ! La chimie organique était quasi inexistante à cette date en France, et ne représentait que 2 % du marché mondial, alors que l'Allemagne en représentait 85 %. C'est dans l'improvisation que la chimie se met au service de la défense nationale entre 1914 et 1915. D'autant qu'avec l'avancée allemande, s'ajoutent la perte des mines de charbon et de fer du Nord et de l'Est ainsi que celle des usines Kuhlmann et de Saint-Gobain à Chauny ; Solvay est sous le feu des canons à Dombasle. On relance la fabrication de l'acide picrique en attendant le coton poudre ; on manque de carbonate de soude, de phénol, d'acide sulfurique, d'acide nitrique et, faute de nitrates, on produit des explosifs à base de chlorates (moins sûrs).

En juillet 1915, après les premières attaques allemandes au chlore près d'Ypres [1], l'État crée l'Office des Produits chimiques et pharmaceutiques. Auguste Béhal en est nommé directeur et les chimistes Albin Haller, Léon Guignaud et Émile Roux le rejoignent ; l'objectif de cet Office et de l'État est de développer des sociétés pour la fabrication de matières colorantes et organiques. En 1916 se crée le Syndicat National des Matières Colorantes (SNMC) qui devait rapidement devenir une compagnie (CNMC) et développe les produits chimiques et explosifs. Dès 1916, vingt nouvelles usines sont construites ou agrandies. L'urgence est la fabrication de chlore liquide, d'abord fourni par un marché américain puis par sept

usines électrochimiques : très rapidement par la Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue, puis à Pont-de-Claix près de Grenoble, Saint-Auban et Plombières. Durant le conflit, ce sont 24 000 tonnes de  $\text{Cl}_2$  qui seront produites, dont 12 500 de chlore liquide. Pour le brome, importé exclusivement d'Allemagne avant 1914, on exploite des salins de Tunisie et une usine est construite à Zarzis puis une autre à Mégrine ; elles fournissent le brome en quantité appréciable. Diverses sociétés – la CNMC, la SCUR (Société chimique des usines du Rhône), Air Liquide, Saint-Gobain, Kuhlmann, Le Chlore Liquide – sont mobilisées et agrandies grâce à des commandes et crédits d'État pour fournir l'acide sulfurique et l'oléum, le phénol synthétique... Des poudreries sont créées à Bayonne, Marcheprime, La Rochelle, Le Ripault ; celles de Toulouse et d'Angoulême sont agrandies – en 1918, elles comporteront respectivement 20 000 et 15 000 employés. Après les attaques allemandes à l'ypérite [2] en 1917, des études sur le procédé de synthèse sont conduites dans les laboratoires des professeurs Charles Moureu et Gabriel Bertrand. Fin 1917, André Job et Bertrand mettent au point une synthèse par fixation de l'éthylène sur le bichlorure de soufre dans le tétrachlorure de carbone, procédé qui s'avérera plusieurs dizaines de fois plus rapide que celui de Bayer. La production dans une des firmes de Pont-de-Claix démarre dès mars 1918 et avoisine près de 1 500 tonnes en juillet, favorisant les avancées victorieuses des Alliés en septembre.

### La saga de l'ammoniac et des nitrates

En 1914, l'Allemagne possédait la plus grande et la plus puissante industrie chimique mondiale. Durant le conflit, huit usines chimiques participent à la production des nitrates pour explosifs et des divers gaz de combat. La plus importante fut celle de Bayer à Leverkusen, dirigée par Carl Duisberg qui joua un rôle essentiel auprès de l'état-major du Kaiser. Après l'Armistice, dans le comité de négociation du traité de paix, c'est Carl Bosch qui représente les intérêts de l'industrie dans la délégation allemande, alors que Carl Duisberg et Fritz Haber se sont expatriés en Suisse pendant plus d'un an pour fuir les représailles.

Dans la délégation alliée, les chimistes réclament la divulgation des procédés de fabrication de l'ensemble des usines de l'IG Farben. Si les procédés liés à la fabrication des armes de guerre sont révélés, les Français insistent avec force pour obtenir, sur l'usine d'Oppau notamment, le procédé dit Haber-Bosch de synthèse de l'ammoniac et des nitrates. Ils font pression sur Bosch pour qu'il révèle les subtilités de l'invention. Hélas, la commission interalliée déclare que « *Le procédé de synthèse des nitrates revêt un caractère commercial et non militaire.* »

Cependant, les négociations se poursuivent durant 1919 pour aboutir en fin d'année au traité de Versailles. Les Alliés exigeaient l'anéantissement des usines de l'IG Farben où les gaz toxiques et les explosifs avaient été produits et



la mise sous séquestre des brevets. Bosch s'échappe de l'enceinte où avait été parquée la délégation allemande et rencontre nuitamment un conseiller du ministre de l'Armement français faisant partie de la commission de contrôle des usines chimiques allemandes et qui a des liens familiaux avec la direction de la CNMC. Sachant que les brevets avaient été conçus pour les rendre inintelligibles aux étrangers de la chimie organique allemande et que la destruction des usines de l'IG Farben ne serait d'aucun secours à l'industrie chimie française, Bosch négocie un accord avec les chimistes qui remonte au plus haut niveau. Cet accord stipule la sauvegarde des usines chimiques outre-Rhin contre la révélation du procédé Haber-Bosch et l'aide des chimistes allemands pour la construction sur le territoire hexagonal d'usines de synthèse d'ammoniac et de nitrates. Dès 1920, le gouvernement français suscite un groupe d'industriels intéressés par la mise en application des brevets et des procédés avec l'aide des ingénieurs allemands. L'Office National Industriel de l'Azote (ONIA) est créé en 1924 et plusieurs usines s'installent sur le site de l'ancienne poudrerie de Toulouse. Dès 1927, l'ONIA – qui s'appellera AZF par la suite – devient le premier producteur et exportateur de nitrate d'ammonium.

L'IG Farben avait perdu la guerre mais gagné la paix ; l'industrie chimie française concrétisait ses projets et se tournait vers une modernisation et des objectifs plus ambitieux.

## Les chimistes

La mobilisation des scientifiques lors de la Première Guerre mondiale a été forte, comme celle de tous les jeunes hommes en âge d'être militaires. De jeunes scientifiques prometteurs, dont des chimistes, ont gagné le front et beaucoup n'en sont pas revenus. Quarante pour cent des étudiants de la Sorbonne et la moitié des promotions 1913-1917 de l'École normale supérieure auront disparu en 1918. La recherche française mettra longtemps à se remettre du sang versé par ces jeunes générations. Cependant, leurs aînés ne sont pas restés inactifs et ont mis leurs connaissances et leurs savoir-faire au service de la nation.

Quelques exemples parmi d'autres : Gabriel Bertrand et son élève Maurice Javillier se mettent au service des armées. À l'Institut Pasteur, Bertrand participe à la formation et à la production de milliers de vaccins destinés à protéger les soldats contre la fièvre typhoïde et d'autres épidémies. Avec Javillier, mobilisé dans un laboratoire des armées à Dunkerque près du front, ils travaillent sur les armes chimiques, d'abord les liquides volatils malodorants respectant la Convention de Genève, piquants ou larmoyants comme l'acétone ou le bromacétone qui sont les charges de « la grenade Bertrand ». Mais en avril 1915, après l'attaque près d'Ypres, ils identifient le gaz asphyxiant : le chlore. Bertrand intègre avec Moureu une commission des études chimiques d'armes de guerre et ils travaillent en 1916 et 1917 sur la chloropicrine et l'ypérite. Ils mettent aussi au point avec André Kling des tampons imprégnés de solutions aqueuses glycérolées de thiosulfate et carbonate de sodium pour protéger du chlore, puis après 1916, des masques et lunettes de protection.

Dès 1914, Marie Curie mobilise son laboratoire et ses assistants. Avec l'aide de sa fille Irène, elle profite de ses connaissances des radiations pour se mettre au service des soins aux blessés et de la chirurgie de guerre. Avec l'aide d'industriels, elle développe la fabrication de « tubes Röntgen », sources de



Marie et Irène durant la Première Guerre mondiale (photo extraite de l'article de Marek Krawczyk publié dans le dossier consacré à la célébration du centenaire du prix Nobel de chimie de Marie Curie, *L'Act. Chim.*, 2011, 352, DR).

rayons X portatives alimentées par un générateur haute tension autonome; le système complet tient dans une camionnette Renault. Elle forme des assistantes et des infirmières et « les petites Curie » parcourent les hôpitaux et postes de secours près du front pour installer l'appareillage, former des radiologues et faire les analyses radiologiques qui permettent d'identifier les blessures par éclats et les fractures avant intervention.

Une figure plus controversée est celle de Fritz Haber [3], qui avait mis au point avec Carl Bosch le procédé de synthèse de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène. En 1914, l'état-major allemand fait d'abord appel à Emil Fischer pour trouver des gaz incapacitant les soldats des armées ennemies. Celui-ci ayant décliné l'offre, Haber, alors directeur du Kaiser Wilhelm Institut de Berlin, propose d'utiliser le chlore en excès de l'industrie allemande sous forme de vagues dérivantes issues de bonbonnes de chlore liquide sous pression. Ce qui fut fait en avril puis en mai 1915 sur le front belge. Malgré le suicide en mai 1915 de son épouse Clara Immerwahr, elle-même première Allemande docteur en chimie, qui désavouait cette utilisation d'arme chimie, il continua à collaborer avec Bayer et Duisberg pour la fabrication d'autres gaz toxiques, dont le sinistre sulfure d'éthyl dichloré ou « gaz moutarde ». Après la guerre, la remise de son prix Nobel, décerné en 1918 pour la fabrication des nitrates permettant à l'agriculture d'utiliser des engrais bon marché en se passant des importations du Chili, fut boycottée par les chimistes français, anglais et américains.

## Les molécules belliqueuses

### Les explosifs classiques

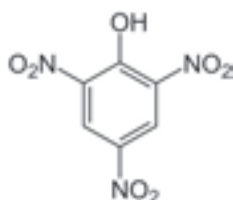
Un explosif comprend toujours un assemblage d'atomes oxydants et d'atomes réducteurs souvent séparés par un atome neutre qui peut être l'azote. Les oxydants peuvent être l'oxygène ou un halogène, les réducteurs l'hydrogène, le carbone ou le soufre. Lors d'une explosion, la molécule se casse et les atomes réducteurs et oxydants se combinent pour donner des molécules simples,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , en libérant l'énergie de formation et les volumes de gaz correspondants très rapidement, d'où la formation d'une onde de choc avec des effets thermiques et mécaniques sur l'environnement.

### Quelques exemples

#### Les explosifs du début de la guerre

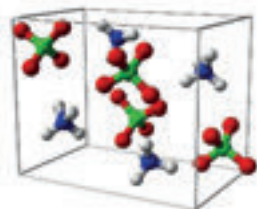
*L'acide picrique, ou trinitrophénol*

Employé d'abord comme colorant, il est fabriqué par nitration du phénol. Stabilisé dans du coton pressé, il est utilisé sous le nom de mélinite sous forme fondue dans les obus grâce au chimiste Eugène Turpin.



*Le perchlorate d'ammonium ( $ClO_4^-NH_4^+$ )*

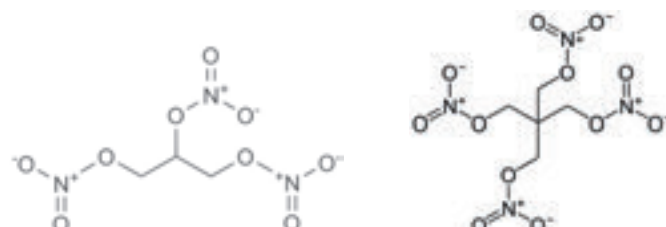
Mélangé au carbone, cet oxydant très puissant explose très vite en libérant  $H_2O$  et  $Cl_2$ . On le fabrique par échange d'un ammonium et d'un chlorate (Na).



### Les explosifs plus sophistiqués

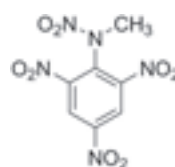
Disposant du phénol, et d'acide nitrique et d'acide sulfurique, on peut fabriquer :

- des esters nitriques comme la nitroglycérine) et la pentrite (ou tétranitrate de pentaérythritol),
- des nitroaromatiques comme le tétryl et le trinitrotoluène (TNT) qui dérivent du phénol et que l'on peut mélanger avec des charges carbonées issues du bois ou du coton.

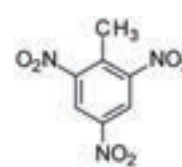


Nitroglycérine

Pentrite



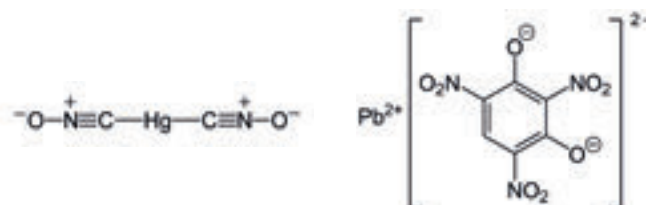
Tétryl



TNT

Pour les faire détonner, il faut des explosifs primaires très sensibles qui font sauter la charge dès qu'un choc les sollicite. Ils sont alors placés dans la fusée de l'obus sous la tête et dès la percussion, ils propagent l'explosion à la charge.

Ce sont principalement des sels instables de mercure ou de plomb tels que le fulminate de mercure ou l'azoture de plomb.



Fulminate de mercure

Azoture de plomb

### En 1914, une chimie française faible par le manque de relations université/industrie

Charles Moureu avait déclaré en 1914 : « *Il est certain que sans la puissance de son industrie et tout particulièrement de son industrie chimique [...], jamais l'Allemagne ne nous eût déclaré la guerre.* »

Les relations entre chimistes allemands et français étaient normales sur le plan universitaire mais faibles sur le plan industriel, malgré la présence de plusieurs usines à capitaux allemands sur le territoire. Le congrès de chimie initié par Charles Gerhardt en 1889 à l'occasion de l'exposition universelle de Paris avait jeté les bases d'une nomenclature internationale. Auguste Béhal poursuit cette ouverture en créant l'Association internationale des sociétés chimiques (AISC), à laquelle adhère la société chimique allemande,

rejointe par les sociétés suisse et américaine. La première réunion eut lieu en 1911. Richard Willstätter et Fritz Haber viennent même faire des conférences à Paris à la Pentecôte 1914. Après 1915, les chimistes allemands subissent un réel ostracisme et ce n'est qu'en 1927, pour la célébration du centenaire de Marcellin Berthelot, que les liaisons se rétabliront.

Même si l'utilisation des armes chimiques n'a finalement été que marginale puisque les morts dues aux gaz toxiques ont été de l'ordre de 96 000, soit environ 1 % des 9,5 millions de soldats tués ou disparus entre 1914 et 1918, son action relève plus de la psychologie et de la politique que de la stratégie : la menace mortelle d'une poche de gaz planant sur les tranchées adverses est bien supérieure à l'intérêt tactique de son utilisation. Elle a cependant et durablement terni l'image de la chimie dans le subconscient des populations.

Les chimistes comme Albin Haller et ses collègues qui avaient fui l'Alsace après 1870 étaient inquiets de voir l'hégémonie industrielle de l'Allemagne s'appesantir sur la France. Alors qu'en Allemagne la recherche universitaire marchait de concert avec l'industrie, en France, « *Une alliance intermittente de la science et de l'industrie a duré jusqu'en 1860; à partir de cette époque, il s'est formé une scission qui est allée en s'accroissant.* » Lebon situait bien les faits lorsqu'il écrivait en 1913 : « *Les laboratoires étaient des sanctuaires de science pure, où ne parvenait pas le bruit de l'usine, et l'usine vivait d'empirisme et de routine.* »

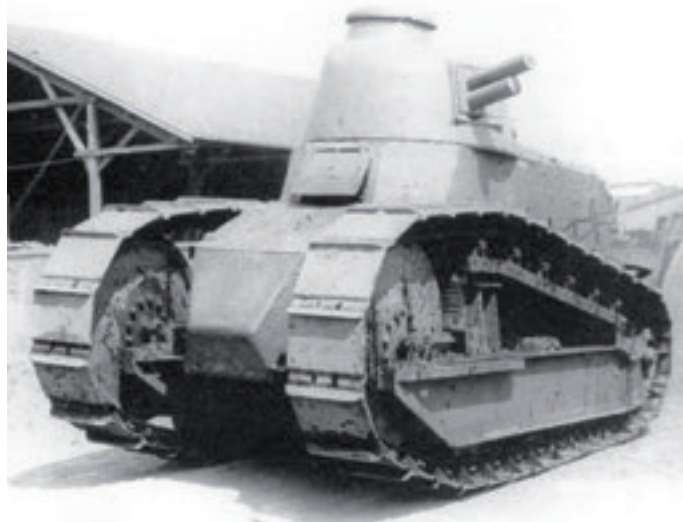
Ce n'est qu'après 1918 que des écoles et instituts de chimie formateurs d'ingénieurs chimistes bâtis sur les modèles de Nancy, Mulhouse et Paris seront développés. Dans les commissions, comités et industries du temps de guerre, on retrouve aussi nombre de présidents de la société chimique [4] : Albin Haller, Auguste Béhal, Gabriel Bertrand, Jacques Duclaux, Edmond Blaise, qui eurent une action efficace et durable sur l'industrie de guerre et, plus tard, sur le développement de l'industrie chimique et de la formation des chimistes.

## Évolutions et conséquences industrielles et sociétales

Cette guerre mondiale, qui a affaibli durablement la France et l'Europe, a changé les usages et fait aussi progresser les concepts dans de nombreux secteurs : la santé, l'économie, la société.

La médecine de guerre a eu des retombées civiles. La prophylaxie et la désinfection des plaies ouvertes ont bénéficié de solutions d'hypochlorite de soude mises au point par le chirurgien français Alexis Carrel et le Britannique Henry Drysdale Dakin, plus connues sous le nom de « liqueur de Dakin », et aussi de l'application de « teinture d'iode ». Aux progrès en chirurgie apportés par la radiologie, on peut ajouter pour l'anesthésie l'utilisation du chloroforme au lieu de l'éther, et celle du protoxyde d'azote apportée par les médecins américains. La réorganisation des services de santé, la formation de dizaines de milliers d'infirmiers et d'infirmières, ont rejailli sur l'organisation sanitaire du pays. Cela n'a malheureusement pas empêché la propagation du virus de la « grippe espagnole » venue d'Asie, qui a fait autant sinon plus de victimes que la guerre elle-même.

L'économie de guerre, avec un dirigisme étatique fort, va changer l'industrie. Les entreprises chimiques comme celles des autres secteurs manquaient d'innovation et de capital pour investir. Les commandes de l'État entre 1914 et 1918 vont modifier largement le panorama, et l'industrie chimique, trop éparpillée, va évoluer à marches forcées. La SCUR, bénéficiant de marchés captifs sur le phénol et les explosifs, va multiplier son chiffre d'affaires par quinze ; les bénéfices de la société Saint-Gobain augmentent de 70 %. La CNMC absorbe plusieurs compagnies et profite du rebond de la chimie organique. Michelin, qui fournit les pneus des camions, va accumuler un capital qui lui permettra dès 1919 et avec l'essor de l'automobile d'investir et de devenir l'une des toutes premières entreprises internationales. Il en est de même pour la Compagnie des forges et aciéries de la marine et d'Homécourt et des aciéries du Creusot qui vont doubler leurs productions. Les toutes jeunes entreprises de l'automobile et de l'aéronautique vont connaître un développement spectaculaire : Berliet à



Prototype du char FT 17 ([Commons.wikimedia.org](https://commons.wikimedia.org)).

Vénissieux, et Renault – qui rassemble des centaines de lieux de production – va faire tourner des millions d'obus sur ses tours, produire des milliers de camions et près de mille chars FT 17 qui joueront un rôle essentiel lors des offensives finales de 1918. Citroën comme Renault mettront en œuvre dans leurs usines les nouvelles méthodes productivistes américaines : le taylorisme. Pour la fabrication des avions, les frères Caudron fourniront 1 400 exemplaires du Caudron G2. Les entreprises Morane-Saulnier, Nieuport, Breguet rivalisent d'innovation avec de jeunes ingénieurs ; les moteurs rotatifs Hispano-Suiza équiperont les milliers d'avions des alliés français, britanniques et américains. En 1919, l'industrie aéronautique française est la première européenne ; elle aura un peu de mal à se reconverter à la production civile, aidée par le transport du courrier (Latécoère) et les premiers vols de passagers.

L'industrie a renforcé son capital ; elle investit dans de nouveaux équipements, utilise de nouvelles méthodes de production. Les laboratoires de recherche se sont rapprochés de l'industrie dans cet effort de guerre. En chimie, certaines entreprises comme Air Liquide, Grande Paroisse, Saint-Gobain, ONIA, SCUR, Michelin ont la taille et les compétences pour jouer un rôle à l'international. La crise de 1929-30 aura un effet de frein, mais c'est surtout le futur conflit de la Seconde Guerre mondiale qui induira le plus de ruines.

L'une des conséquences, et non la moindre, fut l'évolution sociologique de la société. En 1914, à la mobilisation générale, quatre millions et demi d'hommes sont sous les drapeaux, dont nombre d'ouvriers, ce qui conduit à la fermeture d'entreprises faute de main d'œuvre et met aussi au chômage près de deux millions de travailleurs trop jeunes ou trop âgés pour combattre. Pour les efforts de l'industrie de guerre, on fait alors revenir les ouvriers qualifiés qui, après la loi Dalbiez de juin 1915 – « assurant la juste répartition et une meilleure utilisation des hommes mobilisés ou mobilisables » –, se retrouvent dans les usines comme « affectés spéciaux ». Ils sont rejoints par des Africains et des Asiatiques que l'on a fait venir. Mais c'est insuffisant et l'État fait appel aux femmes : en 1915, elles sont 15 000 dans les usines et seront 680 000 en 1917. Toutes les usines travaillant pour les militaires – textile, chimie, métallurgie – sont concernées ; on trouve une forte main d'œuvre féminine chez Renault, Peugeot, Panhard, qui ont mis les tours à disposition pour la fabrication des millions d'obus.



Les femmes au travail pendant la guerre (Commons.wikimedia.org/CC-BY-SA-4.0).

À la campagne, les femmes d'agriculteurs vont seules avec leurs enfants continuer les rudes tâches à la ferme familiale – traites, cultures, récoltes –, contribuant ainsi à nourrir la nation. Après 1918, malgré l'hommage rendu par le président de la République à la mobilisation féminine, le droit de vote ne leur est pas encore accordé et des centaines de milliers de veuves luttent pour faire reconnaître leurs droits. Suite à la saignée masculine, on retrouvera ce nouvel environnement féminin au travail et une nouvelle sociologie manufacturière se crée. Les revendications féministes de l'entre-deux guerres, dont « la garçonne » n'est qu'un aspect anecdotique, ne seront qu'une demande légitime de la reconnaissance de l'action des femmes et de leurs sacrifices en ces périodes tragiques.

**Jean-Claude Bernier**

Octobre 2018

[1] Fournier J., Il y a cent ans : la guerre chimique, *L'Act. Chim.*, **2014**, 391, p. VI (dossier « Les armes chimiques et l'OIAC, prix Nobel de la paix 2013 »).

[2] Avenas P., À propos de l'ypérite, *L'Act. Chim.*, **2018**, 433, p. 4.

[3] Bensaude-Vincent B., Fritz Haber : un criminel de guerre récompensé, *La Recherche*, **2008**, 423, p. 66 ; Gal J., Se souvenir de Fritz Haber en 2015, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 114.

[4] Itinéraires de chimistes. 1857-2007 : 150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC, L. Lestel (coord.), EDP Sciences/SCF, **2007**.



**COLLECTION**  
**CHIMIE ET JUNIOR**

La collection  
ludique et pédagogique












Commandez en ligne sur [laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)

## Formation de liaisons Si-C pour la synthèse d'hétérocycles silylés

### Méthodologies et applications

**Résumé** L'accès à de nouveaux hétérocycles est un perpétuel défi en chimie de synthèse. Les atomes de carbone et de silicium possèdent des similarités structurales (valence, géométrie) à l'origine d'une certaine isostérie entre ces deux éléments chimiques. C'est pourquoi la synthèse de nouveaux hétérocycles silylés par voie inter- ou intramoléculaire a suscité ces dernières années un fort intérêt pour les chimistes organiciens. Cet article reprend les différentes méthodes utilisées pour accéder à ces structures. En particulier, l'intérêt synthétique est mis en évidence au travers de l'obtention de nouvelles molécules à propriétés olfactives ou à visée thérapeutique, ainsi que leurs applications dans le domaine des matériaux.

**Mots-clés** Silicium, hétérocycles, liaison Si-C, cyclisation, substitution C/Si, application de dérivés silylés.

**Abstract** Si-C bonds formation for the synthesis of silylated heterocycles: methodologies and applications

Developing access to new heterocycles is a constant challenge in synthetic chemistry. Carbon and silicon atoms have structural similarities (valence, geometry), which are at the origin of an isostery between them. Consequently, the synthesis of new silylated heterocycles by inter- or intramolecular reactions has recently emerged as a strong challenge for organic chemists. In this article, the different methods developed to access these structures are reported. In addition, the synthetic interest will be proved with some applications in the field of fragrances, pharmacy or materials.

**Keywords** Silicon, heterocycles, Si-C bond, cyclisation, C/Si swap, silylated derivatives application.

L'incorporation d'un atome de silicium dans un composé organique permet de moduler ses propriétés chimiques et physico-chimiques, un phénomène particulièrement utilisé en chimie médicinale. Mais l'isostérie carbone-silicium est aussi intéressante dans le domaine des matériaux, les composés organo-silylés apparaissant comme des substrats attractifs pour viser des performances ciblées, en particulier dans le domaine de la luminescence et plus particulièrement de la fluorescence. Ces dernières décennies, les chimistes de synthèse se sont ainsi intéressés à étudier l'impact du remplacement d'un atome de carbone par un atome de silicium sur les propriétés physico-chimiques des composés cibles mais également sur les propriétés biologiques dans le cas de molécules bioactives. Dans cet article, nous présentons, de manière non exhaustive, une série de transformations chimiques permettant la formation de liaisons Si-C et ainsi l'accès à des hétérocycles silylés, que nous illustrerons par trois exemples représentatifs du remplacement d'un atome de carbone par un atome de silicium appliqué dans le domaine de la santé, des cosmétiques et des matériaux [1].

### Formation de liaisons Si-C par activation d'un chlorosilane

La première méthode ayant permis la formation de liaisons Si-C, toujours fortement employée, repose sur une méthodologie analogue à celle utilisée pour la création de liaisons C-C. En effet, elle consiste en une simple substitution nucléophile d'un groupement partant porté par un atome de silicium. Cette réaction est d'autant plus favorisée que l'atome de silicium est fortement électropositif (C : 2,55 vs. Si : 1,9 sur l'échelle de Pauling).

Cette approche a été utilisée dès les années 1950, avec par exemple la synthèse de diphénylphénoxasilines par Hitchcock (figure 1) [2]. Elle repose sur un double échange brome/lithium

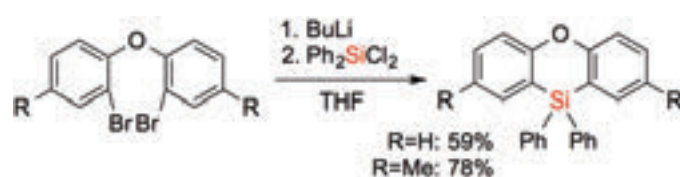


Figure 1 - Synthèse de diphénylphénoxasilines.

permettant d'obtenir des composés dilithiés, qui par ajout de diphényldichlorosilane permet l'obtention des composés cibles, possédant des propriétés électroniques intéressantes, avec des rendements de 59 et 78 %. Cette réaction a été réalisée la même année par Gilman à partir des dérivés non halogénés *via* une double orthoméallation [3].

Par la suite, le groupe de Malacria et Fensterbank a mis en place une synthèse rapide de 3-silapipéridines, au cours de laquelle la formation du cycle à six chaînons repose sur une double substitution nucléophile entre le chloro(bromométhyl)diméthylsilane et une espèce dianionique issue d'une allylamine protégée (figure 2). Cette approche permet aux auteurs d'effectuer ensuite une étape de fonctionnalisation menant à l'obtention de plusieurs silapipéridines, motifs pouvant être utilisés pour la synthèse d'analogues silylés de produits d'intérêt biologique [4].

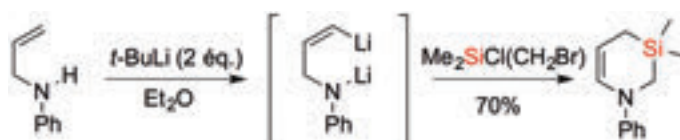


Figure 2 - Synthèse de 3-silapipéridines.

Dans le cadre d'une étude structure-activité pour divers traitements médicamenteux, Amedys Pharmaceuticals a synthétisé, en 2005, une librairie de benzo-1,4-azasilines par une

approche similaire. Le réactif de Grignard dianionique issu du composé dibromé est condensé sur le dichlorodiméthylsilane pour conduire au lactame correspondant qui est ensuite réduit puis débenzylé (figure 3) [5]. La méthode a également servi à la préparation de benzo-1,4-oxasilines.

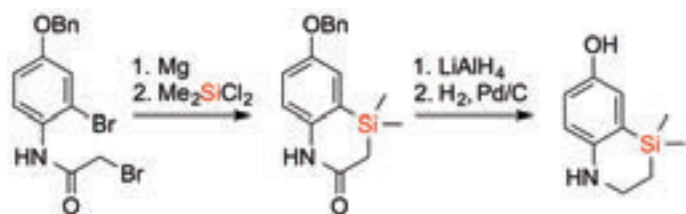


Figure 3 - Synthèse de benzo-1,4-azasilines.

Bien qu'une similarité existe entre le carbone et le silicium, ils diffèrent par la présence d'une couche électronique supplémentaire sur l'atome de silicium. Ainsi, à la différence du carbone, le silicium peut exister sous une forme hypervalente à 18 électrons, et donc réagir comme un électrophile en présence d'un nucléophile fort. Depuis la fin des années 1950, il a été montré que les composés possédant un groupement de type chlorométhylsilane engendraient la formation d'un produit de réarrangement issu d'une addition nucléophile sur l'atome de silicium suivie d'une migration du nucléophile ou d'un groupement préalablement porté par le silicium (figure 4) [6].

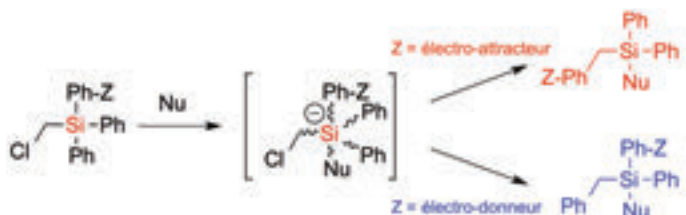


Figure 4 - Réarrangement d'un chlorométhylsilane en présence d'un nucléophile.

L'espèce pentaorganosilylée générée intermédiairement va donc engendrer la formation d'un ou de plusieurs composés en fonction de l'aptitude migratoire du nucléophile et des groupements portés par l'atome de silicium. En 2002, Shechter a étudié en détail ce réarrangement afin de rationaliser l'aptitude migratoire de divers groupements aromatiques et de permettre ainsi de classer ces derniers. Bien que cette étude soit réalisée sur des molécules essentiellement aliphatiques, elle apporte une réelle compréhension du phénomène [7].

Récemment, une collaboration entre l'équipe de Maddaluno et la société pharmaceutique Janssen-Cilag a mis à profit cette réactivité particulière des dérivés du chlorométhylsilane pour un accès à une large gamme d'hétérocycles silylés [8]. À partir d'aromatiques iodés ou bromés, un échange halogène-métal par le *n*-butyllithium conduit intermédiairement à l'aryllithium qui engendre la formation des isomères **a** et/ou **b** via l'intermédiaire silylé pentacoordiné (figure 5). La grande modularité de cette réaction a permis de faire varier la nature de l'hétéroatome (Z), mais également de l'aromatique (R-Ar). Par cette approche, une trentaine de substrats ont pu être cyclisés conduisant à des sélectivités allant de 100:0 et à des rendements essentiellement supérieurs à 70 %.

Une approche similaire vers des analogues germanylés a également été réalisée [9], permettant d'appliquer cette méthodologie à la synthèse d'analogues silylés et germanylés du motesanib, un inhibiteur de kinases et un agent antiangiogène [10].

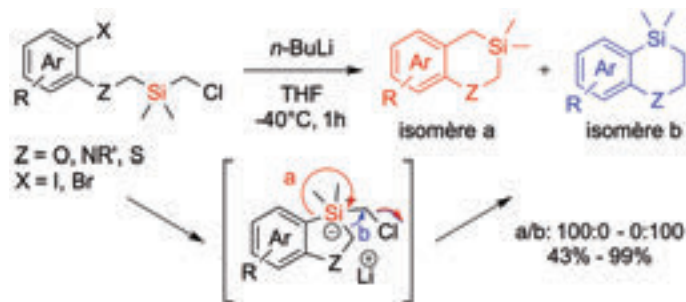


Figure 5 - Application du silicium hypervalent en sila-Matesson intramoléculaire.

## Formation d'hétérocycles silylés par activation d'une liaison Si-H

La coupure de liaisons Si-H a également permis d'accéder à des silacycles de différentes tailles via des réactions intramoléculaires. L'un des premiers exemples décrit en 1973 par Fessenden concerne l'hydrosilylation pour conduire à un silacycle à cinq chaînons [11]. Les hydrures de silane peuvent aussi donner lieu à une réaction de Friedel-Crafts en passant par un ion silicénium, comme proposé par Kawashima qui a utilisé cette réaction pour synthétiser des dibenzosiloles (figure 6) [12].

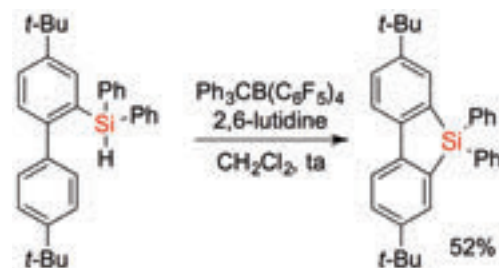


Figure 6 - Synthèse de dibenzosiloles par réaction de Friedel-Crafts.

Les composés hétérocycliques silylés peuvent également être obtenus par une réaction de couplage organométallique entre un motif Si-H et un C<sub>Ar</sub>-H. Ainsi en 2005, Hartwig a montré la possibilité de former des dihydrobenzosiloles à partir de diméthylphénylsilane via une réaction de cyclisation intramoléculaire déshydrogénante, catalysée par du platine (figure 7) [13].

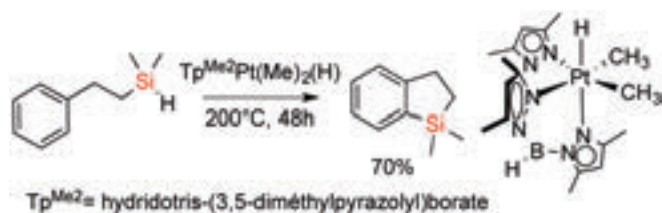


Figure 7 - Synthèse de dihydrobenzosiloles par activation CH-SiH, catalysée par du platine.

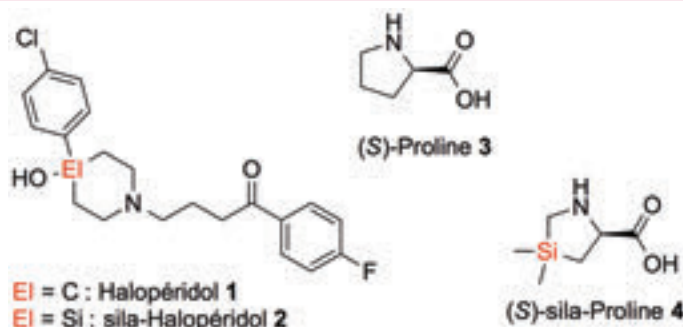
Par la suite, l'utilisation de métaux nobles a permis de rendre les conditions opératoires plus douces et de diminuer les temps de réactions. Takai a réalisé la synthèse de dibenzosiloles en utilisant le catalyseur de Wilkinson [14], alors que Gevorgyan a reporté une procédure « one-pot » de synthèse de ces composés à partir d'une hydrosilylation catalysée au nickel, suivie de l'étape de cyclisation déshydrogénante catalysée à l'iridium [15].

## Formation d'hétérocycles silylés par activation d'une liaison Si-Me

Bien que relativement stable, la liaison carbone-silicium peut être coupée pour créer une autre liaison carbone-silicium

## Utilisation d'hétérocycles silylés en chimie médicinale

Alors que de nouvelles molécules silylées font régulièrement l'objet de tests biologiques, l'atome de silicium trouve une place importante dans la diversité moléculaire de composés à visée thérapeutique, essentiellement dans le cadre d'une substitution d'un atome de carbone au sein de composés connus. En effet, les différences apportées par l'atome de silicium par rapport à l'atome de carbone (rayon covalent, électronégativité, acidité alcool vs. silanol...) peuvent avoir un impact considérable d'un point de vue biologique. Sans apporter de modifications ni sur le mécanisme d'action ni sur le plan de la toxicité, l'incorporation d'un atome de silicium au sein d'un composé cible peut engendrer une augmentation du potentiel pharmacologique (sélectivité, disponibilité, pharmacodynamique, pharmacocinétique...) [a]. Deux exemples sont ici traités afin d'illustrer les propriétés particulières des sila-analogues vis-à-vis de leurs composés parents : l'halopéridol **1** vs. sila-halopéridol **2** et la (S)-proline **3** vs. (S)-sila-proline **4** :



Structure de l'halopéridol, de la (S)-proline et de leurs analogues silylés.

Synthétisé à la fin des années 1950, l'halopéridol **1** est un antagoniste du récepteur D2 de la dopamine présentant une activité antipsychotique. Utilisé pour le traitement de patients atteints de schizophrénie, il entraîne malheureusement des effets secondaires extrapyramidaux provoqués par son métabolisme. La recherche de molécules analogues et particulièrement d'analogues silylés a conduit au sila-halopéridol **2** qui, contrairement au composé carboné, présente une plus grande affinité et une meilleure sélectivité en faveur du sous-récepteur hD2. Les études structure-activité réalisées par Tacke ont montré que cette différence d'affinité/sélectivité proviendrait vraisemblablement de la modification de la conformation de la sila-pipéridine par rapport à son analogue carboné, expliquée par la différence de rayon covalent entre le silicium et le carbone.

Mais le grand intérêt de cette substitution a lieu sur le plan métabolique. La substitution par un atome de silicium de l'atome de carbone de l'halopéridol **1** engendre un changement du profil pharmacologique. En effet, contrairement à l'halopéridol **1**, le sila-halopéridol **2** ne peut se métaboliser en pyridinium correspondant par déshydratation puis oxydation aromatisante, la double liaison C=Si étant particulièrement défavorisée, ce qui diminue considérablement les effets secondaires non désirables [b].

Cette substitution d'un atome de carbone par un atome de silicium a également été étudiée au sein même des acides aminés naturels, et plus particulièrement pour la (S)-proline **3** avec la préparation de la (S)-sila-proline **4** (Sip) par Cavelier *et coll.* Cet analogue silylé s'est avéré quatorze fois plus lipophile que son analogue carboné. Les auteurs ont alors voulu évaluer l'impact de cette substitution et de cette augmentation du caractère lipophile sur les propriétés pénétrantes d'un peptide utilisé comme vecteur membranaire [CF-(VRLPPP)<sub>3</sub>]. De façon tout à fait intéressante et sans modifier ni la structure secondaire ni l'agrégation des chaînes peptidiques, l'unique substitution d'un résidu (S)-proline **3** par son analogue silylé a suffi pour augmenter par un facteur 20 la pénétration dans la cellule du peptide étudié [CF-VRLPPSip-(VRLPPP)<sub>2</sub>] [c].

[a] Tacke R., Doerich S., Drug design based on the carbon/silicon switch strategy, *Topics in Medicinal Chemistry*, J. Schwarz (ed), Springer, 2016, p. 29-59 ; Franz A.K., Wilson S.O., Organosilicon molecules with medicinal applications, *J. Med. Chem.*, 2013, 56, p. 388.

[b] Tacke R. *et al.*, Sila-haloperidol, a silicon analogue of the dopamine (D2) receptor antagonist haloperidol: synthesis, pharmacological properties, and metabolic fate, *ChemMedChem*, 2008, 3, p. 152.

[c] Pujals S. *et al.*, Replacement of a proline with silaproline causes a 20-fold increase in the cellular uptake of a pro-rich peptide, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 126, p. 8479.

via le passage par un intermédiaire pentavalent (figure 4). Une étude de Xi a notamment permis d'établir une labilité relative des substituants carbonés portés par le silicium qui sont par ordre décroissant phényle > vinyle > méthyle > isopropyle [16]. Il a ainsi développé une méthode d'accès à divers siloles avec de bons à très bons rendements via le départ d'un groupement méthyle de l'atome de silicium (coupure de la liaison Si-C) par attaque intramoléculaire d'un dérivé lithié [17]. Les réactifs de Grignard peuvent également conduire à des coupures de liaisons Si-Me comme l'a démontré Bickelhaupt. Il a ainsi pu accéder au dibenzosilole avec un rendement de 91 % à partir du 2-bromo-2'-triméthylsilyl-1,1'-diphényle (figure 8) [18].

Les métaux de transition ont également permis, dans des conditions plus douces, la formation de silacycles par rupture d'une liaison Si-C(sp<sup>3</sup>). Ainsi, Chatani a réalisé la synthèse du

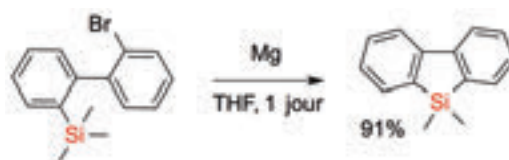


Figure 8 - Synthèse du dibenzosilole par coupure d'une liaison Si-Me à partir d'un réactif de Grignard.

dibenzosilole à partir du dérivé borylé et d'une catalyse au rhodium(I) [19].

Un second exemple de clivage de liaison Si-C(sp<sup>3</sup>) a été décrit par Xi en version intramoléculaire, à partir d'un bromure d'aryle et à l'aide d'une catalyse au palladium. Cette méthode lui a permis d'accéder aux benzosilolo[2,3-b]indoles de manière efficace (figure 9a) [20]. De façon très intéressante, en modifiant

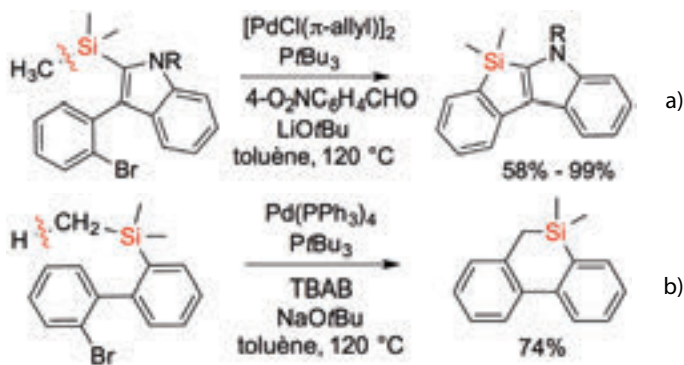


Figure 9 - Coupure d'une liaison Si-Me vs. C-H (TMS) à l'aide d'une catalyse au palladium.

les conditions opératoires, Xi a pu changer la réactivité du motif Si-Me et activer la liaison C-H du groupement méthyle,

lui permettant ainsi d'accéder à un cycle silylé à six chaînons plutôt qu'au dibenzosilole (figure 9b) [21]. Des réactions témoins sur des substrats non silylés ont été réalisées, démontrant ainsi la nécessaire présence de l'atome de silicium pour cette réactivité.

Récemment, un procédé toujours basé sur l'activation d'un proton en  $\alpha$  d'un atome de silicium a été développé par Maddaluno, permettant d'accéder à des hétérocycles silylés dans une réaction pallado-catalysée [22]. Cette méthodologie très simple donne accès de manière efficace à deux familles de composés polycycliques pouvant être fonctionnalisés, selon le métal utilisé dans la préparation des précurseurs (organozinc ou lithien) (figure 10). Il est intéressant de noter qu'à partir d'un même composé de départ, le simple choix du métal permet d'accéder ici à l'un ou l'autre des analogues hétérocycliques souhaité.

## Encadré 2

### Utilisation d'hétérocycles silylés dans le domaine des matériaux

Le silicium joue également une place non négligeable dans la chimie des matériaux. En effet, comme évoqué dans l'article pour d'autres applications, l'atome de silicium peut intervenir comme élément de remplacement d'un autre élément chimique, et ainsi permettre la modification des propriétés physico-chimique du matériau, ou comme une partie inhérente du design de molécules spécifiques. Nous évoquons ici deux exemples basés sur ces deux approches : l'impact du remplacement d'un atome d'oxygène par un atome de silicium pour l'obtention de sonde fluorescente (figure A) et l'incorporation d'un pont silylé au sein de molécules possédant un système  $\pi$ -conjugué (figure B).

L'utilisation de l'imagerie médicale et de sondes fluorescentes permet aujourd'hui la compréhension de mécanismes biologiques complexes. C'est dans ce cadre que l'atome de silicium joue un rôle déterminant. En effet, les équipes de Xiao et de Hanaoka ont montré que le remplacement de l'atome d'oxygène par un atome de silicium, au sein de la structure des molécules de rhodamines **1** et de TokyoGreens **3**, permettait de décaler la bande d'émission fluorescente de plusieurs dizaines de nanomètres, donnant accès à des sondes fluorescentes émettant dans le rouge, région du spectre de la lumière plus propice aux études en imagerie (figure A) [a-b]. Le développement de ces nouvelles molécules silylées fluorescentes **2** et **4** a permis la mise au point d'une sonde qui donne accès au dosage des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans le cytoplasme [c].

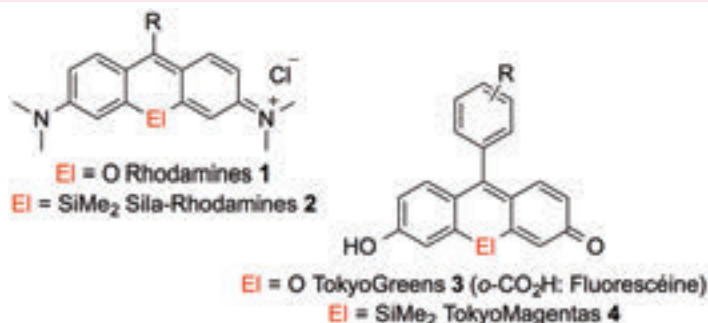


Figure A - Structures de TokyoGreens, rhodamines et analogues silylés.

Afin d'illustrer une deuxième application des molécules silylées dans le domaine des matériaux, nous pouvons citer les travaux de Shimizu et Hiyama qui ont montré que l'incorporation d'un pont silylé au sein de molécules possédant un système  $\pi$ -conjugué permettait d'en accroître les propriétés électroniques. Cette amélioration provient essentiellement d'une augmentation de la rigidité et de la planarité de la molécule pontée, et donc une meilleure conjugaison du système  $\pi$  (figure B) [d].

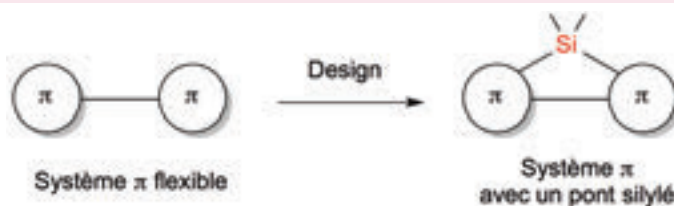


Figure B - Pont silylé au sein d'un système  $\pi$ -conjugué.

[a] Egawa T. *et al.*, Development of a fluorescein analogue, TokyoMagenta, as a novel scaffold for fluorescence probes in red region, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, p. 4162.

[b] Fu M. *et al.*, A design concept of long-wavelength fluorescent analogs of rhodamine dyes: replacement of oxygen with silicon atom, *Chem. Commun.*, **2008**, p. 1780.

[c] Egawa T. *et al.*, Red fluorescent probe for monitoring the dynamics of cytoplasmic calcium ions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 3874.

[d] Shimizu M., Hiyama T., Silicon-bridged biaryls: molecular design, new synthesis, and luminescence control, *Synlett*, **2012**, 23, p. 973.



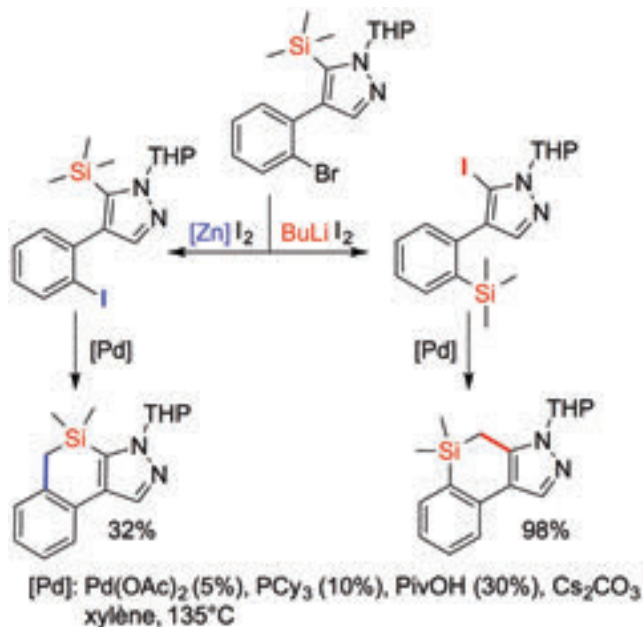


Figure 10 - Activation C-H sur un groupement TMS de pyrazole à l'aide d'une catalyse au palladium.

### Insertion intramoléculaire d'une liaison Si-C sur des composés insaturés

Les hétérocycles silylés peuvent également être obtenus par insertion intramoléculaire d'une liaison Si-C sur des composés insaturés. Ainsi, les silacyclobutanes se sont avérés être de bons candidats pour l'extension de cycles. En particulier, lorsque le silicium est porteur d'une chaîne insaturée, une réaction de cycloaddition intramoléculaire peut avoir lieu en présence d'une catalyse avec un métal de transition du groupe 10. Le groupe d'Aubert s'est intéressé à l'addition oxydante du cobalt dans les benzosilacyclobutènes, ainsi qu'aux extensions de cycle correspondantes dans leurs versions inter- et intramoléculaires, cette dernière permettant l'accès à des polycycles silylés. L'insertion de  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  dans les benzosilacyclobutènes se fait de façon régiosélective dans la liaison Ar-Si du silacycle, conduisant à un complexe de cobalt intermédiaire, suivie d'une étape de cycloaddition. Cette approche permet la préparation de composés silylés comportant un atome de silicium en jonction de cycle : un défi méthodologique pour les chimistes de synthèse (figure 11) [23].



Figure 11 - Cycloaddition intramoléculaire de silacyclobutane par Co-activation d'une liaison Si-C.

Une extension stéréosélective a été réalisée par Hayashi via l'utilisation du palladium, conduisant au composé tricyclique énantiomériquement enrichi, possédant un centre stéréogène silicium en jonction de cycle, grâce à un ligand monocoordinant de type phosphoramidite chiral [24].

### Formation d'hétérocycles silylés par activation d'une liaison Si-Si

Récemment, des études traitant de la silylméallation d'alcynes par activation d'une liaison Si-X à partir de différents dérivés (silylboranes, disilanes, silylstannanes...) ont été décrites. Cette activation se fait généralement à l'aide d'un métal de transition, selon une voie d'addition *syn*, et la liaison  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-X}$  créée peut ensuite être fonctionnalisée.

La réaction de bis-silylation d'alcynes par activation d'une liaison Si-Si a été étudiée par plusieurs groupes depuis les années 1975, permettant l'introduction de deux groupements silylés au sein de la même molécule. Ainsi, Sakurai a reporté l'addition d'un disilane cyclique sur des acétylènes activés en utilisant  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  comme catalyseur, conduisant aux composés disilacycloheptènes avec de bons rendements (figure 12) [25].

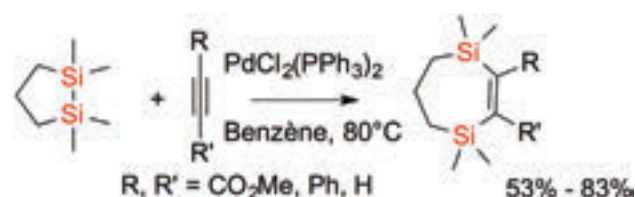


Figure 12 - Cycloadditions de disilanes cycliques sur des acétylènes activés.

Quelques exemples en version intramoléculaire ont également été décrits, permettant d'accéder à des hétérocycles silylés de différentes tailles de cycle. En 2012, Matsuda a développé la synthèse sélective des cycles silylés à quatre ou cinq chaînons par bis-silylation d'alcynes arylés [26]. Dans cette étude, les auteurs se sont intéressés à la régiosélectivité de l'addition, qui diverge selon le catalyseur utilisé. Ainsi, à partir d'une catalyse au rhodium(I), le produit **A** issu d'une cyclisation 5-*endo-dig* est exclusivement obtenu. À l'opposé, la régiosélectivité dévie complètement vers une cyclisation 4-*exo-dig* lorsque la réaction est catalysée par le système Pd/isocyanide, conduisant cette fois-ci au produit **B** (figure 13).



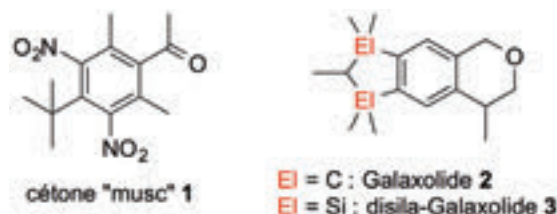
Figure 13 - Régiosélectivité lors de la bis-silylation intramoléculaire d'aryldisilanes acétyléniques.

Très récemment, une nouvelle méthodologie de bis-silapalladation sélective d'alcynes a été développée par Maddaluno [27]. Cette réaction originale a permis d'accéder à des hétérocycles silylés par activation au palladium de la liaison Si-Si des aryldisilanes suivie d'une *syn*-addition intramoléculaire de deux atomes de silicium en une seule étape sur la triple liaison d'une façon hautement régiosélective. Cette méthodologie peut être étendue à une large gamme de substrats, et la réaction s'est avérée totalement régio- et stéréosélective. Contrairement aux travaux de Matsuda, ce procédé permet d'accéder efficacement à des cycles à quatre, cinq et six chaînons, selon une addition 4-, 5- ou 6-*exo-dig* (figure 14). L'utilité synthétique de cette méthodologie a ensuite été démontrée sur une étape de post-fonctionnalisation sélective du silicium terminal.

## Utilisation d'hétérocycles silylés pour les parfums et composés olfactifs

La recherche de nouvelles molécules olfactives reste un défi pour les chimistes travaillant dans le domaine des parfums et composés odorants. Depuis les années 1980 et afin de répondre à cette demande, les chimistes de synthèse ont envisagé une nouvelle approche basée sur le design de molécules silylées et leurs analyses olfactives. Pour ce faire, deux techniques ont été développées : soit la synthèse d'analogues silylés de composés connus ayant des propriétés olfactives intéressantes (remplacement d'un atome de carbone par un atome de silicium), soit la synthèse de nouvelles molécules silylées accessibles grâce à la réactivité spécifique de l'atome de silicium [a].

Afin d'illustrer cette application des molécules silylées dans le domaine des parfums et composés olfactifs, nous traitons, à titre d'exemple, le cas du galaxolide **2** et de son analogue disilylé, le disila-galaxolide **3** :



Structures du galaxolide et de son analogue silylé.

Le musc est un ingrédient indispensable en parfumerie qui a longtemps été apporté par la cétone **1**, communément appelée cétone « musc ». Elle entre dans la composition de nombreux parfums comme « Chanel N° 5 » de Chanel, « Arpège » de Lanvin, « L'Air du Temps » de Nina Ricci. Malheureusement, des problèmes d'instabilité et de réactivités photosensibles sont apparus à cause du groupement nitro présent sur la structure. Des composés présentant des propriétés olfactives similaires ont alors vu le jour, comme par exemple le galaxolide **2** qui présente une odeur de musc puissante et persistante, comportant un accent boisé et un ton fruité. Ce dernier a d'ailleurs été utilisé dans un grand nombre de parfums comme « Trésor » de Lancôme, « Spellbound » de Estée Lauder, « Dune » de Dior. Mais du fait de sa faible biodégradabilité, chimistes et parfumeurs recherchent des molécules de substitution. Dans cette optique, Tacke a étudié divers analogues silylés, et particulièrement le disila-galaxolide **3** [b]. En effet, il présente une odeur musquée certes moins forte et moins persistante, mais son parfum est particulièrement floral et possède des facettes boisées. Bien que la double substitution d'atomes de carbone par des atomes de silicium n'a pas amélioré la biodégradabilité du composé odorant, la synthèse et l'étude du composé disila-galaxolide **2** ont permis une caractérisation plus approfondie du récepteur olfactif présumé.

[a] Tacke R., Metz S., Odorant design based on the carbon/silicon switch strategy, *Chem. Biodivers.*, **2008**, *5*, p. 920.

[b] Dörrich S. et al., Disila-galaxolide and derivatives: synthesis and olfactory characterization of silicon-containing derivatives of the musk odorant galaxolide, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 11396.

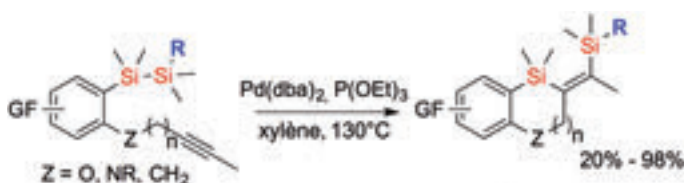


Figure 14 - Bis-silapalladation intramoléculaire d'arylsilylanes.

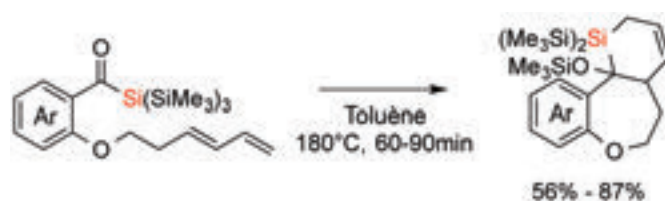


Figure 15 - Réaction intramoléculaire de Diels-Alder de silènes.

## Vers de nouvelles méthodologies de synthèse de la liaison Si-C

L'incorporation d'un atome de silicium au sein d'un hétérocycle présente de nombreux avantages sur les plans électronique et stérique, dans des domaines très variés comme la santé, les parfums et les matériaux. Pour pouvoir évaluer l'activité de ces composés cibles, les chimistes de synthèse ont mis au point une large gamme de transformations permettant la formation de liaison Si-C. À travers des exemples représentatifs, nous avons montré que ces approches synthétiques sont soit basées sur des réactivités similaires à celles connues pour la formation de liaison C-C, soit spécifiques à l'atome de silicium. Les résultats encourageants des premières études d'applications obtenus pour ces composés silylés expliquent clairement la raison pour laquelle la recherche de nouvelles méthodologies de synthèse pour la formation de liaison Si-C est en plein essor, comme l'illustrent les derniers travaux de Ottosson et Steel sur la première réaction de Diels-Alder intramoléculaire de silènes (figure 15) [28].

[1] Driess M., Oestreich M., New frontiers and challenges in silicon chemistry: ISOS XVII in Berlin, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, p. 9144.

[2] Hitchcock C.H.S., Mann F.G., Vanterpool A., Preparation and properties of 10,10-disubstituted phenoxsilanes, *J. Chem. Soc.*, **1957**, p. 4537.

[3] Oita K., Gilman H., Preparation of some derivatives of phenoxasilin, a silicon analog of xanthene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, p. 339.

[4] Blaszykowski C., Brancour C., Dhimane A.-L., Fensterbank L., Malacria M., Towards the synthesis of 3-sila-piperidines, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, p. 1674.

[5] Miller D.J., Showell G.A., Conroy R., Daiss J., Tacke R., Tebbe D., Preparation of heterocyclic substituted organosilicon compounds and their therapeutic use, Amedis Pharmaceuticals Ltd. (UK), PCT Int. Appl. WO/2005/005443A1, **2005**.

[6] Eaborn C., Jeffrey J.C., Organosilicon compounds. Part XVIII. The interaction of (aryldimethylsilyl)methyl chlorides and sodium ethoxide in ethanol, *J. Chem. Soc.*, **1957**, p. 137.

[7] Allen M.J., Aprahamian S.L., Sans E.A., Shechter H., Electronic effects and the stereochemistries in rearrangement-displacement reactions of triaryl(halomethyl)silanes with fluoride and with alkoxide ions, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, p. 3561.

[8] François C., Boddart T., Durandetti M., Querolle O., Van Hijfte L., Meerpoel L., Angibaud P., Maddaluno J., Intramolecular sila-Matteson rearrangement: a general access to silylated heterocycles, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, p. 2074.

[9] Boddart T., François C., Mistico L., Querolle O., Meerpoel L., Angibaud P., Durandetti M., Maddaluno J., Anionic access to silylated and germylated binuclear heterocycles, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, p. 10131.

- [10] Boddaert T., Querolle O., Meerpoel L., Angibaud P., Maddaluno J., Durandetti M., Towards new sila- or germa-derivatives of motesanib, *Heterocycles*, **2018**, 97, DOI: 10.3987/COM-18-S(T)70.
- [11] Fessenden R.J., Kray W.D., Silicon heterocyclic compounds: ring closure by hydrosilation, *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, p. 87.
- [12] Furukawa S., Kobayashi J., Kawashima T., Development of a sila-Friedel-Crafts reaction and its application to the synthesis of dibenzosilole derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 14192.
- [13] Tsukada N., Hartwig J.F., Intermolecular and intramolecular, platinum-catalyzed, acceptorless dehydrogenative coupling of hydrosilanes with aryl and aliphatic methyl C-H bonds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 5022.
- [14] Ureshino T., Yoshida T., Kuninobu Y., Takai K., Rhodium-catalyzed synthesis of silafluorene derivatives via cleavage of silicon-hydrogen and carbon-hydrogen bonds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, p. 14324.
- [15] Kuznetsov A., Gevorgyan V., General and practical one-pot synthesis of dihydrobenzosiloles from styrenes, *Org. Lett.*, **2012**, 14, p. 914.
- [16] Wang Z., Fang H., Xi Z., Cleavage of C-Si bond by intramolecular nucleophilic attack: lithiation-promoted formation of siloles from 1-bromo-4-trisubstituted silyl-1,3-butadiene derivatives, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, p. 499.
- [17] Wang C., Luo Q., Sun H., Guo X., Xi Z., Lithio siloles: facile synthesis and applications, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 3094.
- [18] van Klink G.P.M., de Boer H.J.R., Schat G., Akkerman O.S., Bickelhaupt F., Spek A.L., Carbanions as intermediates in the formation of Grignard reagents, *Organometallics*, **2002**, 21, p. 2119.
- [19] Tobisu M., Onoe M., Kita Y., Chatani N., Rhodium-catalyzed coupling of 2-silylphenylboronic acids with alkynes leading to benzosiloles: catalytic cleavage of the carbon-silicon bond in trialkylsilyl groups, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 7506.
- [20] Liang Y., Zhang S., Xi Z., Palladium-catalyzed synthesis of benzosilolo[2,3-b]indoles via cleavage of a C(sp<sup>3</sup>)-Si bond and consequent intramolecular C(sp<sup>2</sup>)-Si coupling, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 9204.
- [21] Liang Y., Geng W., Wei J., Ouyang K., Xi Z., Palladium-catalyzed silyl C(sp<sup>3</sup>)-H bond activation, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, p. 1537.
- [22] Mistico L., Querolle O., Meerpoel L., Angibaud P., Durandetti M., Maddaluno J., Access to silylated pyrazole derivatives by palladium-catalyzed C-H activation of a TMS group, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, p. 9687.
- [23] Agenet N., Mirebeau J.-H., Petit M., Thouvenot R., Gandon V., Malacria M., Aubert C., Synthesis of 4:5-benzo-1-cobalta-2-silacyclopentenes and their reactions with alkynes and alkenes: an expedient route to silicon-containing polycyclic frameworks, *Organometallics*, **2007**, 26, p. 819.
- [24] Shintani R., Moriya K., Hayashi T., Palladium-catalyzed enantioselective desymmetrization of silacyclobutanes: construction of silacycles possessing a tetraorganosilicon stereocenter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 16440.
- [25] Sakurai H., Kamiyama Y., Nakadaira Y., Novel [σ + π] reactions of hexaorganosilanes with acetylenes catalyzed by palladium complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, p. 931.
- [26] Matsuda T., Ichioka Y., Rhodium-catalyzed intramolecular trans-bis-silylation of alkynes to synthesize 3-silyl-1-benzosiloles, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, p. 3175.
- [27] Ahmad M., Gaumont A.-C., Durandetti M., Maddaluno J., Direct syn addition of two silicon atoms onto a C≡C triple bond by Si-Si bond activation: access to reactive disilylated olefins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 2464.
- [28] Czyzewski M. et al., The first intramolecular silene Diels-Alder reactions, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, p. 2919.

**Muriel DURANDETTI\***,

maître de conférences au Laboratoire COBRA (UMR 6014),  
Université de Rouen-Normandie/INSA Rouen/CNRS, Rouen.

**Thomas BODDAERT**

maître de conférences à l'Institut de Chimie Moléculaire et des  
Matériaux d'Orsay (ICMMO, UMR 8182), Faculté des Sciences  
d'Orsay de l'Université Paris-Sud.

\* [muriel.durandetti@univ-rouen.fr](mailto:muriel.durandetti@univ-rouen.fr)

## Dernière parution de la collection **CHIMIE ET...**

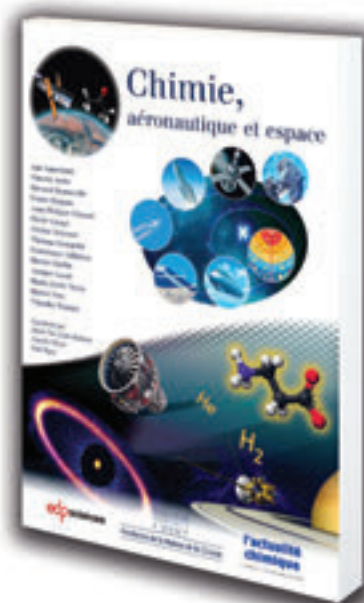
Paru en Septembre 2018

### Chimie, aéronautique et espace

Coordination éditoriale par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny

Malgré les difficultés concrètes dues au manque de combustible fossile qui s'esquisse, le transport aérien reste une priorité. La mondialisation galopante impose des contacts humains réels entre pays différents, aux extrémités du monde. L'utilisation des satellites pour les télécommunications est devenue indispensable, par exemple pour le développement d'Internet ou pour les GPS. Les demandes de surveillances tous azimuts par les drones ou par les petits satellites se multiplient. Tout indique que l'utilisation de l'espace, l'un des grands thèmes de la technologie actuelle, le restera pour les années qui viennent.

On trouvera dans ce livre l'exposé des multiples objectifs des recherches qui nous préparent le futur en matière de transport aérien et d'exploration de l'espace. Pour réussir les projets souvent aussi ambitieux que hardis, la recherche est sollicitée de façon majeure. Cette recherche, c'est dans une large mesure celle de nouveaux matériaux, métaux rares, composites ou matières plastiques de haute performance. Autant dire que cet ouvrage regorge d'exemples d'applications de cette vaste et féconde discipline qu'est la chimie, exposés par des professionnels spécialistes des laboratoires de recherche et des industries.



ISBN : 978-2-7598-2283-6  
272 pages couleur  
Prix : 25 € TTC

Commandez en ligne sur [laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)

edp sciences



# ChemistryViews

News & Information Service for Scientists Worldwide



- Latest research and industry news
- Free to view
- Commentaries, videos, interviews, event calendar, games, competitions, tutorials, webinars
- Scientific magazine



Spot your  
favorite content

[www.ChemistryViews.org](http://www.ChemistryViews.org)



WILEY-VCH

## Pickering interfacial catalysis for organic synthesis

### A hotbed for innovation

**Abstract** Reactions between immiscible reagents in the presence of solid catalysts (liquid-liquid-solid, L-L-S reactions) are extensively used in the chemical industry. However, conventional reactors such as stirred tanks can suffer from strong mass/heat transfer limitations due to the poor contact between the phases and a reduced accessibility of the reactants to the catalyst surface. For a major improvement on current systems in terms of cost efficiency, energy savings and environmental footprint, L-L-S reactors operating at the nanoscale are required. Recently, we have reported the Pickering interfacial catalysis (PIC) concept. It addresses the reaction between two immiscible reagents by the formation of L-L-S nanoreactors based on Pickering emulsions promoting the contact between the phases. This paper presents an overview of recent examples of PIC systems developed at the E2P2L Laboratory in Shanghai and applied to industrially relevant reactions encompassing biomass-derived reagents for which reactivity is usually imprisoned due to low miscibility of the reagents. The PIC concept constitutes a hotbed for innovation, opening an avenue to the industrial synthesis of high added-value fine chemicals, specialties and biofuels that can only be afforded today using inefficient processes.

**Keywords** Biomass, multiphasic reactor, Pickering interfacial catalysis, emulsion, amphiphilic catalyst.

**Résumé** Catalyse interfaciale de « Pickering » pour la synthèse organique : une approche hautement innovante  
Les réactions entre composés non miscibles en présence de catalyseurs solides (réactions liquide-liquide-solide, L-L-S) sont très courantes dans l'industrie chimique. Néanmoins, l'utilisation des réacteurs conventionnels tels que les réacteurs mélangés peut être limitée par des phénomènes de transfert de matière et de chaleur en raison du faible contact entre les phases liquides et d'une accessibilité réduite des réactifs vers la surface du catalyseur. Afin d'améliorer la performance des réacteurs multiphasiques actuels en termes de rapport coût/efficacité, d'économie d'énergie et d'empreinte environnementale, il a paru souhaitable de développer des réacteurs L-L-S fonctionnant à l'échelle nanométrique. Récemment, nous avons mis en avant un concept alternatif dénommé « catalyse interfaciale de Pickering » (« Pickering Interfacial Catalysis », PIC). Il s'agit de favoriser la réaction entre les deux substrats non miscibles moyennant la formation de nanoréacteurs L-L-S basés sur des émulsions de Pickering, ce qui permet un contact accru entre les phases. Cet article présente un aperçu des avancées les plus récentes développées au Laboratoire E2P2L de Shanghai autour du concept PIC et visant des réactions à fort intérêt industriel utilisant des réactifs biosourcés pour lesquels les réactions sont difficiles pour des questions de miscibilité. Ce concept est particulièrement innovant ; il ouvre de nombreuses perspectives pour la synthèse à l'échelle industrielle d'une vaste gamme de produits de chimie fine et de spécialité, ainsi que des biocarburants, lesquels sont préparés aujourd'hui *via* des procédés peu efficaces.

**Mots-clés** Biomasse, réacteur multiphasique, catalyse interfaciale de « Pickering », émulsion, catalyseur amphiphile.

### Reengineering multiphasic reactors for L-L-S reactions

The production of chemicals and fuels using bio-based reagents is critical for a real conversion of the chemical industry towards sustainability and for warranting a transition to a circular economy [1-2]. In this context, immiscibility between the reactants is common [3]. Most often, organic solvents are used for boosting the miscibility of the reactants and conditioning the catalytic activity, which also favors in some cases product separation and catalyst recovery [4]. Nonetheless, solvents (including water) require further extraction/purification steps for recovery and reuse, hampering the economy and green footprint of the processes. Indeed, solvents contribute to 80% and 50% of the mass and energy utilization in chemical transformations, respectively, and their consumption is expected to grow at an annual rate of 2.5% until 2019 [5]. To develop greener and more sustainable processes, the design of solvent-free multiphasic reactions encompassing bio-based reagents appears as an urgent need.

When molecules A in the liquid phase L1 and B in the liquid phase L2 (L1 and L2 being not miscible) are to be reacted in the

presence of a solid catalyst (S), the overall reaction rate of the L-L-S system can be strongly decreased by two phenomena: the low mutual solubility of the reagents between both L1 and L2 liquid phases, and external mass/heat transfer, which is ascribed to the diffusion of reactants and products between both liquid phases and from each liquid phase to the catalyst surface. As a result, the overall reaction rate can be much lower (even null) than the intrinsic reaction rate that might be expected from the catalytic activity.

Common strategies for conducting L-L-S reactions encompass the use of surfactants and phase-transfer catalysts (*e.g.*, quaternary ammonium and phosphonium salts or crown ethers) for increasing the interfacial contact and distributing the catalyst between the phases [6]. Despite their potential benefits, surfactants and phase-transfer catalysts can be hardly recycled, affecting unavoidably the economy and eco-efficiency of the processes. Herein, after describing the main characteristics of conventional multiphasic reactors, including continuous flow microreactors and membrane contactors, we propose the design of novel L-L-S nanoreactors for conducting reactions at mild conditions. These unique systems can be foreseen as a platform for reengineering the already established multiphasic

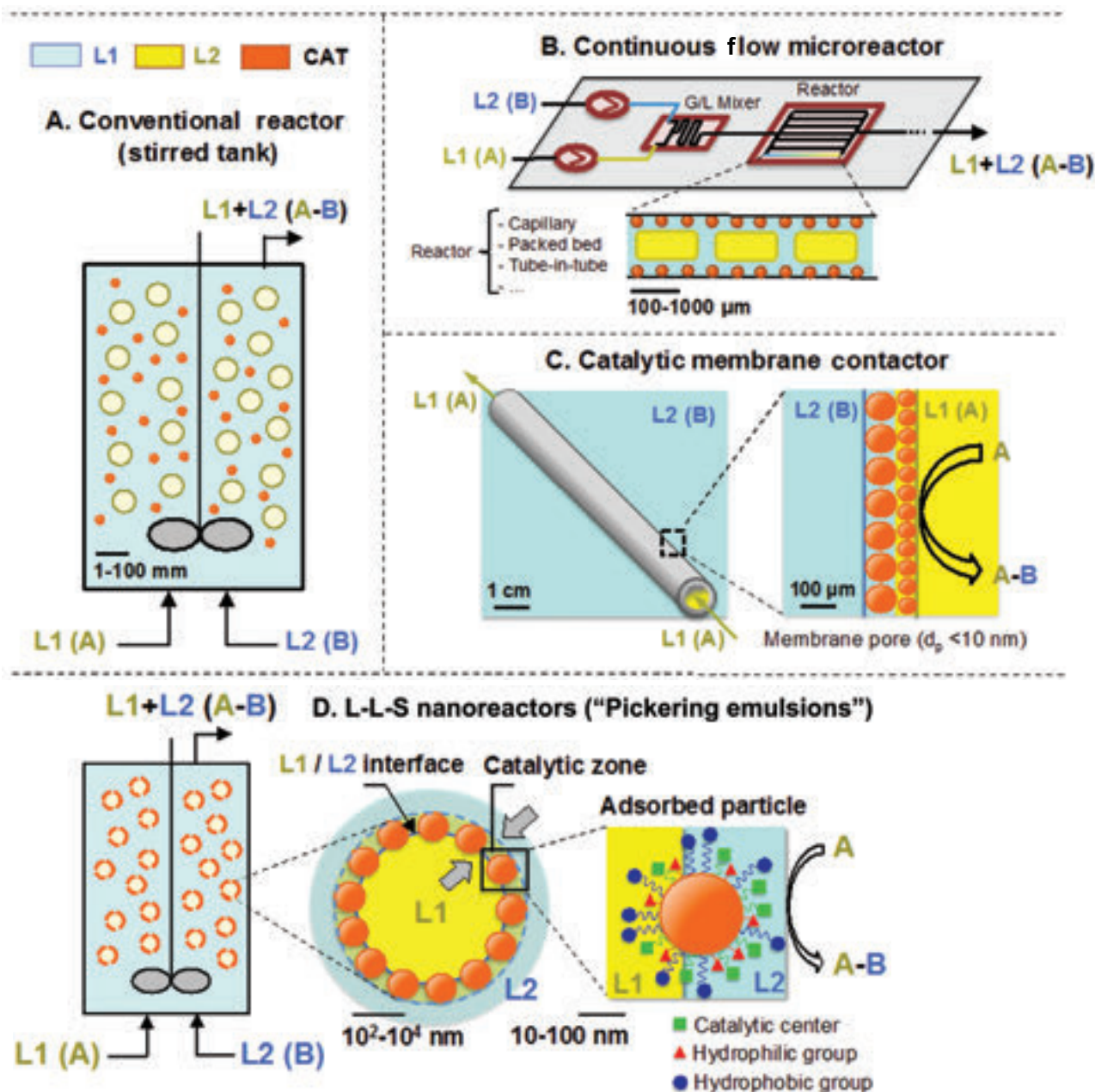


Figure 1 - Multiphase reactors for running L-L-S catalyzed reactions: (A) conventional reactor, (B) continuous flow microreactor, (C) catalytic membrane contactor, and (D) L-L-S nanoreactors based on Pickering emulsions.

reactors, exhibiting enhanced catalytic properties *via* a refined design of the triphasic contact at the nanoscale. As a result, major improvements in terms of cost efficiency, energy savings and environmental footprint are foreseen.

### L-L-S reactors

Before starting our description of L-L-S nanoreactors, let us recall the different types of reactors for conducting L-L-S reactions. These can be broadly classified in the three main families with an increasing L-L-S contact: (A) conventional reactors, (B) continuous flow microreactors, and (C) catalytic membrane contactors (*figure 1*).

#### Conventional reactors

Conventional L-L-S catalytic reactors comprise slurry reactors (*e.g.*, stirred tanks, *figure 1A*) operated in batch, semi-batch or continuous mode, and to a minor extent packed beds [7]. Slurry reactors offer simple reactor geometries, efficient heat removal and high effectiveness factors for porous catalysts due

to their relatively lower particle sizes, but might present some drawbacks ascribed to catalyst filtration and attrition. As a rule, stirred tanks can suffer from low L-L and L-S interfacial areas ( $10^2$ - $10^3$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>), encompassing mass transfer coefficients in the range  $10^{-5}$ - $5$  s<sup>-1</sup> [8].

#### Continuous flow microreactors

Continuous flow microreactors (*figure 1B*) consist of small channels ( $\phi = 50$ - $1000$   $\mu$ m) enabling larger interfacial areas ( $10^3$ - $10^5$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) and efficient L-L mixing and shorter diffusion paths, resulting in mass transfer coefficients in the range  $3$ - $8$  s<sup>-1</sup>. Examples include catalyst-coated monoliths, stainless steel, silicon or oxidized aluminum wafers and platelets, glass chips and microcapillary reactors [9]. However, these reactors suffer from particle clogging, pulsating flows when using mechanical pumping and corrosion. Moreover, despite their modular architecture, up-scaling is not straightforward, which explains why to date no large-scale process based on microreactors has been developed and commercialized.

## Catalytic membrane contactors

Catalytic membrane contactors coupling a catalyst and a hierarchical mesoporous membrane ( $\phi = 5-100$  nm) have been developed (figure 1C) [10]. This leads to a better accessibility of the reactants to the catalytic zone and in its turn to enhanced reaction rates at relatively mild temperature. Despite these benefits, catalytic membrane contactors are conditioned by the high cost of membranes, as well by their quality in terms of large-pore defects, preventing their industrial-scale implementation.

## L-L-S nanoreactors

To overcome the intrinsic shortcomings of state-of-the-art multiphase reactors, L-L-S reactors operating at the nanoscale could be a good option. In this view, surfactant-combined catalysts have been recently developed enhancing the interfacial surface area by the formation of amphiphilic supramolecular assemblies (i.e., micelles, microemulsions, macroemulsions), boosting mass transfer between the phases [11]. Despite these potential benefits, surfactant-combined catalysts can be hardly recycled.

In addition to surfactants, colloidal nanoparticles (NPs) with amphiphilic properties can stabilize macroemulsions (also termed as Pickering emulsions), offering a platform for engineering catalytic L-L-S nanoreactors (figure 1D) [12]. Pickering emulsions are used today in a broad variety of fields including pharmaceuticals, drug delivery and enhanced oil recovery (EOR). Besides, many food products used in our daily life (e.g., mayonnaise, margarine, ice-cream) are stabilized by sub-micron colloidal nanoparticles such as  $\text{CaCO}_3$ , ethyl cellulose, protein-polysaccharide complexes and fat crystals [13]. Unlike microemulsions, which occur spontaneously upon mixing the liquid phases and the surfactant, Pickering emulsions arise from the self-assembly of NPs at the liquid-liquid interface, generating a dense and rigid film that acts as a mechanical barrier against coalescence [12, 14]. As a result, Pickering emulsions can provide large interfacial contact areas and short diffusion paths, allowing fast mass/heat transfer between the phases. This property is of significance for designing L-L-S nanoreactors for reactions between immiscible reagents.

Despite their morphological differences, Pickering emulsions show analogies to catalytic membrane contactors with small pore sizes ( $< 10$  nm). Indeed, in the latter, a hierarchical mesoporous membrane supporting the catalyst acts as an interfacial contactor between the reactants and the catalyst at the nanoscale. The accessibility of the reactants to the catalytic zone is promoted, leading to enhanced reaction rates at relatively mild temperature. In both cases, a narrow catalytic zone with a volume in the range  $10-100$  nm<sup>3</sup> can be generated, intensifying the contact at the nanoscale (compare figures 1D and 1C). The main difference between these concepts relies on the fact that a membrane is required in catalytic membrane reactors to generate the interfacial contact area, whereas in Pickering emulsions the amphiphilic particles adsorb and interact one another at the L-L interface, generating a "self-assembled membrane".

The application of Pickering emulsions to the field of catalysis can be conducted in two different ways (figure 2):

- *Pickering Assisted Catalysis (PAC)*, where a homogeneous catalyst or enzyme can be combined with amphiphilic NPs, colloidosomes, polymersomes or microgels located either in the dispersed or continuous phases [15];

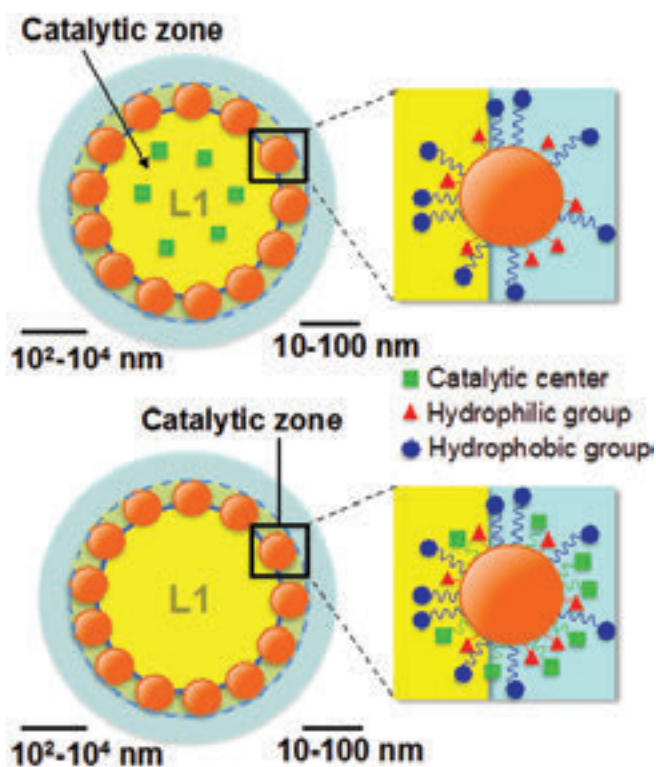


Figure 2 - Comparison between Pickering Assisted Catalysis (PAC) (top) and Pickering Interfacial Catalysis (PIC) (bottom) for conducting L-L-S reactions. In PAC, the catalyst (green squares) is located preferentially in one of the bulk phases, whereas in PIC, the catalyst is self-assembled at the L-L interface.

- *Pickering Interfacial Catalysis (PIC)*, where the NPs behave concomitantly as solid emulsifiers and interfacial catalysts.

The latter concept has recently become a hot topic, since heterogeneous catalysts can be re-engineered for decreasing mass transfer resistances in L-L-S reactions [16]. Furthermore, the reactivity can be locally conditioned by unique nanoscopic properties ascribed to L/L interfaces, such as interfacial acidification, preferential molecular orientation and enhanced miscibility [17]. In the following lines, we provide an overview of PIC systems developed by our team for conducting L-L-S reactions for the synthesis of bio-based products.

## Examples of L-L-S nanoreactors developed at E2P2L

For the genesis of nanoreactors for conducting L-L-S reactions under the PIC principle, it is crucial to render amphiphilic the catalytic NPs by adjusting the hydrophilic-lipophilic balance. Besides, the NP size and NP loading are important factors for building self-assembled membranes at the liquid-liquid interface. The membrane architecture conditions the available contact area and diffusion path of reactants and products near the catalytic centers. As a result, specific NPs need to be designed and engineered for a given reaction, as further shown.

## Acetalization reactions

As a proof of the validity of the PIC concept, we reported the design of amphiphilic silica NPs incorporating propylsulfonic acid groups and octyl and octadecyl chains for conducting the acid-catalyzed acetalization reaction of dodecanal with ethylene glycol (EG) for the production of bio-based fuels (figure 3, left) [18]. The silica NPs were prepared by co-precipitation and displayed an average particle size in the range of 150-300 nm with a high density of alkyl chains and

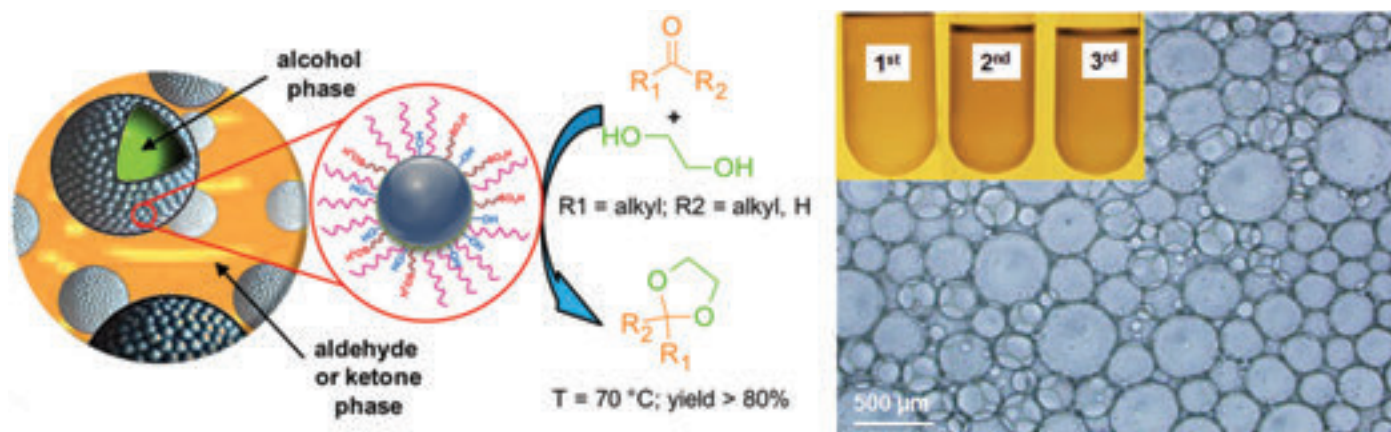


Figure 3 - Left: acid-catalyzed acetalization of fatty aldehydes with EG catalyzed by amphiphilic silica NPs incorporating propylsulfonic acid groups (brown-red), silanol groups (blue) and octadecyl chains (pink). Right: microscopic images of dodecanal/EG emulsions (50:50 v/v) in the presence of the NPs (1.7 wt.% with respect to both reagents) at room temperature after 5 days, and macroscopic appearance of dodecanal/EG emulsions just after multiple emulsification tests. Reaction conditions: 60°C, dodecanal (10 mmol), EG (20 mmol), catalyst (1.7 wt.% with respect to both reagents or 9.5  $\mu\text{mol H}^+$ ). Images adapted from [18].

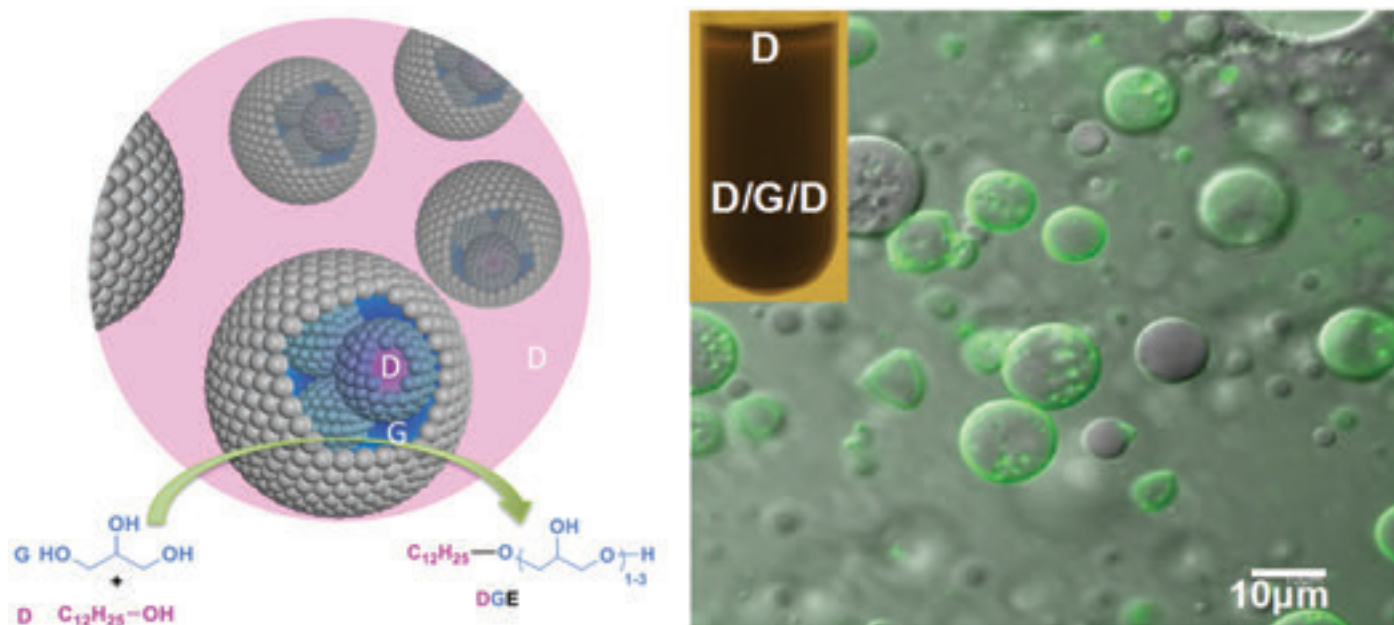


Figure 4 - Left: scheme of the PIC concept applied to the preparation of ethoxylated surfactants from glycerol and dodecanol. Right: macroscopic and 2D confocal fluorescence images of D/G/D double Pickering emulsions over sulfonated polystyrene-grafted silica NPs with 28% grafting degree. Reaction conditions: 150°C, 24h, dodecanol (6.45 mmol), glycerol (25.5 mmol), catalyst (2 wt.% with respect to both reagents), static vacuum, homogenization at 45°C for 2 min and 13,000 rpm. Images adapted from [21].

silanol groups ( $> 20$  alkyl groups/ $\text{nm}^2$  and  $> 33$  SiOH/ $\text{nm}^2$  for octadecyl functionalized silica). The reaction progressed faster in the presence of amphiphilic silicas, reaching chemical equilibrium after 1h at 60°C. The same reaction performed using p-toluenesulfonic acid (PTSA) and benchmark catalysts such as acid resins and HZSM-5 with the same number of acid equivalents (9.5  $\mu\text{mol}$ ) was much slower. The enhanced activity was ascribed to the formation of stable dodecanal/EG Pickering emulsions (figure 3, right), favoring the contact and mass transfer between the reagents. The catalysts could be recovered by centrifugation after reaction and reused with no deactivation after 7 consecutive runs.

### Etherification reactions

In a further extension of the PIC concept, we tackled the synthesis of novel ethoxylated surfactants (DGE) from the direct reaction of glycerol with dodecanol (figure 4A). This is a very challenging reaction for which very few examples have been reported in the literature [11a, 19]. Glycerol is a highly viscous and polar liquid, whereas dodecanol is a fatty alcohol

with low viscosity which solidifies at room temperature. Even if dodecanol can be emulsified with water, the two components are poorly miscible up to 200°C even in the presence of solvents.

As a way out to this shortcoming, we designed amphiphilic silica NPs for the solvent-free etherification of glycerol (G) with dodecanol (D). Aerosil®200 silica NPs were grafted with propyl sulfonic acid groups and alkyl chains with variable length (C3, C8, C18). The average NP size was found in the 38-225 nm range. These NPs were able to stabilize G/D Pickering emulsions even at high temperature [20]. In all cases, the interfacial tension,  $\gamma$ , declined from 6.2 mN/m without NPs to 2.5 mN/m in the presence of Aerosil®200 silica NPs grafted with octadecyl chains. The modified silica NPs were able to activate the interfacial reaction of both reagents at 150°C, but the yield to the ethoxylated products remained low ( $< 10\%$ ). In contrast, the catalytic activity increased by a 30-fold factor compared to PTSA or propyl-grafted silica combined with PTSA. In a following study, we prepared polystyrene-grafted silica NPs (average NP size = 45-80 nm) bearing sulfonic acid



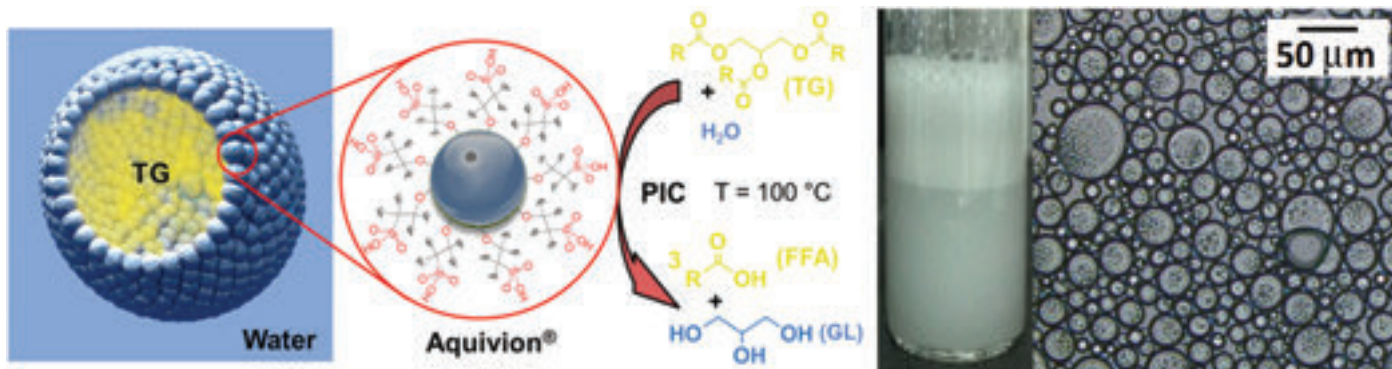


Figure 5 - Left: principle of PIC system for the low-temperature acid-catalyzed biphasic hydrolysis of triglycerides into FFAs by amphiphilic Aquivion®. Right: GTL/water emulsions at 100°C after reaction. Reaction conditions: 100°C, 8h, GTL (0.15 mmol), water (16 mmol), catalyst (1 wt.% with respect to both reagents), homogenization at 70°C for 5 min and 20,000 rpm. Images adapted from [23].

centers. Their surface properties and molecular weight were made tunable by transfer radical polymerization (ATRP) of styrene on Aerosil®200 silica previously grafted with [(chloromethyl)phenylethyl] trimethoxysilane followed by sulfonation. The density of sulfonated polystyrene moieties evolved from 0.6 to 8.6 groups/nm<sup>2</sup> for longer-chain silicas with a molecular weight in the range 4900-8600 g/mol, while the density of SiOH groups was found in the narrow range 2.7-2.9 groups/nm<sup>2</sup>. By optimizing the hydrophobic properties of the NPs, D/G/D double Pickering emulsions could be stabilized at 150°C after 16h at 2 wt.% NP loading due to the presence of a G/D/NP contact angle approaching 90°. The formation of D/G/D double Pickering emulsions afforded a dispersion level of glycerol and dodecanol as high as 97% of the total volume with a glycerol average droplet size of only 2 μm (figure 4). This resulted in a facilitated diffusion of glycerol and dodecanol into the microenvironment nearby the acid centers and in turn in an unprecedented yield (> 40%) towards the ethoxylated products (figure 4, left) [21].

### Hydrolysis of triglycerides

Free fatty acids (FFAs) are major components in the synthesis of a great variety of products such as soaps, detergents, lubricants, paints, cosmetics, pharmaceuticals and food additives. Biodiesel can also be produced from fatty acids by esterification with methanol. FFAs are produced industrially by fat splitting (*i.e.* hydrolysis of triglycerides) either under superheated steam to promote water solubility, or by saponification with a strong base [22]. However, all these processes suffer from harsh reaction conditions (*i.e.* high temperature and pressure, strong acidity/basicity, use of surfactants), leading to thermal decomposition and corrosion, as well as to multiple steps for purification. As a greener alternative, solid acid catalysts operating at milder conditions have been proposed for the hydrolysis of vegetable oils and fats. However, as a rule, acid catalysts exhibit poor activity even at high temperature (150-350°C) due to resilient mass transfer limitations.

As a first attempt, we explored the activity of Aerosil®200 silica modified by grafting of propyl sulfonic groups and alkyl chains with variable length (from C3 to C8) on Aerosil®200 silica in the low-temperature hydrolysis of glyceryl trilaurate (GTL). At 100°C for 10h using a water excess, the different NPs were able to stabilize GTL/water emulsions, but none was active, even at high loading (*i.e.* 1 eqH<sup>+</sup> vs. GTL) [23]. However, a high activity was observed in the hydrolysis of glycerol monolaurate (GML) at low NP loading (2 wt.%) in the presence of Pickering emulsions (at 100°C for 10h). These results suggested that the

acid strength was not suitable for performing the first step of GTL hydrolysis, which can be regarded as the rate-limiting reaction.

As an alternative, we explored the potentials of different fluorinated resins combining hydrophobic surface properties and stronger acidity than silicas for performing GTL hydrolysis at mild temperature (100°C) and ambient pressure (figure 5, left) [23]. The Aquivion® Perfluorosulfonic Superacid (PFSA, PW98) resin developed by Solvay Special Polymers was found very active for the reaction due to the formation of stable GTL/water Pickering emulsions that remained stable during the reaction (figure 5, right). Furthermore, Aquivion® could be immobilized in carbon during the hydrothermal carbonization of polysaccharides affording the preparation of Aquivion®-carbon composites with tunable hydrophilic/hydrophobic properties and easy recycling.

### Benzene hydroxylation

Since the discovery of TS-1 in the 1980s, Ti-silicates have attracted great interest due to their outstanding catalytic properties in selective oxidation reactions using hydrogen peroxide as mild oxidant and organic solvents [24]. Very recently, we reported the preparation of amphiphilic titanosilicates for conducting the solvent-free biphasic hydroxylation of benzene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [25]. A partially hydrophobized core-shell TS-1@KCC (TK) (KCC = Kaust Catalysis Center) showed a higher catalytic activity compared to hydrophilic counterpart catalysts due to the formation of stable benzene/water Pickering emulsions (figure 6). At optimized conditions, TS-1@KCC-1 grafted with octyl and octadecyl chains (*i.e.* TK-0.5C<sub>8</sub> and TK-2C<sub>18</sub>) afforded an interfacial activity of 1.1 mol.(Ti-mol)<sup>-1</sup> with an excellent stability and good reusability. A simulation study using dissipative particle dynamics (DPD) over coarse-grained alkyl grafted silicas confirmed the stabilizing effect of octyl chains for the benzene/water system [26].

### What's next?

Along this paper, we have presented examples of L-L-S nanoreactors based on Pickering emulsions developed at the E2P2 Laboratory in Shanghai for conducting the reaction between immiscible reagents. The key to these systems is the design of amphiphilic nanoparticles behaving simultaneously as emulsifiers and catalysts for enhancing mass transfer between the phases. This novel technology can be in principle applied to boost the reactivity for a broad panel of biphasic systems encompassing especially bio-based reagents. The

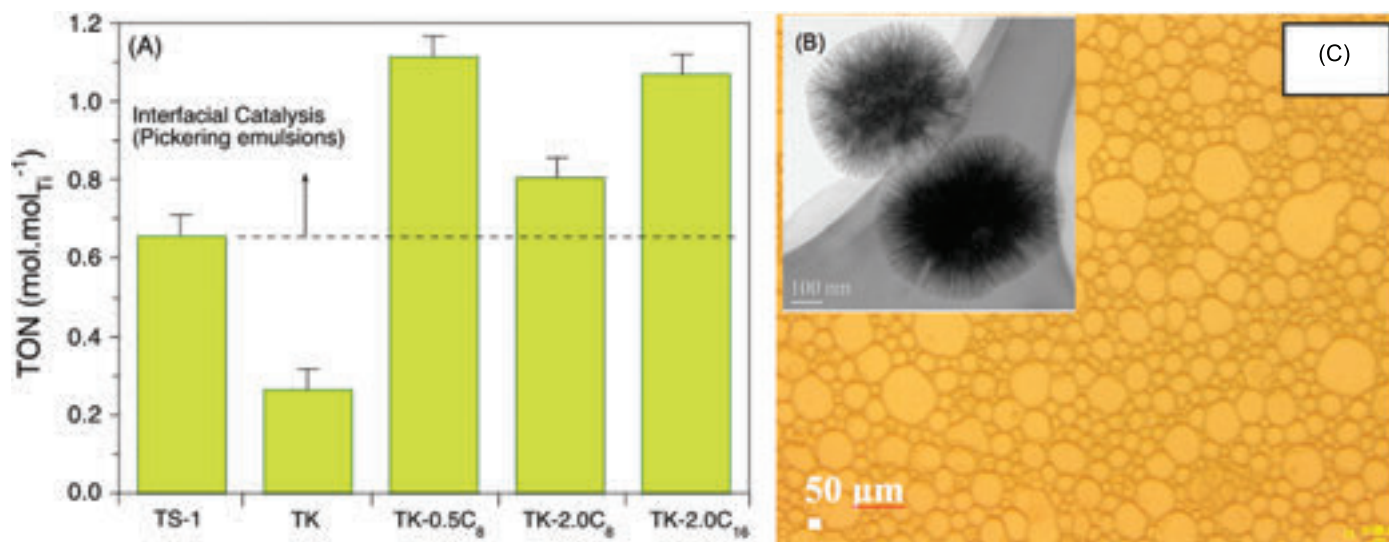


Figure 6 - (A) Benzene hydroxylation over pristine TS-1, TK- $xC_n$ , where  $x$  refers the number of moles used for the grafting agent for 1 g sample and  $n$  the corresponding chain length. (B) TEM micrograph of TK-0.5C<sub>8</sub>. (C) Optical image of a benzene/water emulsion stabilized by TK-0.5C<sub>8</sub>. Reaction conditions: 60°C, 1h, benzene (17 mmol), water (79 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 wt.%), catalyst (1.8 wt.% with respect to both reagents), homogenization at room temperature for 3 min and 16,000 rpm. Images adapted from [25].



L'équipe du laboratoire E2P2 à Shanghai, juin 2018.

next steps are to achieve proper upscaling and process design, for which challenges such as particle separation and recycling need to be circumvented.

The authors express their gratitude to CNRS and Solvay for funding. Marc Pera-Titus is indebted to Floryan Decampo, Armin Liebens, Patrick Maestro and Pascal Métivier (Solvay) for their warm support and enthusiasm, as well as Véronique Nardello-Rataj (UCCS), Peng Wu (ECNU) and Shuangliang Zhao (ECUST) for insightful discussions and fruitful collaboration.

[1] Corma A., Iborra S., Velty A., Chemical routes for the valorization of biomass into chemicals, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, p. 2411; Bozell J.J., Petersen G., Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates: the US Department of Energy's "Top 10" revisited, *Green Chem.*, **2010**, *12*, p. 539; Gallezot P., Conversion of biomass to selected chemical products, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, p. 1538; Alonso D.M., Wettstein S.G., Dumesic J.A., Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, p. 8075.

[2] COM(2010), Europe 2020, A strategy for smart, sustainable and inclusive growth, 03/03/2010.

[3] Fischmeister C., Bruneau C., De Oliveira Vigier K., Jérôme F., Catalytic conversion of biosourced raw materials: homogeneous catalysis, In *Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels*, M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Dumeignil (eds), De Gruyter, Berlin, **2012**, p. 231.

[4] Lombardo M., Quintavalla A., Chiarucci M., Trombini C., Multiphase homogeneous catalysis: common procedures and recent applications, *Synlett*, **2010**, *12*, p. 1746.

[5] Market Study: Solvents, Ceresana Research, 2<sup>nd</sup> ed., **2012**, available brochure at [www.ceresana.com/en](http://www.ceresana.com/en), 07/01/2018.

[6] Ooi T., Maruoka K., Recent advances in asymmetric phase-transfer catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 4222; Hashimoto T., Maruoka K., The basic principle of phase-transfer catalysis and some mechanistic aspects, In *Asymmetric Phase Transfer Catalysis*, Chapt. 1, K. Maruoka (ed.), Wiley-VCH, **2008**; Harpiot F. et al., Rhodium-catalyzed hydroformylation promoted by modified cyclodextrins: current scope and future developments, In *Advances in Organic Synthesis*, Vol. 4 Atta-ur-Rehman (ed.), Bentham Science Publishers, Sharjah, **2013**, p. 37.

[7] Ramachandran P.A., Chaudari R.V., *Three-Phase Catalytic Reactors*, Topics in Chemical Engineering, Vol. 2, Chapt. 9, Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia, **1983**; Henkel K.-D., Reactor types and their industrial applications, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 31, Wiley-VCH, **2012**, p. 293.

[8] Doraiswamy L.K., Sharma M.M., *Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design*, Vol. 2, Fluid-Fluid Solid Reactions, John Wiley and Sons, **1984**.

[9] Kobayashi J. et al., A microfluidic device for conducting gas-liquid-solid hydrogenation reactions, *Science*, **2004**, *304*, p. 1305; Jänisch K., Hessel V., Löwe H., Baerns M., Chemistry in microstructured reactors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 406; Hessel V., Angeli P., Gavriilidis A., Löwe H., Gas-liquid and gas-liquid-solid microstructured reactors: contacting principles and applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, p. 9750; Dencic I. et al., Recent changes in patenting behavior in microprocess technology and its possible use for gas-liquid reactions and the oxidation of glucose, *ChemSusChem*, **2012**, *5*, p. 232; Gutmann B., Cantillo D., Kappe C.O., Continuous-flow technology: a tool for the safe manufacturing of active pharmaceutical ingredients, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 6688.

[10] Bordes-Richard E. et al., Réacteurs catalytiques : nouvelles technologies pour une chimie nouvelle, *L'Act. Chim.*, **2002**, *257*, p. 64; Drioli E., Criscuoli A., Curcio E., *Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities*, Membrane Science and Technology Series, Vol. 11, Elsevier, **2006**.

[11] a) Gaudin P. et al., Acid-catalyzed etherification of glycerol with long-alkyl-chain alcohols, *ChemSusChem*, **2011**, *4*, p. 719; b) Zhong L. et al., Direct catalytic asymmetric aldol reactions on chiral catalysts assembled in the interface of emulsion droplets, *J. Catal.*, **2007**, *250*, p. 360; c) Zhang B. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 13159.

[12] Binks B.P., Particles as surfactants: similarities and differences, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *7*, p. 21; Aveyard R., Binks B.P., Clint J.H., Emulsions stabilized solely by colloidal particles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2003**, *100-102*, p. 503; Leal-Calderon F., Schmitt V., Solid-stabilized emulsions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *13*, p. 217.

[13] Schorsch G., Les émulsions dans tous leurs états, 4<sup>e</sup> Congrès mondial de l'émulsion, Lyon, 3-6 oct. 2006, *L'Act. Chim.*, **2007**, *305*, p. 25; Pawlik A., Kurukji D., Norton I., Spyropoulos F., Food-grade Pickering emulsions stabilized with solid lipid particles, *Food & Function*, **2016**, *7*, p. 2712.

[14] Binks B.P., Horozov T.S., *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*, B.P. Binks, T.S. Horozov (eds), Cambridge University Press, **2006**, p. 1-51.

[15] Leclercq L., Company R., Mühlbauer A., Mouret A., Aubry J.-M., Nardello-Rataj V., Versatile eco-friendly Pickering emulsions based on substrate/native cyclodextrin complexes: a winning approach for solvent-free oxidations, *ChemSusChem*, **2013**, *6*, p. 1533; Wu C., Bai S., Ansoorge-Schumacher M.B., Wang D., Nanoparticle cages for enzyme catalysis in organic

media, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, p. 5694; Wang Z., van Oers M.C.M., Rutjes F.P.J.T., van Hest J.C.M., Polymersome colloidosomes for enzyme catalysis in a biphasic system, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 10746; Wiese S., Spiess A.C., Richtering W., Microgel-stabilized smart emulsions for biocatalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 576.

[16] Crossley S., Faria J., Shen M., Resasco D.E., Solid nanoparticles that catalyze biofuel upgrade reactions at the water/oil interface, *Science*, **2010**, *327*, p. 68; Pera-Titus M., Leclercq L., Clacens J.-M., De Campo F., Nardello-Rataj V., Pickering interfacial catalysis for biphasic systems: from emulsion design to green reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 2006.

[17] Jorge M., Cordeiro M.N.D.S., Intrinsic structure and dynamics of the water/nitrobenzene interface, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, p. 17612; Méndez A.A., Voyame P., Girault H.H., Interfacial photoreduction of supercritical CO<sub>2</sub> by an aqueous catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 7391; Creux P., Lachaise J., Gracia A., Beattie J.K., Djerdjev A.M., Strong specific hydroxide ion binding at the pristine oil/water and air/water interfaces, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, p. 14146; Mishra H. et al., Brønsted basicity of the air-water interface, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2012**, *109*, p. 18679; Baer M.D., Kuo I.W., Tobias D.J., Mundy C.J., Toward a unified picture of the water self-ions at the air-water interface: a density functional theory perspective, *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *118*, p. 8364; Bonn M., Nagata Y., Backus E.H.G., Molecular structure and dynamics of water at the water-air interface studied with surface-specific vibrational spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 5560; Feng R.R., Guo Y., Wang H.F., Reorientation of the "free-OH" in the top-most layer of air/water interface of sodium fluoride aqueous solution probed with sum-frequency generation vibrational spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, **2014**, *141*, p. 18C507.

[18] Zhou W.-J., Fang L., Fan Z.Y., Albela B., Bonneviot L., De Campo F., Pera-Titus M., Clacens J.-M., Tunable catalysts for solvent-free biphasic systems: Pickering interfacial catalysts over amphiphilic silica nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 4869.

[19] Gaudin P., Jacquot R., Marion P., Pouilloux Y., Jérôme F., Homogeneously-catalyzed etherification of glycerol with 1-dodecanol, *Catal. Sci. Technol.*, **2011**, *1*, p. 616.

[20] Fan Z.Y., Tay A., Pera-Titus M., Zhou W., Benhabbari S., Feng X., Malcouronne G., Bonneviot L., De Campo F., Wang L., Clacens J.-M., Pickering interfacial catalysts for solvent-free biomass transformation: physicochemical behavior of non-aqueous emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, **2014**, *427*, p. 80.

[21] Shi H., Fan Z.Y., Ponsinet V., Sellier R., Liu H., Pera-Titus M., Clacens J.-M., Glycerol/dodecanol double Pickering emulsions stabilized by polystyrene-grafted silica nanoparticles for interfacial catalysis, *ChemCatChem*, **2015**, *7*, p. 3229.

[22] Lascaray L., Industrial fat splitting, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1952**, *29*, p. 362; Reinish M.D., Fat-splitting, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1956**, *33*, p. 516; Ackelsberg O.J., Fat splitting, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1958**, *35*, p. 635.

[23] Shi H., Fan Z.Y., Hong B., Pera-Titus M., Aquivion perfluorosulfonic superacid as an efficient Pickering interfacial catalyst for the hydrolysis of triglycerides, *ChemSusChem*, **2017**, *10*, p. 3363.

[24] Ratnasamy P., Srinivas D., Knözinger H., Active sites and reactive intermediates in titanium silicate molecular sieves, *Adv. Catal.*, **2004**, *48*, p. 1.

[25] Yang Y., Zhou W.-J., Liebens A., Clacens J.-M., Pera-Titus M., Wu P., Amphiphilic titanasilicates as Pickering interfacial catalysts for liquid-phase oxidation reactions, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, p. 25377.

[26] Zhao S., Zhan B., Hu Y., Fan Z.Y., Pera-Titus M., Liu H.L., Dynamics of Pickering emulsions in the presence of an interfacial reactions: a simulation study, *Langmuir*, **2016**, *32*, p. 12975.

**Bing HONG and Zhaoyu (Flora) FAN**, staff scientists, E2P2L Shanghai.

**Marc PERA-TITUS\***, CNRS-Solvay Deputy Director, E2P2L, Shanghai.

**He was awarded the 2017 Young Researcher Prize from the Catalysis Division of the French Society of Chemistry.**



M. Pera-Titus

\*Eco-Efficient Products and Processes Laboratory (E2P2L), UMI 3464 CNRS/Solvay, 3966 Jin Du Road, Xin Zhuang Ind. Zone, 201108 Shanghai, China.  
Email: marc.pera-titus-ext@solvay.com

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**

*du régional à l'international...*

- Animation et consultation scientifiques
- Réseau des jeunes chimistes



Réseau des Jeunes Chimistes  
Société Chimique de France

- Réseaux européens




- Prix et distinctions

- Sa revue généraliste mensuelle **L'Actualité Chimique**



En 2017 : 338 auteurs  
187 articles sur 736 pages

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

- La collection de livres  
« Chimie et... » (co-édition)
- Son site Internet et sa lettre d'info





[www.societechimiquedefrance.fr](http://www.societechimiquedefrance.fr)

### Photoélectrodes moléculaires : comprendre et maîtriser les transferts électroniques

**Résumé** Nos sociétés modernes s'accordent à faire de l'utilisation d'énergies renouvelables le pilier principal de la transition énergétique. La question du stockage transitoire de ces énergies est cependant centrale dans l'implémentation de ces nouvelles technologies (photovoltaïque et éolien notamment) au sein des réseaux de distribution existants. Inspirés par les mécanismes mis en œuvre dans certains organismes naturels comme les cyanobactéries, les photoélectrodes moléculaires offrent des perspectives intéressantes par leur capacité à convertir l'énergie lumineuse issue du Soleil sous la forme d'un carburant tel que le dihydrogène ( $H_2$ ). Les travaux décrits dans cet article s'inscrivent pleinement dans le domaine de la *photosynthèse artificielle* en s'attachant notamment à comprendre les transferts d'électrons prenant place au sein de photoélectrodes moléculaires, depuis les premiers processus photo-induits ayant lieu à l'interface entre un semi-conducteur et un colorant greffé à sa surface, jusqu'aux mécanismes catalytiques aboutissant ultimement à la formation de  $H_2$ .

**Mots-clés** Hydrogène, photocatalyse, catalyse bio-inspirée, électrocatalyse, carburants solaires.

**Abstract** **Molecular photoelectrodes: understanding and controlling electronic transfers**

Technologies producing renewable electricity are the key players of the energy transition (photovoltaics, wind turbines...). Large-scale implementation of these new technologies within existing distribution grids however raises issues about the transient storage of the renewable electricity. Inspired by the mechanisms used by certain natural microorganisms such as cyanobacteria, molecular photoelectrodes offer interesting perspectives due to their ability to convert light energy from the Sun into a fuel such as molecular hydrogen ( $H_2$ ). The work described on this article tightly fits in this *artificial photosynthesis* field. With a strong focus on the understanding of electron transfers taking place within these devices, it provides useful information from the first photo-induced processes taking place at the interface between a semiconductor and a dye grafted on its surface, to the catalytic mechanisms ultimately resulting in the formation of  $H_2$ .

**Keywords** Hydrogen, photocatalysis, bio-inspired catalysis, electrocatalysis, solar fuels.

#### Stocker l'énergie sous forme d'un carburant

Soutenir l'accroissement constant des besoins en énergie à l'échelle de la planète, tout en faisant face à l'épuisement progressif des ressources en carburants fossiles, constitue sans aucun doute l'un des sujets majeurs de la science du XXI<sup>e</sup> siècle. Au cours des dernières décennies, de nouvelles technologies ont été mises au point permettant de générer de l'électricité à partir de sources d'énergies propres et renouvelables, qu'il s'agisse du vent, de la lumière du Soleil ou de la force des marées. La nature intermittente, et parfois aléatoire, de ces dernières (cycles journalier et saisonnier dans le cas de l'énergie solaire, par exemple) entrave cependant leur développement et leur implantation au sein des réseaux électriques existants. Afin de « lisser » la production électrique issue des énergies renouvelables, et ainsi garantir un accès constant à l'énergie, il apparaît nécessaire de stocker les excédents énergétiques associés aux pics de production pour permettre leur utilisation lorsque le réseau électrique est plus faiblement alimenté. Ce stockage transitoire peut prendre différentes formes mais repose toujours sur la conversion de l'énergie électrique produite en une forme nouvelle : énergie cinétique dans le cas des volants d'inertie, énergie potentielle dans celui des stations de pompage-turbinage, ou encore énergie chimique. Pour cette dernière, le recours à des batteries constitue une voie intéressante et de nombreux groupes travaillent actuellement au développement du stockage électrochimique [1]. Alternativement, le stockage de l'énergie collectée pourrait être réalisé sous la forme d'un carburant et diverses pistes sont aujourd'hui à l'étude, privilégiant généralement de petites

molécules hautement énergétiques issues de ressources abondantes, comme l'eau et le dioxyde de carbone [2].

Dans ce cadre, le dihydrogène ( $H_2$ ), plus généralement dénommé hydrogène et généré par la réduction des protons de l'eau, constitue un vecteur énergétique particulièrement prometteur. Ses avantages sont nombreux, depuis la grande énergie de sa liaison ( $E_L = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) jusqu'à sa capacité à être converti à la demande en électricité au sein de piles à combustible générant de l'eau comme seul sous-produit. Cependant, le développement des « technologies de l'hydrogène » est aujourd'hui freiné par le coût prohibitif de sa production par électrolyse directe de l'eau. En effet, le recours à des électrodes de platine, un métal rare et cher, constitue un obstacle majeur à tout développement industriel de la « filière hydrogène ». La préparation et l'étude de nouveaux catalyseurs pour la production d'hydrogène à partir d'eau, basés sur l'utilisation de métaux abondants et capables d'égaliser les propriétés catalytiques du platine, sont ainsi l'objet d'intenses efforts de recherche.

#### La cellule « tandem » et son architecture

C'est dans ce contexte, visant à produire un carburant à partir de ressources abondantes et d'une source d'énergie propre, qu'ont été proposées les premières cellules photoélectrochimiques « tandem » à colorant pour la dissociation de l'eau (figure 1). S'inspirant des processus à l'œuvre dans certains organismes photosynthétiques selon une approche de *photosynthèse artificielle* [3-4], elles sont formées de deux compartiments distincts renfermant une photo-anode et une

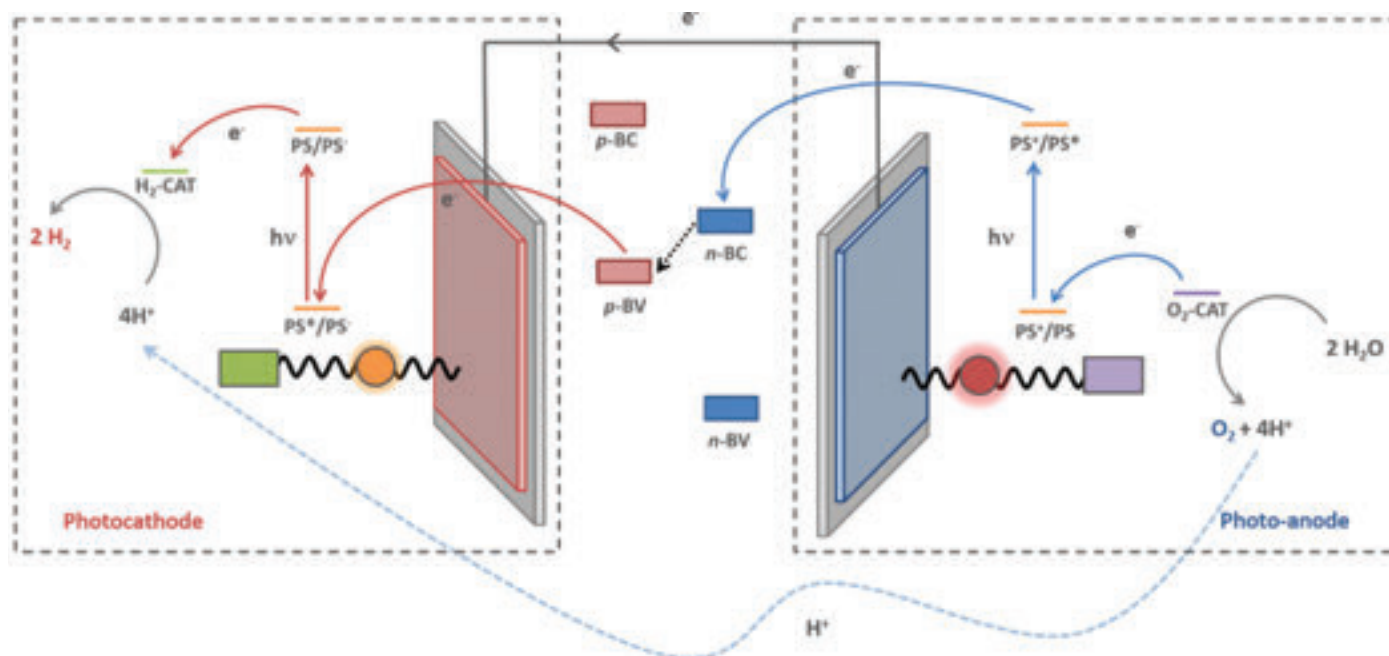


Figure 1 - Schéma de principe d'une cellule photoélectrochimique à colorant pour la photodissociation de l'eau. Les cercles orange et rouge représentent des photosensibilisateurs, tandis que les rectangles vert et mauve représentent des centres catalytiques de réduction et d'oxydation de l'eau, respectivement.

photocathode pour réaliser respectivement les réactions d'oxydation et de réduction de l'eau, de part et d'autre d'une membrane perméable aux protons.

Au niveau du compartiment photocathodique, l'exposition du dispositif à la lumière du Soleil permet à un électron du photosensibilisateur (noté PS et représenté par un cercle orange, *figure 1*) d'être promu dans un état excité (noté PS\*). La profonde modification de ses propriétés redox (PS\* se révélant à la fois meilleur réducteur et meilleur oxydant que ne l'est PS) initie un premier transfert mono-électronique photo-induit par l'injection extrêmement rapide d'un électron depuis la bande de valence du semi-conducteur de type *p* (notée *p*-BV) vers PS\*, générant ainsi la forme réduite du photosensibilisateur (notée PS). Un second transfert électronique depuis PS\* vers le catalyseur de réduction des protons (noté H<sub>2</sub>-CAT et représenté par un rectangle vert, *figure 1*) régénère ensuite PS. La répétition de cette séquence d'évènements (absorption de l'énergie lumineuse, séparation de charge photo-induite...) va permettre d'accumuler les deux électrons nécessaires à la réduction des protons de l'eau en hydrogène, selon la réaction  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ .

Dans un tel dispositif, le compartiment photocathodique est alimenté en électrons et en protons grâce à la réaction d'oxydation de l'eau se produisant à la photo-anode, où un processus symétrique est mis en jeu : l'excitation d'un second photosensibilisateur (représenté par un cercle rouge, *figure 1*) initie en effet une séquence de transferts d'électron photo-induits depuis le catalyseur d'oxydation de l'eau (noté O<sub>2</sub>-CAT, et représenté par un rectangle mauve) vers la bande de conduction d'un semi-conducteur de type *n* (notée *n*-BC), jusqu'à accumulation sur le catalyseur des quatre lacunes électroniques requises pour oxyder H<sub>2</sub>O en O<sub>2</sub>, selon la réaction  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ .

Devant le défi délicat que constitue la gestion des flux d'électrons, de photons et de protons dans ce type de dispositif, le développement de telles cellules « tandem » n'en est qu'à ses tout premiers pas. En effet, la plupart des assemblages moléculaires décrits jusqu'ici ont été évalués en configuration demi-pile (montage à trois électrodes avec une contre-électrode

de platine), facilitant ainsi l'analyse des forces et faiblesses des photoélectrodes développées. En s'appuyant sur les travaux précurseurs réalisés sur les cellules solaires à colorant de type *n* (*n*-DSSC), des photo-anodes moléculaires fonctionnelles ont tout d'abord été assemblées et reposent en grande majorité sur les propriétés catalytiques de complexes polypyridiniques de ruthénium vis-à-vis de l'oxydation de l'eau. Fortes d'une bonne stabilité et de photocourants pouvant atteindre plusieurs mA cm<sup>-2</sup>, ces photo-anodes sont aujourd'hui suffisamment matures pour une implémentation au sein de dispositifs tandem. En comparaison, les exemples de photocathodes moléculaires fonctionnelles pour la production d'hydrogène restent plus limités et les photocourants atteints n'excèdent pas quelques dizaines de μA cm<sup>-2</sup>.

C'est au sein de l'équipe SolHyCat du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (UMR 5249, Université Grenoble Alpes/CNRS/CEA), qu'ont été élaborés des modèles lacunaires de photocathodes moléculaires de production d'hydrogène (*figure 2*). L'étude indépendante des différentes interfaces composant cette photocathode a permis de caractériser les échanges électroniques y prenant place. En effet, l'efficacité de l'ensemble de la photocathode repose non seulement sur la dynamique de ces transferts d'électrons, mais aussi sur leur synergie. Afin d'éviter les processus déplétifs (tels que la recombinaison de charge entre le photosensibilisateur réduit PS<sup>-</sup> et les lacunes électroniques de la bande de valence du semi-conducteur de type *p*), il est ainsi primordial d'identifier quand, comment et à quelle vitesse ceux-ci peuvent survenir. Pour répondre à ces questions, notre attention s'est tout d'abord portée sur l'étude des transferts électroniques interfaciaux entre le semi-conducteur de type *p* et le photosensibilisateur (*figure 2*, interface A). À cette fin, nous avons donc réalisé le greffage de nouveaux colorants à base de Ru(II) sur un semi-conducteur de type *p* caractéristique, l'oxyde de nickel (NiO). L'étude des propriétés photophysiques et photoélectrochimiques des assemblages obtenus a permis d'affiner notre compréhension de la dynamique des transferts électroniques à l'interface entre le semi-conducteur et le photosensibilisateur. Dans une seconde étape, nous nous sommes

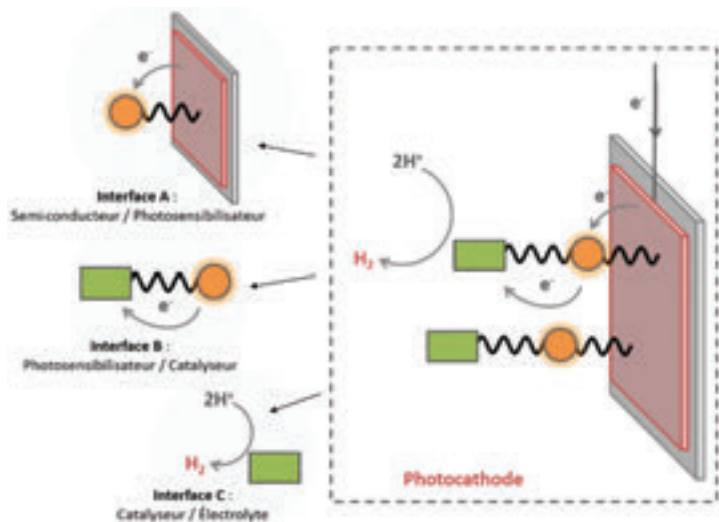


Figure 2 - Schéma de principe d'une photocathode moléculaire pour la production de  $H_2$  et des différentes interfaces de transferts électroniques qui la composent. Les cercles orange représentent des colorants, tandis que les rectangles verts représentent des centres catalytiques de réduction des protons.

penchés sur la compréhension de la séquence de transferts électroniques impliqués dans le cycle catalytique de réduction des protons en dihydrogène (figure 2, interface C). Dans ce cadre, l'utilisation de techniques d'électrochimie a permis de révéler l'existence de plusieurs mécanismes catalytiques, différant par l'ordre dans lequel le catalyseur interagit avec les électrons et les protons. En parallèle, la production d'hydrogène a été évaluée en milieu aqueux, en conditions photocatalytiques ou bien en présence de réducteurs chimiques.

### Interface semi-conducteur/photosensibilisateur

Depuis 1991 et les travaux pionniers de Michael Grätzel sur les cellules solaires à colorant de type  $n$  ( $n$ -DSSC), l'élaboration et l'étude de films conducteurs photosensibilisés associant un semi-conducteur à un photosensibilisateur n'ont cessé de se développer. D'abord limités à des semi-conducteurs de type  $n$ , ils s'articulent aujourd'hui également autour de semi-conducteurs de type  $p$  [5], notamment *via* l'utilisation d'oxyde de nickel (NiO), un matériau transparent dans le domaine du visible,

facile à mettre en œuvre, peu coûteux à préparer, et dont la bande de valence est bien positionnée en énergie pour cette application. Néanmoins, l'existence de nombreux défauts structuraux est à l'origine d'états électroniques « piégés » au sein de la bande interdite de NiO, favorisant des processus de recombinaison nuisibles aux performances du dispositif. Afin d'examiner les transferts d'électrons prenant place à cette interface entre un photosensibilisateur et le semi-conducteur de type  $p$ , la synthèse de nouveaux complexes de Ru(II) présentant des fonctions d'ancrage moléculaire et leur greffage sur des films mésoporeux de NiO a été réalisée (figure 3).

Les photosensibilisateurs synthétisés se différencient les uns des autres par le nombre de fonctions d'ancrage ou par la nature du troisième ligand qu'ils portent (figure 1). Le choix des acides méthylphosphoniques comme fonctions d'ancrage a principalement été dicté par la robustesse de la liaison de type ester inorganique établie lors de la chimisorption de ces colorants sur NiO et nous avons montré qu'augmenter le nombre de ces fonctions de deux à quatre (RuP<sub>4</sub>-bpy vs. RuP<sub>2</sub>-bpy) était bénéfique pour l'efficacité du greffage.

Dans une première étape, l'efficacité du transfert d'électron depuis la bande de valence du semi-conducteur vers le photosensibilisateur excité a été déterminée *via* des mesures photoélectrochimiques conduites en milieu aqueux en présence d'un accepteur irréversible d'électron. Des photocourants stables, dont l'intensité est fortement dépendante de la structure du colorant, ont pu être mesurés. En effet, alors que la photoélectrode NiO|RuP<sub>4</sub>-dppz (figure 3, droite) était capable d'atteindre  $-12,1 \mu A \text{ nmol}_{P_5}^{-1}$  en milieu légèrement acide (pH 4,5), les photoélectrodes NiO|RuP<sub>4</sub>-bpy et NiO|RuP<sub>2</sub>-bpy (figure 3, centre et gauche) étaient limitées à  $-7,9$  et  $-5,6 \mu A \text{ nmol}_{P_5}^{-1}$ , respectivement. Afin de mieux comprendre les mécanismes moléculaires justifiant ces différences significatives, des mesures de spectroscopie d'absorption résolue en temps ont été réalisées en collaboration avec le groupe du Pr. Benjamin Dietzek (Université d'Iéna, Allemagne). Cette technique, qui permet d'accéder aux cinétiques des processus en jeu dans un délai très court (de quelques picosecondes à quelques nanosecondes) après l'irradiation de la photoélectrode par un flash laser, a révélé des informations particulièrement intéressantes. Ainsi, les temps caractéristiques associés à l'injection d'un électron depuis le semi-conducteur

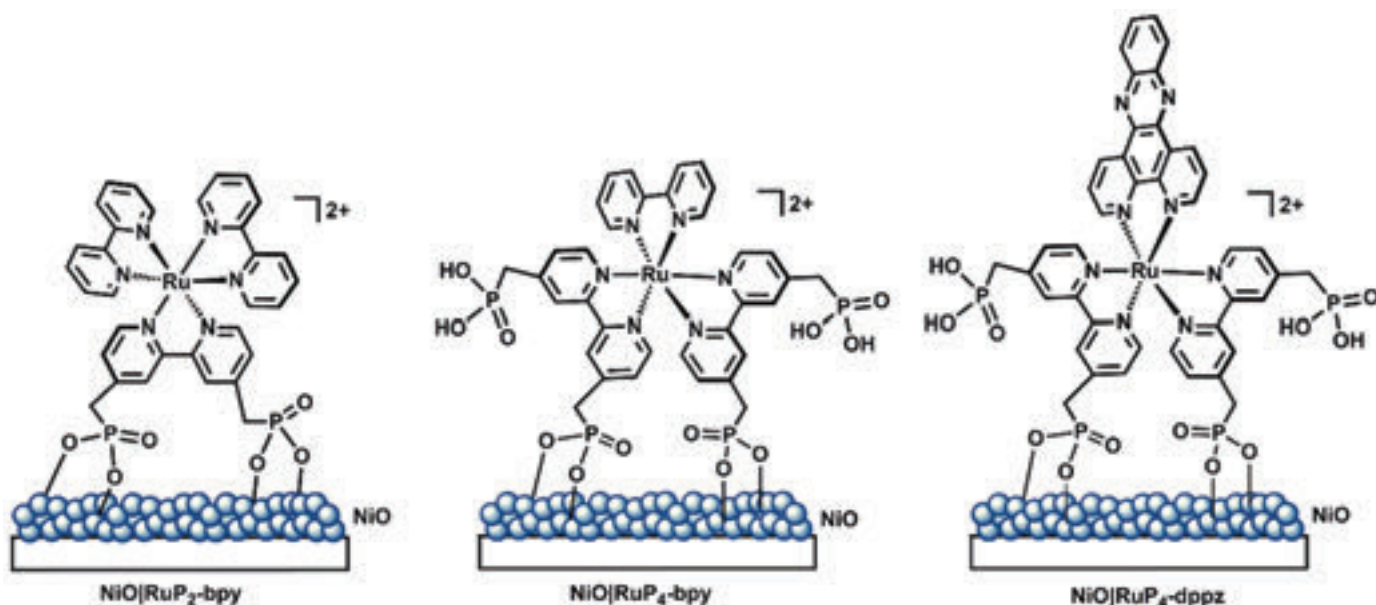


Figure 3 - Structures des photoélectrodes formées par le greffage de complexes polypyridiniques de ruthénium(II) sur oxyde de nickel (NiO).

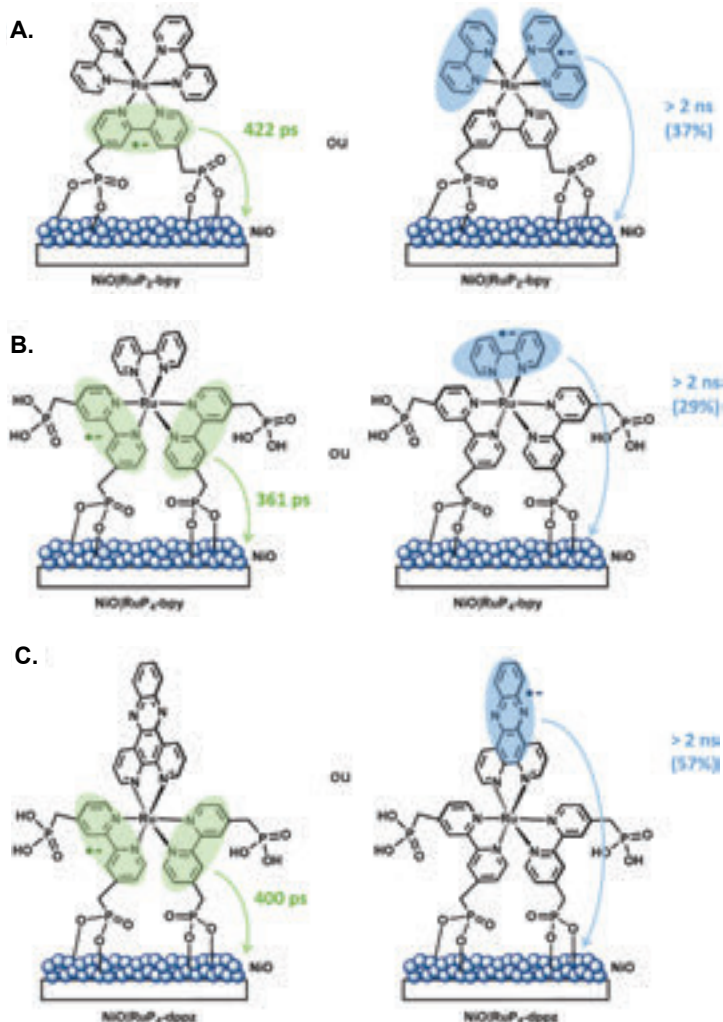


Figure 4 - Modèles photophysiques proposés pour rationaliser les différents processus de recombinaison identifiés pour les photoélectrodes NiO|RuP<sub>2</sub>-bpy (A), NiO|RuP<sub>4</sub>-bpy (B) et NiO|RuP<sub>4</sub>-dppz (C).

vers l'état excité du photosensibilisateur (PS\*) ont pu être déterminés avec précision (5 à 20 picosecondes), indiquant un processus peu affecté par la nature de la sphère de coordination. Au contraire, le devenir du photosensibilisateur réduit (PS<sup>-</sup>), généré par ce premier transfert électronique, dépend fortement de la structure électronique des ligands. En effet, deux principales voies de recombinaison dont les proportions relatives varient d'un complexe de ruthénium à l'autre, ont été proposées, en accord avec les deux localisations possibles de l'électron au niveau de PS<sup>-</sup> (figure 4) : sur un ligand portant les fonctions d'ancrage phosphonate, ou bien sur le ligand ancillaire (bpy ou dppz) (figure 4). Dans le premier cas, une recombinaison assez rapide est observée (350 et 425 ps), en adéquation avec la relative proximité entre le ligand réduit et la surface de NiO. Dans le second cas, l'électron se trouve à une plus grande distance de la surface d'oxyde de nickel, en accord avec une constante de temps caractéristique supérieure à 2 ns, limite temporelle de la technique de spectroscopie résolue en temps utilisée dans cette étude. Cette composante à longue durée de vie représente cependant une part bien plus importante du signal dans le cas de la photoélectrode NiO|RuP<sub>4</sub>-dppz (57 %) qu'elle n'en représente pour les dispositifs NiO|RuP<sub>4</sub>-bpy et NiO|RuP<sub>2</sub>-bpy (29 et 37 %, respectivement). Ces résultats sont à mettre en regard avec la capacité du ligand dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phénazine (dppz) à stabiliser préférentiellement l'électron excédentaire sur le

motif phénazine (figure 4), au contraire de ce qui est observé pour les photoélectrodes utilisant de simples ligands bipyridines (NiO|RuP<sub>4</sub>-bpy et NiO|RuP<sub>2</sub>-bpy).

Ces processus de recombinaison constituent le principal frein limitant l'efficacité des photocathodes de production d'hydrogène [6]. Les recherches s'orientent aujourd'hui vers une optimisation rationnelle de ces dispositifs, via l'élaboration de nouveaux colorants pour lesquels la densité de charge de l'état réduit photogénéré sera localisée à la plus grande distance possible de la surface du semi-conducteur, ainsi que leur couplage avec des catalyseurs de réduction des protons à proximité de ce site de « stockage » transitoire de l'électron.

### Interface catalyseur de réduction/protons

Ces dernières décennies ont vu le développement de nombreux catalyseurs de réduction de protons, basés sur des métaux de transition abondants (principalement le cobalt et le nickel) et aux propriétés catalytiques très prometteuses. Cependant, l'intégration de ces composés au sein de photocathodes de production d'hydrogène ne constitue pas une garantie de l'efficacité du dispositif. En effet, pour limiter les processus de recombinaison, il faut également que les cinétiques propres au processus catalytique soient en bon accord avec celles de la conversion de l'énergie lumineuse en électron (*vide supra*). Le contrôle de telles vitesses de catalyse requiert une connaissance précise du mécanisme catalytique mis en œuvre au cours de la réduction des protons, ce qui n'est pas le cas pour bon nombre des catalyseurs de réduction des protons développés à ce jour. Afin de mieux comprendre la séquence des transferts électroniques prenant place à l'interface entre le catalyseur de production d'hydrogène et les protons eux-mêmes, la synthèse d'une nouvelle famille de composés associant un centre métallique cobalt(II) à un ligand polypyridinique a été entreprise (figure 5). Ce choix repose sur la capacité éprouvée de ce type de sphère de coordination à stabiliser les bas degrés d'oxydation du centre métallique générés au cours du processus catalytique [7]. Par ailleurs, le ligand retenu offre deux sites basiques pouvant potentiellement jouer le rôle de relai de protons lors du cycle catalytique (figure 5).

L'étude détaillée des propriétés électrocatalytiques de réduction des protons de plusieurs complexes issus de cette famille de composés a été réalisée en milieu organique, combinant des expériences de voltampérométrie cyclique et d'électrolyse à potentiel contrôlé, réalisées en absence puis en présence de leur substrat potentiel, des protons. L'une des particularités de ce substrat réside dans la possibilité d'en varier les propriétés thermodynamiques, à travers la valeur du pK<sub>a</sub> de la source de protons utilisée. En présence d'acide

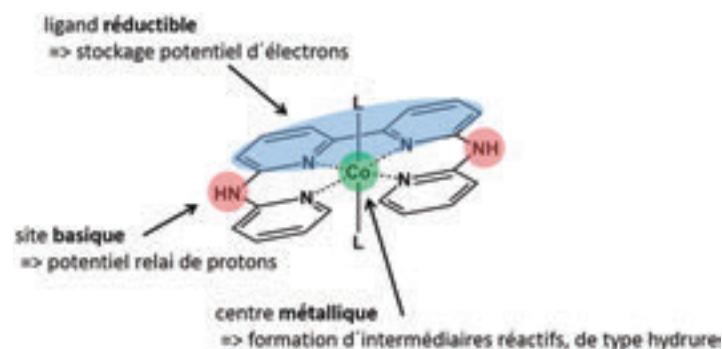


Figure 5 - Structure générale de la famille de composés polypyridiniques retenus pour cette étude.

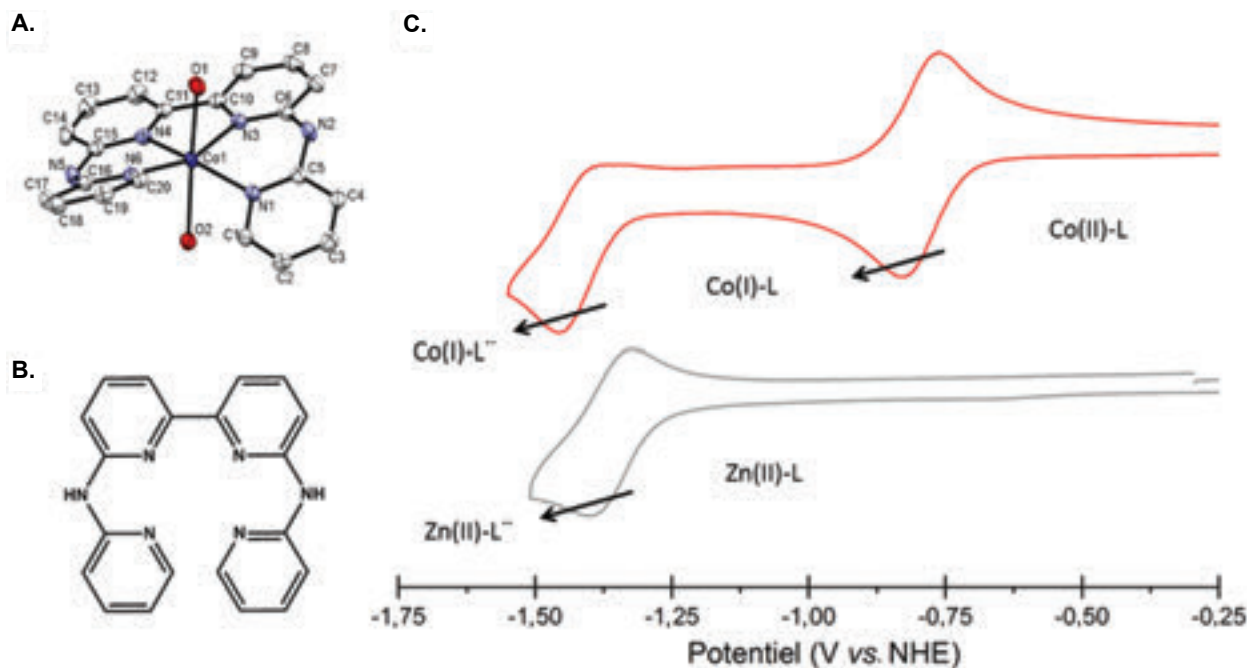


Figure 6 - A) Structure cristallographique du complexe  $[\text{Co}(\text{bapbpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (blanc : carbone ; bleu clair : azote ; rouge : oxygène ; bleu sombre : cobalt). Contre-ions, atomes d'hydrogène et molécules de solvant ont été omis par souci de clarté. B) Représentation du ligand bapbpy. C) Voltampérogrammes cycliques des complexes  $[\text{Co}(\text{bapbpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (rouge) et  $[\text{Zn}(\text{bapbpy})\text{Cl}]^+$  (gris) en solution (1 mM) dans DMF (0,1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> comme électrolyte support), sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : 50 mV s<sup>-1</sup>. Électrode de travail : carbone vitreux. Les potentiels ont été mesurés par rapport au couple Fc<sup>+</sup>/Fc, introduit en référence interne, puis convertis dans la référence NHE ( $E^0(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = +0,53$  V vs. NHE).

de force croissante dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF), des comportements catalytiques différents ont été observés, nous permettant de mettre clairement en évidence la possibilité, pour un même catalyseur, de suivre différents chemins réactionnels lors de la catalyse de réduction des protons. En particulier, nous avons identifié des étapes de transferts couplés protons/électrons (plus généralement décrits sous leur dénomination anglo-saxonne de « proton-coupled electron transfer », PCET), au cours desquels la protonation du catalyseur est facilitée par une étape de réduction à l'électrode. Le nombre et la nature de ces processus couplés peuvent ainsi être modulés par la force de l'acide utilisé. Le mécanisme suivi par un catalyseur ne constitue donc pas une propriété intrinsèque de ce dernier et peut être significativement modifié selon les conditions expérimentales retenues. Cette étude mécanistique a permis d'apporter un éclairage nouveau sur la diversité des intermédiaires réactionnels impliqués au cours du processus catalytique et ouvre des perspectives intéressantes pour le développement de dispositifs photoélectrocatalytiques performants. En effet, la connaissance des séquences de transferts d'électron impliqués dans le processus catalytique nous offre l'opportunité de sélectionner celle qui se montrera la plus en adéquation avec le processus de conversion de l'énergie lumineuse en potentiel électrochimique.

En parallèle, la réactivité du complexe  $[\text{Co}(\text{bapbpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (figure 6A) a été évaluée en milieu purement aqueux, l'eau constituant alors la seule source de protons disponibles. Dans un premier temps, le comportement électrochimique du complexe a été déterminé par voltampérométrie cyclique, permettant ainsi d'identifier deux processus cathodiques (figure 6C, courbe rouge). Le premier, réversible et se développant à -0,80 V vs. NHE, a été attribué au couple Co(II)/Co(I). Un second évènement redox, irréversible cette fois-ci, est observé à des potentiels plus négatifs. Par comparaison avec le voltampérogramme du complexe  $[\text{Zn}(\text{bapbpy})\text{Cl}]^+$ , dont le centre métallique est électrochimiquement silencieux (figure 6C,

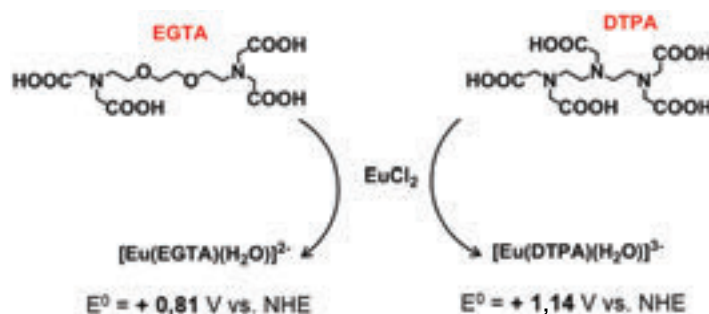


Figure 7 - Structure des ligands EGTA (pour « ethylene glycol-bis(2-aminoethylether)-*N,N,N',N''*-tetraacetic acid » en nomenclature anglo-saxonne) et DTPA (pour « diethylenetriamine-*N,N,N',N'',N'''*-pentaacetic acid »), permettant la préparation *in situ* des réducteurs chimiques utilisés dans cette étude.

courbe grise), on peut attribuer cette seconde vague à une réduction centrée sur le ligand polypyridinique (figure 6B).

Forts de ces informations, nous nous sommes attachés à déterminer les propriétés catalytiques du complexe  $[\text{Co}(\text{bapbpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  pour la réduction des protons de l'eau. Pour y parvenir, les équivalents réducteurs nécessaires à la production d'hydrogène ont été fournis par des réducteurs chimiques (sels d'euporium(II), typiquement) dont on connaît le potentiel redox (figure 7) en solution. Ainsi, le recours à un excès de Eu<sup>II</sup>-DTPA (+1,14 V vs. NHE) en combinaison avec le complexe  $[\text{Co}(\text{bapbpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  dans un tampon aqueux à pH 7 a permis de générer de l'hydrogène là où un réducteur plus faible, Eu<sup>II</sup>-EGTA (+0,81 V vs. NHE), est inefficace. Ces expériences, associées à des mesures de voltampérométrie linéaire réalisées dans les mêmes conditions, nous ont permis de déterminer une surtension minimale de 650 mV, requise par le catalyseur pour fonctionner efficacement.

Comme décrit précédemment, différents mécanismes catalytiques peuvent être invoqués pour expliquer la production d'hydrogène observée dans ces conditions, certains impliquant notamment la participation du ligand réductible. Cependant, une réduction centrée sur le ligand peut être



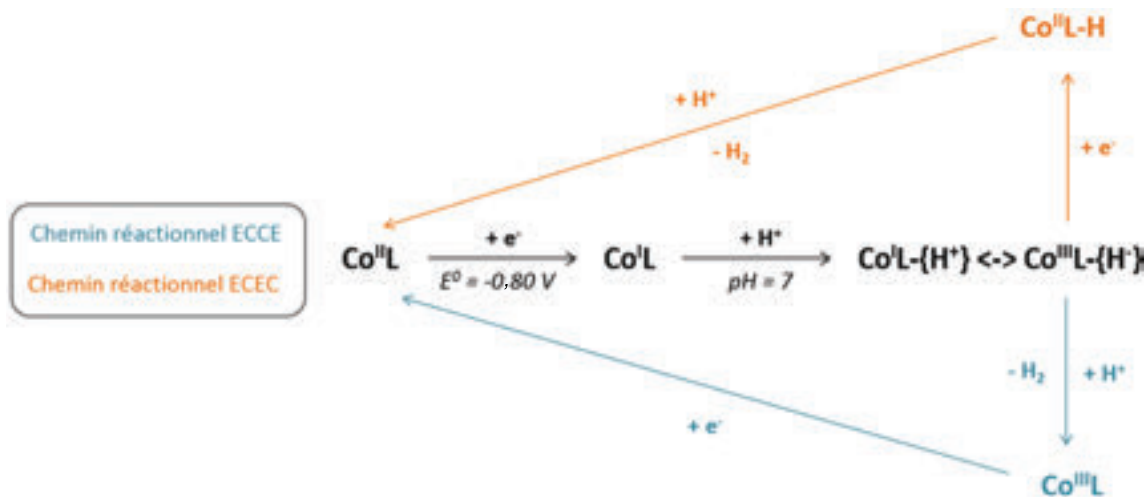


Figure 8 - Chemins réactionnels potentiels suivis par le catalyseur  $[\text{Co}(\text{bapbpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  lors de la réduction des protons de l'eau en tampon Tris-HCl (pH 7). Par souci de simplicité, le ligand bapbpy est noté L.

exclue,  $\text{Eu}^{\text{II}}$ -DTPA n'étant pas un réducteur suffisamment puissant pour la permettre. Ainsi, une première étape de protonation (réaction chimique, notée C) se produit immédiatement après la réduction du catalyseur à l'état  $\text{Co}(\text{I})$  (transfert d'électron, noté E). Cette protonation s'accompagne d'une réorganisation électronique au sein du complexe, conduisant à la formation d'un intermédiaire de type hydrure de cobalt(III),  $\text{Co}(\text{III})\text{L}\text{-}\text{H}$ . À ce stade, deux voies alternatives peuvent être considérées : une seconde étape de protonation (C) permettant la production d'hydrogène avant qu'une réduction finale ne régénère le complexe de  $\text{Co}(\text{II})$  initial (figure 8, voie ECCE en bleu), ou un second transfert d'électron (E) conduisant à la formation d'un hydrure de cobalt(II),  $\text{Co}(\text{II})\text{L}\text{-}\text{H}$ , hautement réactif vis-à-vis d'une protonation (figure 8, voie ECEC en orange).

La protonation de l'hydrure de cobalt(III), impliquée dans la première séquence proposée (figure 8, voie ECCE), requiert généralement un environnement fortement acide. Ce chemin catalytique apparaît donc peu susceptible d'être emprunté par le système catalytique dans les conditions de pH neutre retenues pour cette étude. La séquence de type ECEC (figure 8) constitue ainsi comme la voie catalytique la plus probable dans ces conditions. L'ensemble de ces résultats met en évidence la possibilité d'utiliser un catalyseur reposant sur un métal non noble en milieu purement aqueux et à un pH neutre (limitant notamment les problèmes de corrosion) pour parvenir à la production d'hydrogène [8]. La connaissance du mécanisme catalytique suivi par ce catalyseur dans des conditions pertinentes pour son intégration au sein de dispositifs photo-électrochimiques est capitale pour s'assurer de leurs futures bonnes performances.

### Au cœur : le stockage transitoire de l'énergie

Ces études illustrent la diversité des approches développées au sein de l'équipe SolHyCat pour répondre aux défis scientifiques que posent la transition énergétique. Parmi ceux-ci, la question du stockage transitoire de l'énergie issue des technologies dites « renouvelables » est centrale. Les photo-électrodes moléculaires pour la photodissociation de l'eau en hydrogène et en oxygène constituent l'une des nombreuses solutions potentielles aujourd'hui à l'étude. La compréhension des transferts d'électrons y prenant place est un élément-clé du développement de dispositifs efficaces.

L'étude minutieuse de la dynamique des transferts électrochimiques interfaciaux et la résolution de mécanismes catalytiques tels que présentés ici apportent ainsi un éclairage important sur ces processus complexes.

L'auteur remercie le LabEx Arcane (ANR-11-LABX-0003-01) pour son soutien via son axe de recherches en chimie bio-inspirée, le programme européen COST CM1202 « *Perspect-H<sub>2</sub>O* », ainsi que tous les collaborateurs impliqués dans ces projets, en particulier Vincent Artero (directeur de thèse) et Murielle Chavarot-Kerlidou (co-encadrante de thèse).

- [1] Grimaud A., Tarascon J.-M., Les batteries : évolution et vision, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 24.
- [2] Elgrishi N., Artero V., Fontecave M., Activation du dioxyde de carbone : enzymes, catalyseurs bioinspirés et photosynthèse artificielle, *L'Act. Chim.*, **2013**, 371-372, p. 95.
- [3] Kaeffer N., Queyriaux N., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Les carburants solaires : photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 63.
- [4] Queyriaux N., Lefebvre J.-F., Artero V., Chavarot-Kerlidou M., L'hydrogène : de la catalyse bio-inspirée à la construction de (photo-)électrodes moléculaires, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 51.
- [5] Pellegri Y., Odobel F., Les cellules photovoltaïques hybrides à colorant de type p : stratégies pour augmenter la tension de circuit ouvert, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 61.
- [6] Queyriaux N., Wahyuno R.A., Fize J., Gablin C., Wachtler M., Martinez E., Léonard D., Dietzek B., Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Aqueous photocurrent measurements correlated to ultrafast electron transfer dynamics at ruthenium tris diimine sensitized NiO photocathodes, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, p. 5891.
- [7] Queyriaux N., Jane R.T., Massin J., Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Recent developments in hydrogen evolving molecular cobalt(II)-polypyridyl catalysts, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 304-305, p. 3.
- [8] Queyriaux N., Giannoudis E., Windle C.D., Roy S., Pécaut J., Coutsolelos A.G., Artero V., Chavarot-Kerlidou M., A noble metal-free photocatalytic system based on a novel cobalt tetrapyrrolyl catalyst for hydrogen production in fully aqueous medium, *Sustainable Energy & Fuels*, **2018**, 2, p. 553 (doi: 10.1039/C7SE00428A).

### Nicolas QUEYRIAUX,

vient de terminer son postdoctorat au Département de Chimie de l'Université d'Uppsala (Suède) au sein du groupe de Chimie Physique et débutera un nouveau projet postdoctoral au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse en décembre 2018.

**Il a reçu le prix de thèse « Recherche » 2017 de l'interdivision Énergie de la Société Chimique de France.**



\*nicolas.queyriaux@lcc-toulouse.fr

# Collection Chimie et ...



## Quel devenir pour les déchets plastiques ?

**Résumé** Les matières plastiques connaissent depuis les années 1950 une progression remarquable en termes de production et d'utilisations. Si elles possèdent des propriétés très intéressantes et recherchées, il y a cependant un vrai questionnement sur le traitement de leurs déchets. Ceci a conduit à un changement dans leur utilisation et la gestion de leur fin de vie. Les industriels de la chaîne de valeur du recyclage des plastiques investissent pour intensifier la valorisation. La France, qui n'était pas dans le peloton de tête du recyclage des déchets plastiques, rattrape son retard d'autant que le gouvernement a fixé un objectif ambitieux de 100 % de valorisation pour 2025. Divers procédés sont mis en œuvre par des sociétés spécialisées dans le recyclage et la régénération. Les défis posés sont d'ordres technique, économique et réglementaire.

**Mots-clés** **Matières plastiques, production, applications, additifs, recyclage, valorisation.**

**Abstract** **What future for plastic wastes?**

Since the 50s there has been an impressive increase of the production and applications of plastic materials. If their properties are very interesting and sought, the treatment of their wastes raised an important question. This led to a change in their use and management of end of life. Industrial value chain of plastics recycling invests to enhance the valorization. France was not in the leading group for recycling the plastic wastes but is now catching up as the Government fixed an ambitious target to achieve 100% valorization by 2025. Several processes are developed in specialized companies. Answering a lot of technical, economical, regulatory challenges is needed.

**Keywords** **Plastics, production, uses, additives, recycling, valorization.**

### État des lieux : chiffres clés, techniques, secteurs et objectifs

En 2015, 8 300 millions de tonnes (Mt) de matières plastiques ont été mondialement produites depuis 1950, ce qui représente 7 800 Mt de résines, auxquelles il faut adjoindre 500 Mt d'additifs. Sur ces 8 300 millions de tonnes, on estime que 30 % sont encore utilisés (2 500 Mt) et que 5 800 Mt issues de plastiques vierges sont maintenant devenues des déchets [1-2] (dont 700 Mt de fibres polyamides et polyacryliques [3]). Les techniques de valorisation (recyclage et incinération) n'ayant été mises en œuvre que récemment, seuls 9 % ont été recyclés – ce qui représente environ 500 Mt de déchets plastiques déjà recyclés – et 13 % incinérés, alors que 78 % ont été enfouis, soit environ 4 900 Mt représentant 60 % de la production globale mondiale ! Un objectif de 100 % de valorisation des déchets plastiques (incluant recyclage et traitement thermique) exige donc un changement profond des mentalités.

On observe toujours une progression de la demande et de la production, celle-ci ayant atteint mondialement 407 Mt en 2015 (382 Mt de résines et 25 Mt d'additifs) [1], dont près de 300 Mt pour les thermoplastiques, principalement concernés par le recyclage [4]. À titre indicatif, la production mondiale de résines n'était que de 46 Mt en 1975 [2-3], ce qui montre leur progression importante.

Les matériaux polymères ont désormais des applications multiples, non seulement dans les thermoplastiques (pour l'emballage, les transports, le bâtiment et les équipements divers), mais aussi pour les fibres synthétiques, les mousses, les revêtements, les adhésifs... Les propriétés, notamment mécaniques, des polymères étant sans cesse améliorées, ils sont aujourd'hui utilisés pour remplacer des pièces métalliques dans l'automobile ou l'aéronautique, permettant ainsi des gains de poids et donc des économies d'énergie et d'émissions de gaz à effet de serre (GES). Ces matériaux ont aussi



© Can Stock Photo/XXL Photo.

conquis d'autres secteurs aux exigences très strictes comme celui des applications médicales (prothèses).

Le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) sont les plastiques les plus utilisés dans le monde (57 %) [2, 5-6] ; ces polymères ne sont pas biodégradables compte tenu de leur nature chimique, tout comme beaucoup d'autres plastiques classiques (PET, PS, PVC\*...). En revanche, les matériaux plastiques se dégradent sous l'effet des rayons lumineux et de l'oxydation à l'air, provoquant une fragmentation en particules microscopiques qui impactent, s'ils sont laissés à l'abandon, l'environnement terrestre mais aussi aquatique. On parle alors de macro-, puis de microplastiques. Outre l'absorption de macroplastiques par des animaux marins tels que les tortues, avec la mortalité souvent décrite qui en résulte, les microplastiques (tailles inférieures à 5 mm) peuvent perturber le système circulatoire des mollusques [7-9]. Ces microparticules peuvent également devenir les vecteurs d'autres pollutions [10]. En effet, les polluants peuvent s'adsorber sur les microparticules ; ceux-ci vont ensuite être relargués dans l'organisme lors de l'ingestion par une espèce, quelle qu'elle

soit : vers de terre, poissons, crustacés, voire mammifères marins. Cette pollution va ensuite s'accumuler dans la chaîne trophique.

Ainsi, le polyéthylène totalise 36 % de la production mondiale, suivi du polypropylène (21 %) et du polychlorure de vinyle (PVC) (12 %), tandis que le polyéthylène téréphtalate (PET), les résines polyuréthanes (PUR) et le polystyrène (PS) représentent moins de 10 % chacun [1-2, 5-6]. Les autres polyesters, les polyamides et les acryliques complètent le panorama. Il faut aussi noter que les matières plastiques contiennent en moyenne 7 % d'additifs divers, dont la présence peut compliquer le recyclage.

La répartition de la production de résines polymères (hors fibres qui concernent exclusivement les textiles) dans les principales régions industrielles du monde est la suivante [2, 5-6] :

- 45 % pour l'emballage (principalement PE, PET, PP et PS) ;
- 19 % pour le bâtiment (PVC, PE, PUR, PS...);
- 7 % pour le transport (PP, PUR, divers) ;
- 4 % pour les équipements électriques (ABS\*, HIPS\* et PP...);
- 25 % dans des secteurs divers (équipements sportifs, matériels de bricolage, de jardin, ameublement...).

En France, la demande en thermoplastiques est de 4,9 Mt/an, soit 10 % de la demande européenne. Le secteur de l'emballage est aussi le plus important (45 %), principalement concerné par les PE, PP, PET, suivi par le bâtiment (18 %) et l'automobile (9 %) [4], la progression actuelle de ces deux derniers secteurs accompagnant la reprise économique. Dans le bâtiment, le polymère le plus utilisé est le PVC, alors que dans l'automobile, c'est le polypropylène qui domine. Enfin, dans le domaine des équipements électriques et électroniques, plusieurs résines sont importantes comme l'ABS, le HIPS (aussi appelé PS choc) et le PP.

La durée de vie des produits est l'un des facteurs importants concernant le recyclage. Dans l'emballage, la durée de vie moyenne est de l'ordre de quelques mois, alors qu'elle est d'environ trente ans pour le bâtiment, de dix-sept ans dans

l'automobile, et qu'elle peut varier de un à quinze ans dans les équipements électriques et électroniques [6, 11-14]. Cela se traduit clairement dans la répartition des déchets plastiques où 60 % sont issus de l'emballage et 8 % sont des déchets électriques et électroniques. Viennent ensuite les secteurs de l'automobile, les plastiques agricoles et les plastiques du BTP (chacun 5 %). Il faut aussi ajouter 18 % qui représentent tous les autres secteurs (jouets, articles de sport, mobilier...).

Ainsi, si 407 Mt de plastiques ont été mondialement produites en 2015, il est estimé qu'en contrepartie 302 Mt de déchets ont été générées, laissant donc 105 Mt supplémentaires en cours d'utilisation [15]. Il faut noter que les fibres synthétiques en fin de vie, qui ont représenté 700 Mt depuis 1950, ne sont pas recyclées mais incinérées et mises en décharge.

En Europe, pour un tonnage de déchets plastiques de 26 Mt/an (chiffre 2014), le taux de valorisation est de 69 %, à savoir 29,5 % de recyclage et 39,5 % de valorisation énergétique. La France, avec 3,3 Mt de déchets plastiques, en est à 63,5 % de valorisation (22 % de recyclage et 41,5 % d'incinération). Le gouvernement français a annoncé un objectif de « 100 % des plastiques recyclés à l'horizon 2025 ». Cet objectif est extrêmement ambitieux et peu réaliste. Avec 36,5 % de déchets plastiques encore mis en décharge, la progression attendue reste importante, comparativement à l'Allemagne, les Pays-Bas mais aussi la Suisse qui sont proches de 100 % de valorisation, ayant interdit la mise en décharge de ces matériaux. Un objectif qui semble plus réaliste serait « 100 % des plastiques valorisés à l'horizon 2025 », ce qui sous-entend un mix entre le recyclage et la valorisation énergétique par traitement thermique au détriment de l'enfouissement, ainsi qu'une amélioration des filières de collecte.

Afin d'aider au recyclage, le Syndicat national des Régénérateurs de matières Plastiques (SRP) peut maintenant décerner des certificats d'économie carbone aux transformateurs utilisant des plastiques recyclés pour valoriser l'engagement dans une économie plus circulaire et plus économe en ressources.

## Lexique

*Les polymères cités dans l'article et les termes suivis d'un astérisque\* sont définis ci-dessous.*

**ABS** : copolymère acrylique/butadiène/styrène.

**BHA** : hydroxyanisole butyle.

**DBP** : phtalate de dibutyle.

**DEHP** : phtalate de bis(2-éthylhexyle).

**DINCH** : cyclohexanoate de diisononyle.

**DINP** : phtalate de diisononyle.

**HIPS** : polystyrène choc.

**MAM** : méthacrylate de méthyle.

**ORPLAST** : Objectif Recyclage PLASTiques (ADEME).

**PE** : polyéthylène, haute densité (**HD**), basse densité (**BD**) et linéaire basse densité (**BDL**).

**PET** : polyéthylène téréphtalate.

**PMMA** : polyméthacrylate de méthyle.

**PP** : polypropylène.

**PS** : polystyrène.

**PUR** : résines polyuréthanes.

**PVC** : polychlorure de vinyle.

**REACH** : Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of CHemicals (enRegistrement, Evaluation et Autorisation des produits CHimiques).

**TGAP** : Taxe Générale sur les Activités Polluantes.

## La valorisation des déchets plastiques

La valorisation des déchets plastiques peut passer par différentes techniques comme le recyclage mécanique, le recyclage chimique ou la valorisation énergétique [16].

Lorsque le recyclage se fait pour une application identique à l'application initiale, on parle alors de recyclage en boucle fermée. C'est par exemple le cas des bouteilles plastiques en PET ou des pare-chocs de voitures [16]. Mais souvent ce recyclage en boucle fermée n'est pas possible et les plastiques recyclés vont alors trouver des applications dans d'autres domaines. Ainsi, les bouteilles de détergents en PEHD\* vont devenir des tuyaux pour le bâtiment. Le recyclage est alors dit en boucle ouverte. Souvent, ces plastiques recyclés sont utilisés dans des applications de valeur ajoutée plus faible qu'à l'origine. En effet, les polymères initiaux auront été souillés et vieillissent durant leur première vie et même si les étapes de recyclage vont permettre de séparer les différents plastiques et de les nettoyer, il peut rester certains contaminants qui limitent les propriétés du plastique, donc sa valeur d'usage initiale [16-17], à moins de mettre en œuvre des technologies plus coûteuses telles que le recyclage chimique.

Actuellement, quelques débouchés originaux sont proposés, comme l'utilisation en Inde de déchets plastiques dans l'asphalte pour la construction de routes [18]. Mais cette



application a une durée de vie limitée et peut générer des nuisances.

Les plastiques sont des matériaux organiques – donc composés majoritairement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène – dont le pouvoir calorifique est important. Le traitement thermique n'a de sens que si on récupère l'énergie au lieu de réaliser ce traitement en brûlant un autre combustible [19-20]. En termes d'impact environnemental, ce combustible de substitution aura déjà eu une première vie et aura donc déjà été utile. Cependant, il est important de noter que sa dégradation thermique doit se faire dans des conditions strictes. En effet, la combustion non contrôlée des déchets peut dégager des produits toxiques (halogènes, dioxines, gaz acides [17, 21]) et il convient d'opérer dans des équipements adaptés tels que, par exemple, des fours de cimenteries équipés de technologies spécifiques de traitement des fumées ou des incinérateurs de dernière génération.

Dans certains cas, le polymère peut régénérer son précurseur monomère par un processus thermique de dépolymérisation. C'est par exemple le cas du polystyrène et du polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Ce dernier est un polymère industriel de spécialité (donc à haute valeur ajoutée) dont la production mondiale est de 1,4 Mt/an (320 kt/an en Europe). Ses marchés applicatifs concernent le bâtiment (30 %), les enseignes lumineuses (22 %), l'automobile (20 %), l'électronique, l'aéronautique et divers autres secteurs (28 %). Ainsi, les feux arrière des voitures sont en PMMA. Un champ d'application s'ouvre pour le monomère MAM\* recyclé, mais la difficulté du procédé de récupération est liée à la présence de contaminants (pigments, colorants, fibres composites...).

Quelle que soit la voie de valorisation choisie, des exigences réglementaires et techniques sont nécessaires pour s'assurer de la conformité et de l'innocuité des matériaux, tant pour la santé humaine (par exemple les jouets pour les enfants ou l'agrément alimentaire non respecté pour certains emballages) que pour l'environnement [22-23].

Il y a en France quelque soixante-dix sociétés traitant du recyclage des plastiques. De capacités diverses (de mille à cent mille tonnes par an), elles sont situées un peu partout dans le pays. D'une façon générale, les principaux polymères recyclés

sont le PE, le PP, le PS, le PVC... Les techniques utilisées passent par des étapes de collecte, tri, lavage et broyage, suivies de formulation et granulation en extrudeuse. Le groupe Paprec est – avec Veolia – le leader du recyclage ; nous décrivons à titre d'exemple dans l'encadré p. 36 les technologies de valorisation que cette entreprise met en œuvre dans le domaine des emballages.

### Les freins au recyclage : prix du pétrole, fin des exportations, additifs et emballages complexes

Les prix des principaux plastiques vierges sont très dépendants du cours du pétrole. D'une façon générale, les prix des plastiques recyclés sont déterminés par la concurrence des résines vierges et doivent présenter une décote pour être économiquement acceptables par les donneurs d'ordres et les fabricants de produits plastiques ; ils sont donc indirectement dépendants des prix pétroliers.

Le recyclage est une activité qui coûte cher et les coûts de collecte, de préparation de tri et de main d'œuvre sont souvent supérieurs aux revenus générés par les ventes. L'aspect de l'agrément au contact alimentaire est aussi à prendre en compte pour le recyclage dans l'emballage.

Une partie des déchets plastiques mondiaux était, jusqu'à il y a peu, exportée hors de l'Union européenne vers l'Asie et notamment la Chine (près de 8 Mt en 2013). Les coûts plus bas de main d'œuvre expliquent en partie cela, malgré un long transport maritime. Cependant, depuis le début 2018, la Chine a décidé de stopper ces importations, ce qui rebat les cartes. Aujourd'hui, certains pays et recycleurs européens qui étaient très dépendants de l'export doivent entièrement revoir leur stratégie et des investissements vont être nécessaires pour recycler ou valoriser les déchets plastiques qui ne peuvent plus être exportés.

Les matières plastiques contiennent en moyenne 7 % d'additifs divers, qui font partie d'un large panel d'additifs [24-25] :

- des additifs dits « fonctionnels », par exemple des stabilisants, notamment anti-UV tels que les HALS (« hindered amines light stabilizers », piègeurs de radicaux) [26], des plastifiants (spécialement dans le PVC) [27], des retardateurs de flamme (auparavant surtout halogénés ou organophosphorés mais dont la dangerosité nécessite d'envisager la substitution), des antioxydants (le BHA, hydroxyanisole butyle, aussi largement utilisé comme conservateur alimentaire, et la famille des Irganox®, par exemple dans les cas du PP et du PEBD) [28], des agents antistatiques, des biocides... ;
- des colorants ou des pigments ;
- des charges (talc, carbonates de calcium...)
- des renforts, par exemple dans les matériaux composites (fibres de verre et/ou de carbone).

Ces additifs peuvent donner lieu à des phénomènes de migration [26, 29], notamment par diffusion vers la surface du polymère, qui conduisent parfois à leur interdiction. C'est ainsi le cas de phtalates largement utilisés comme plastifiants du PVC. Certains, tels que le DBP\* et le DEHP\*, sont fortement mis en question et des directives européennes ont réglementé leur usage (directives 2005/84/EC et 2007/19/EC). Les producteurs de PVC les substituent par le DINP\*, qui est un phtalate assez proche, et plus favorablement par le DINCH\*, dont la structure cycloaliphatique ne pose pas de problème [30]. Des adipates sont également utilisés.

D'une façon générale, la toxicité éventuelle des additifs peut être problématique dans les opérations de recyclage.

## Paprec, un leader du recyclage

Le meilleur déchet est celui qu'on ne produit pas, mais viser zéro déchet semble bien utopique. C'est ainsi que de grandes entreprises du recyclage comme Paprec ont investi des millions d'euros pour remettre sur le marché des matériaux recyclés en leur donnant une seconde chance.

Dans le domaine de l'emballage, Paprec sera en mesure de valoriser 700 kt de déchets par an (figure 1). Si l'on considère la production moyenne annuelle par habitant en France de déchets recyclables collectés, estimée à 47 kg par l'ADEME dans son dernier rapport en 2017, cela représente le traitement des déchets de quinze millions d'habitants. Malgré cela, du fait d'erreurs de tri ou d'emballages non recyclables, 25 % de ce qui est collecté et trié terminent encore dans un incinérateur ou dans un centre d'enfouissement. Dans les 75 % effectivement valorisés, on trouve tout ce que la société consomme : bouteilles, flacons, pots et barquettes, fibreux (PET, PEHD\*, PEBD\*, PP, PS, aluminium, fer, carton, papier).

Les techniques de tri sont de plus en plus complexes, automatisées et coûtent cher. Parmi les technologies développées, on peut citer le tri optique, mais aussi les séparateurs balistiques (figure 2a) qui permettent de séparer par gravité les bouteilles plastiques et les papiers/cartons, et « l'overband » (figure 2b), une machine équipée d'un aimant pour capter les métaux ferreux. « Le courant de Foucault » (figure 2c) est utilisé dans des machines générant un courant de répulsion pour valoriser l'aluminium. Toutes ces techniques (compter plus de 20 à 25 M€ d'investissements pour un centre de tri de 60 kt/an) permettent d'extraire les produits majoritaires simples, les monomatériaux. Certains représentent des volumes importants largement traités (bouteilles en PET pour l'eau, bouteilles en PEHD), mais d'autres monomatériaux dont les volumes prévisionnels sont en phase de croissance ne trouvent pas encore d'exutoire stable. C'est par exemple ce qui s'est passé avec le PET opaque en 2016-2017. Ce nouveau plastique, à base de PET opacifié à l'aide de dioxyde de titane notamment, a fortement progressé dans le marché de l'emballage. À moins de 10 % dans le PET coloré, il n'y avait pas d'impact majeur pour le recyclage, mais au-delà, il devenait impossible de repréparer des fibres polyester à partir de ce flux de plastiques recyclés. Pour pouvoir conserver leurs débouchés, les régénérateurs de PET coloré ont éliminé ce PET opaque par une étape de tri supplémentaire, ce qui a déstabilisé un peu plus l'équilibre économique déjà fragile de la filière.

Un cas similaire s'est produit avec le développement des films biodégradables qui a déstabilisé la filière du recyclage des films PEBD.

Des partenariats avec des industriels du secteur de l'emballage devront permettre de trouver des solutions économiquement viables pour les matériaux composant ces flux de plastiques en mélange. Les éco-organisations poussent notamment à développer le tri pour que de nouvelles filières se mettent en place.

L'industrie doit s'organiser pour créer des boucles vertueuses et cadrant avec le principe de circularité. C'est ainsi que, par exemple, le recyclage des dalles de sol en PVC complexe a été rendu possible avec la création d'une solution technique de déstructuration et valorisation au travers d'une joint-venture Paprec/Gerflor début 2017.

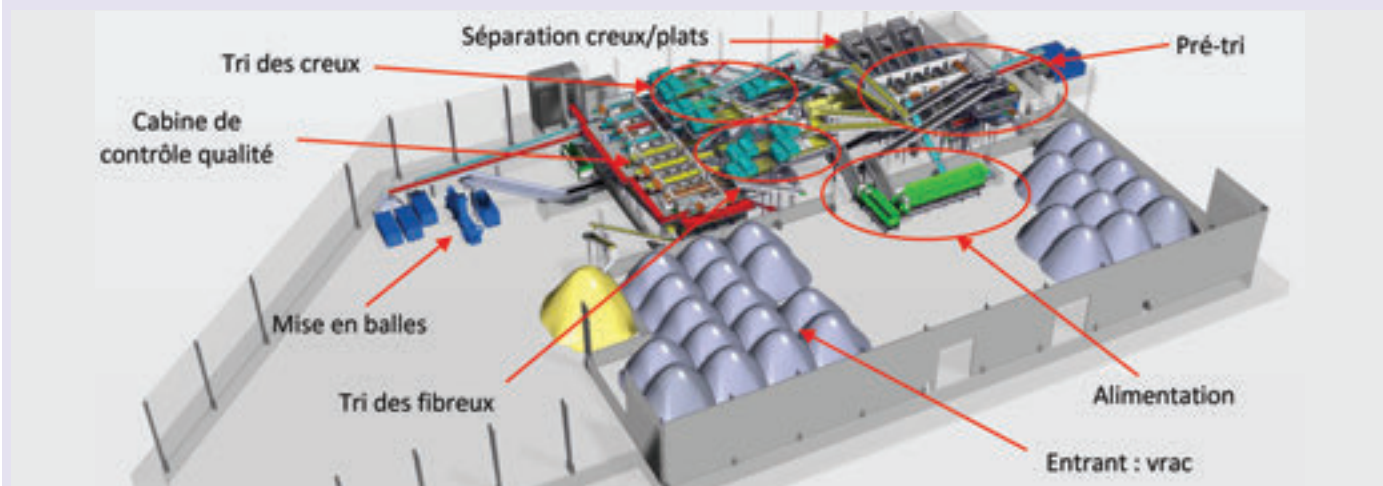


Figure 1 - Centre de tri de collecte sélective de grande capacité.

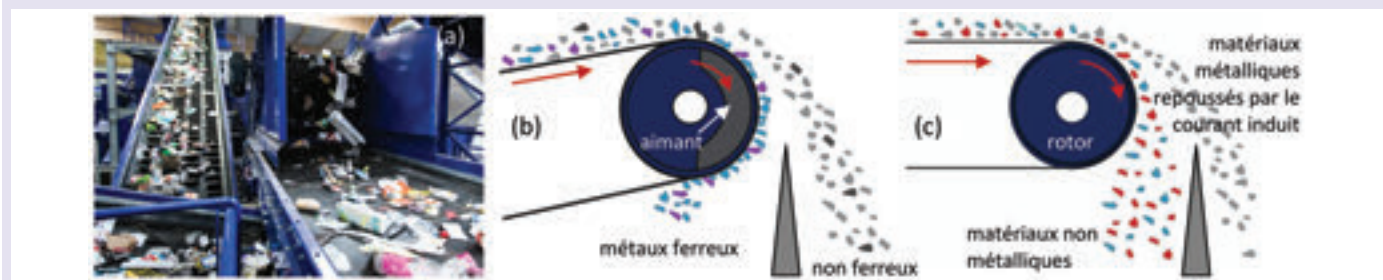


Figure 2 - Différentes technologies développées pour le tri : séparateur balistique (a) pour séparer corps « creux » et corps « plats » par un système de mise en mouvement des matériaux ; séparateur magnétique overband (b) ; séparateur à courant de Foucault (c) ((a) : © Paprec ; (b) et (c) d'après CeAl, ceal-aluquebec.com).

Il faut noter que les polymères biodégradables ne sont pas exempts de risques, comme par exemple l'acide polylactique (PLA), polyester biosourcé maintenant largement utilisé en impression 3D, qui renferme des additifs (pigments, traces de catalyseurs...) susceptibles d'être relargués pendant le process ou le recyclage.

Afin de répondre aux exigences de l'économie circulaire et à l'optimisation des analyses de cycles de vie, il est nécessaire d'aller vers l'utilisation d'additifs répondant aux critères de la chimie durable. Il faut notamment être particulièrement vigilants quant à l'utilisation de matières plastiques non produites en Europe et ne répondant pas nécessairement aux critères fixés par REACH\*.

Dans les centres de tri, on trouve toujours des emballages non valorisables (barquettes multicouches, films non PE, barquettes ou pots PVC...) et, pire encore, on voit apparaître de nouveaux emballages issus de certains applicateurs de plus en plus imaginatifs pour faire doper leurs ventes... au détriment d'une recyclabilité ; ce sont des produits « complexes ». C'est ainsi que l'on trouve par exemple des aérosols en aluminium entièrement recouverts de peintures en PET, des cannettes en PET avec un fond en aluminium, des bouteilles de PET avec une étiquettes en PVC recouvrant entièrement la bouteille, des boîtes d'emballages en carton avec des inserts en plastique (voir figure)... Non seulement ces emballages ne sont donc pas recyclables, mais ils perturbent le processus de tri (et de régénération) et doivent absolument être enlevés à la main en phase finale de contrôle qualité avant la mise en balles.

Si aujourd'hui nos centres de tri sont en mesure de valoriser les plus grands types d'emballages, tous les « exotiques » termineront en incinération ou en enfouissement. Il est primordial de travailler plusieurs fronts en parallèle en développant l'innovation technologique qui permet de trier et recycler, mais aussi l'écoconception et la simplification des emballages.

Dans le secteur des déchets industriels, les plastiques techniques composites apparaissent, permettant d'incorporer des matières premières secondaires (issues d'un premier processus de recyclage). Mais quel est le devenir de ce nouveau matériau composite s'il n'a pas été pensé pour être revalorisé ?

## Penser au recyclage dès la création

Le développement de la filière des plastiques passe aujourd'hui par plusieurs défis. En effet, comme cela a déjà été évoqué dans cet article, les défis sont d'ordres techniques, économiques, réglementaires et organisationnels.

Au niveau technique, beaucoup de travail reste à réaliser pour permettre aux plastiques recyclés d'accéder à des applications à plus haute valeur ajoutée. Par exemple, si le PET issu de bouteilles peut retrouver une application au contact alimentaire, ce n'est pas le cas des bouteilles ou pots et barquettes en PEHD ou en PP. D'autres contraintes techniques comme le relargage d'odeurs ou des problématiques d'aspect (couleurs, surface...) sont aussi à lever. Pour cela, des innovations dans les techniques de tri et de régénération sont attendues. Les recyclages chimiques, thermochimiques, voire biotechnologiques font partie des technologies qui peuvent permettre au recyclage de faire un bond vers le haut, mais à condition que le modèle économique soit à l'équilibre.

Pour sécuriser le modèle économique du recyclage et entrer dans un cercle vertueux, il est nécessaire de trouver de



Exemples de produits complexes non recyclables.

nouveaux modes de financement du recyclage et de le rendre compétitif par rapport aux autres voies (incinération et enfouissement). La feuille de route pour l'économie circulaire prévoit une réforme de la taxe générale sur les activités polluantes (TGAP) – qui s'applique à la fois au recyclage et à l'incinération –, avec une augmentation progressive de celle-ci. Le développement des filières à responsabilité élargie du producteur (REP) a aussi permis de structurer et de financer la collecte et le tri. Malgré ces financements, l'étude sur l'analyse de la chaîne de valeur des plastiques a montré que la filière du recyclage des plastiques présente un déficit de rentabilité au niveau des maillons recyclage et régénération des plastiques, de l'ordre de 26 €/t de plastiques recyclés. Ce manque de rentabilité limite les investissements dans l'innovation et dans les équipements permettant de faire monter en valeur les plastiques recyclés. La valorisation des bénéfices environnementaux et sociaux du recyclage pourrait être un moyen de stimuler la filière. Le développement de débouchés pour les plastiques recyclés est aussi une voie importante pour l'économie de la filière et la mise en place du dispositif ORPLAST\* (appel d'offre de l'ADEME pour le recyclage des plastiques) depuis 2016 doit permettre d'augmenter les volumes de plastiques recyclés utilisés par les plasturgistes.

Des évolutions sont aussi nécessaires à la fois sur les normes, dont certaines interdisent purement et simplement l'utilisation de matières plastiques recyclées, mais aussi au niveau réglementaire. C'est par exemple le cas de l'évolution de la TGAP au niveau français ou de l'interface entre les réglementations substances (règlement européen REACH), produits (emballages, écoconception...) et déchets. En effet, certaines inadéquations entre ces réglementations peuvent poser des problèmes. De même, certains professionnels réclament des minima de teneurs en recyclés.

Enfin, des travaux basés sur l'écoconception des produits avec une prise en compte essentielle de la fin de vie est un sujet majeur. Beaucoup de produits certes dits « écoconçus » posent encore des problèmes en termes de recyclage. Comme nous l'avons vu précédemment, certains nouveaux matériaux peuvent perturber les filières de recyclage existantes. La prise en compte de la fin de vie lors de l'écoconception (« design for recycling ») est un sujet majeur que l'Europe a clairement mis en avant dans sa stratégie plastique. Cela ne veut pas dire que l'innovation dans les nouveaux matériaux est inutile, bien au contraire, mais simplement qu'il faut dès la création de ce nouveau matériau réfléchir en anticipant son introduction sur le marché, sa fin de vie, ses impacts dans les filières existantes, et en particulier son recyclage ou sa valorisation. À défaut, au lieu de créer de la valeur tant économique qu'écologique, le développement de ce matériau sera freiné par des malus comme ce fut le cas pour le PET opaque ou le PLA dans

l'emballage qui perturbent le tri et le recyclage alors qu'ils peuvent présenter des bénéfices environnementaux intéressants.

Les auteurs remercient vivement Arnaud Parenty, spécialiste du recyclage des plastiques, pour sa disponibilité lors des nombreux échanges qu'ils ont eus et ses suggestions très pertinentes.

- [1] Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L., Production, use and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.*, **2017**, 3, p. 1, e1700782.
- [2] *Plastics - the facts 2016: an analysis of European plastics production, demand and waste data*, Plastics Europe, **2016**, [www.plasticseurope.org/application/files/4315/1310/4805/plastic-the-fact-2016.pdf](http://www.plasticseurope.org/application/files/4315/1310/4805/plastic-the-fact-2016.pdf)
- [3] *The Fiber Year 2017: World Survey on Textiles & Nonwovens*, The Fiber Year Consulting, **2017**.
- [4] Loubry M., Croissance et valorisation des matières plastiques à l'horizon 2020, *L'Act. Chim.*, **2017**, 422-423, p. 20.
- [5] American Chemistry Council (ACC), *Resin Review: The annual statistical report of the North American plastics industry*, **2013**.
- [6] Mutha N.H., Patel M., Premnath V., Plastics material flow analysis for India, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2006**, 47, p. 222.
- [7] Depledge M.H. et al., Plastic litter in the sea, *Mar. Environ. Res.*, **2013**, 92, p. 279.
- [8] Brouwer R., Hadzhiyska D., Ioakeimidis C., Ouderdorp H., The social costs of marine litter along European coasts, *Ocean Coast. Manage.*, **2017**, 138, p. 38.
- [9] Browne M.A. et al., Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.), *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, p. 5026.
- [10] Ziccardi L.M., Eddington A., Hentz K., Kulacki K.J., Kane Driscoll S., Microplastics as vectors for bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in the marine environment: a state of the science review, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2016**, 35, p. 1667.
- [11] Davis J. et al., Time-dependent material flow analysis: scrap generation and recycling, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2007**, 51, p. 118.
- [12] Kuczynski B., Geyer R., Material flow analysis of PET in the US, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2010**, 54, p. 1161.
- [13] Murakami S., Oguchi M., Tasaki T., Daigo L., Hashimoto S., Lifespan of commodities. Part I: The creation of a database and its review, *J. Ind. Ecol.*, **2010**, 14, p. 598.
- [14] Cooper D.R., Skelton A.C.H., Moynihan M.C., Allwood J.M., Components level strategies for exploiting the lifespan of steel in products, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2014**, 84, p. 24.
- [15] Jambeck J.R. et al., Plastic waste inputs from land into the ocean, *Science*, **2015**, 347, p. 768.
- [16] Hopewell J., Dvorak R., Kosinor E., Plastic recycling: challenges and opportunities, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.*, **2009**, 364, p. 2115.
- [17] UNEP, Stockholm Convention on persistent organic pollutants, UNEP/POPS/COP.7/INF/27, **2015**.

- [18] Subramanian S., Plastic roads: India's radical plan to bury its garbage beneath the streets, *The Guardian*, **2016**, [www.theguardian.com/sustainable-business/2016/jun/30/plastic-road-india-tar-plastic-transport-environment-pollution-waste](http://www.theguardian.com/sustainable-business/2016/jun/30/plastic-road-india-tar-plastic-transport-environment-pollution-waste).
- [19] Al-Salem S.M., Antelava A., Constantinou A., Manos G., Dutta A., A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW), *J. Environ. Manage.*, **2017**, 197, p. 177.
- [20] Anuar Sharuddin S.D., Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K., Energy recovery from pyrolysis of plastic waste, *Energy Convers. Manage.*, **2017**, 148, p. 925.
- [21] Weber R., Kuch B., Relevance of BRSs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and bromo-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans, *Environ. Int.*, **2003**, 29, p. 699.
- [22] Chen S.J. et al., Brominated flame retardants in children's toys, *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43, p. 4200.
- [23] Shaw S., Halogenated flame retardants: do the fire safety benefits justify the risks?, *Rev. Environ. Health*, **2010**, p. 261.
- [24] Hahladakis J.N., Velis C.A., Weber R., Iacovidou E., Purnell P., An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling, *J. Hazard. Mater.*, **2018**, 344, p. 179.
- [25] Hansen E., Nilsson N., Lithner D., Lassen C., *Hazardous substances in plastic materials*, COWI in cooperation with Danish Technological Institute, **2013**, [www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/3017/ta3017.pdf](http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/3017/ta3017.pdf)
- [26] Lau O.W., Wong S.K., Contamination in food from packaging material, *J. Chromatogr.*, **2000**, A 882, p. 255.
- [27] Cano J., Marin M., Sanchez A., Hernandez V., Determination of adipate plasticizers in PVC by microwave-assisted extraction, *J. Chromatogr.*, **2002**, A 963, p. 401.
- [28] Beldi G., Pastorelli S., Franchini F., Simoneau C., Time- and temperature-dependent migration study of Irganox 1076 from plastics into foods and food simulants, *Food Addit. Contam.*, **2012**, A 29, p. 836.
- [29] Ferrara G., Bertoldo M., Scoptoni M., Ciardelli F., Diffusion coefficient and activation energy of Irganox 1010 in poly(propylene-co-ethylene) copolymers, *Polym. Degrad. Stab.*, **2001**, 73, p. 411.
- [30] Almeras C., Cancan Y., Gereec V., Millet M., Projet PERSAN Les phtalates, École des Hautes Études en Santé Publique, **2010**, p. 9.

Jacques KERVENNAL \*,  
ancien directeur R & D dans l'industrie chimique.  
Olivier PHILIPPÉ \*\*,  
responsable Innovation chez Paprec.

\* jacques.kervennal@gmail.com

\*\* olivier.philippe@paprec.com

45 Sc Culture sciences Chimie 21

ENS

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>



## La biodégradation de matériaux polymères et composites

**Résumé** La production de matières plastiques continue de croître au niveau mondial, avec un intérêt de plus en plus marqué pour l'élaboration de polymères biosourcés et de matériaux composites. Cependant, quelle que soit l'origine des matériaux, une analyse de leur cycle de vie (ACV) est nécessaire pour estimer leur biodégradabilité.

**Mots-clés** **Polymères, matériaux composites, biodégradation aérobie ou anaérobie.**

**Abstract** **The biodegradation of polymer and composite materials**

The world production of plastics is continuously growing around the world with an increased interest for bio-based polymers or/and composite materials. Moreover, in the context of environmental regulations, life cycle analysis (LCA) of all these materials must be also investigated to evaluate their biodegradability.

**Keywords** **Polymers, composites, aerobic or anaerobic biodegradation.**



© Can Stock Photo/devon.

Depuis quelques décennies, la production des polymères synthétiques a augmenté exponentiellement : d'environ deux millions de tonnes (Mt) au début des années 1950, nous avons atteint plus de 300 Mt produites mondialement en 2015, avec un accroissement particulier de 100 Mt au cours de la dernière décennie [1]. Les applications concernent tous les secteurs économiques, de l'emballage usuel au paillage agricole, en passant par l'industrie du bâtiment, de l'automobile... et jusqu'aux matériaux très élaborés comme par exemple les matériaux à contact externe pour le secteur médical. Toutes ces productions et applications sont parfaitement décrites et répertoriées dans de nombreuses publications et rapports [2]. Jusqu'à présent, ces « matériaux plastiques » sont principalement obtenus à partir de polymères issus de la pétrochimie parmi lesquels les polyoléfinés sont quasi majoritaires. Bien évidemment, chacun connaît les enjeux environnementaux résultant de cette utilisation intensive de matières plastiques issues de carbone fossile si une filière de recyclage et de valorisation de leurs déchets n'est pas sérieusement mise en place, en particulier en France, même si une amélioration a été notée ces dernières années.

Une autre opportunité pour préserver l'environnement et éviter le déstockage de carbone fossile et les émissions de gaz

à effet de serre (GES) consiste en l'utilisation de ressources renouvelables pour formuler des polymères ayant les mêmes propriétés que ceux issus du carbone fossile. Cependant, le développement de ces matériaux biosourcés doit utiliser les gisements de végétaux les plus disponibles sans concurrencer les applications alimentaires. Il s'agit donc d'utiliser les composés lignocellulosiques (plutôt que des oléagineux) dont la déconstruction sélective n'est pas encore résolue, et si possible de valoriser les coproduits des industries agroalimentaires et autres.

Le département de l'Énergie des États-Unis (DoE) a d'ailleurs publié très précocement (au début des années 2000) la liste d'une dizaine de matières premières issues du carbone renouvelable identifiées comme « monomères » stratégiques [3]. Cependant, si l'utilisation du « végétal » pour l'obtention de polymères paraît d'intérêt, comme le montrent les travaux réalisés par de nombreux groupes industriels, il est impératif pour chaque cas et pour chaque famille de réaliser une analyse complète du procédé en résultant (ACV : analyse du cycle de vie, voir encadré p. 40). Cette analyse permet d'intégrer tous les éléments liés à la production, à la transformation, à la formulation et aux impacts environnementaux et sociétaux, en relation d'ailleurs avec la réglementation REACH [4].

Parmi toutes les propriétés recherchées, outre les propriétés d'usage, il y a la notion et la propriété de biodégradation, primordiale pour notre environnement.

### Biodégradabilité et biodégradation : des propriétés contrôlables

Le concept complexe et parfois ambigu de biodégradation (résultat de la biodégradabilité) est ancien et a d'abord été appliqué à certains produits en raison de leur impact sur l'environnement. La biodégradabilité appliquée aux matériaux polymères a déjà fait l'objet de nombreuses publications, arrêtés et normes, parmi lesquels une mise au point en 2005 par Hilaire Bewa pour l'ADEME [5] et un article de Richard-Emmanuel Eastes [6]. Comme préliminaire, on peut citer une remarque judicieuse formulée par ce dernier : « *un sac [d'emballage] biodégradable ne présente [...] aucun intérêt par rapport à un autre s'il doit finir sa vie dans une poubelle classique. Et même si le circuit de retraitement des déchets passe par un composteur industriel, il lui suffira d'être compostable pour s'y intégrer proprement.* »

Tout d'abord, la biodégradabilité d'un matériau ne préjuge en rien de l'origine des matières premières utilisées pour sa fabrication : contrairement à quelques slogans publicitaires, un matériau **biosourcé** (obtenu partiellement ou totalement à partir de constituants d'origine végétale) n'est pas intrinsèquement biodégradable (partiellement ou totalement). Le polyéthylène biosourcé issu de la canne à sucre n'est pas plus biodégradable qu'un polyéthylène issu du cracking par exemple.

Un produit est dit **biodégradable** « lorsqu'il réintègre sans nuisances un cycle de régénération de substances naturelles » [6]. Néanmoins, le terme « biodégradable » doit faire référence à la manière dont cette biodégradabilité a été déterminée (normes de spécification et de mesure/exemple OCDE) [5, 7]. Un produit est dit **compostable** lorsqu'il est susceptible de se dégrader dans un composteur industriel (température d'environ 70 °C). Il en résulte qu'un composé compostable n'est pas nécessairement biodégradable.

Ces deux propriétés peuvent maintenant être contrôlées lors de la conception du matériau de par la composition des polymères précurseurs, mais également par ajout de modificateurs (enzymes spécifiques) qui agiront comme catalyseurs de dégradation totale ou sélective dans des conditions choisies [8].

Une autre notion est également utilisée : celle de la fragmentation ; une substance (**oxo**)**fragmentable** peut être un composé (quelle que soit son origine) modifié par un ajout favorisant sa fragmentation en présence d'air. La même propriété de fragmentation peut être obtenue à partir d'additifs catalysant l'action de photons ou celle de l'eau [7]. La fragmentation ne conduit pas obligatoirement à un composé compostable ou biodégradable.

## La respirométrie pour déterminer la biodégradation d'un matériau

Les méthodes de mesure de la biodégradabilité sont variées et parfois difficiles à mettre en œuvre. Elles se classent généralement en deux catégories : les tests de laboratoire et les tests de terrain. Parmi les premiers, la respirométrie aérobie (et la mesure du dégagement de CO<sub>2</sub>) consiste à exposer le

matériau à une source de microorganismes dans un inoculum choisi. Pour les tests *in situ* dans les sols et les composts, les échantillons sont enfouis et les changements massiques sont estimés périodiquement.

Pour notre part, nous proposons une voie alternative consistant à mesurer la biodégradabilité d'un composé chimique, d'un matériau, lorsqu'il est placé dans un compost de référence ou dans un milieu naturel ou non modifié, en dispositif aérobie ou anaérobie (figure 1). Un milieu naturel peut être « additivé » pour étudier les effets des additifs sur la biodégradabilité.

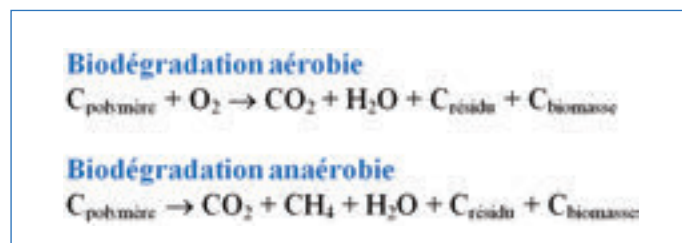


Figure 1.

Pour cela, un équipement spécifique d'une trentaine de réacteurs d'un volume individuel de trois litres utiles permet de suivre en continu la concentration en CO<sub>2</sub> ou en méthane (exprimée en ppm) émise par un milieu donné contenant le matériau étudié (figure 2).

Chacun des réacteurs fonctionne en totale indépendance et les paramètres réactionnels sont multiples. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer prioritairement la nature du milieu (terre, compost mûre, autre substrat), la nature de l'inoculum, l'humidité du milieu, la température (entre 28 et 58 °C), l'atmosphère (oxygénée, inerte), le flux gazeux.

La dégradabilité d'un matériau peut donc être étudiée dans divers milieux et en continu, simulant ainsi des conditions assez proches des conditions usuelles (milieux solides : naturel-terre agricole, dont la composition varie d'un territoire à un autre, compost-culture hors sol... ; milieux liquides : eau ou autres selon usages).

Le nombre important de réacteurs disponibles et mis en œuvre lors d'une étude permet d'assurer la reproductibilité des résultats puisque la biodégradabilité mesurée résulte du suivi d'au moins trois essais simultanés.

En outre, depuis 2016, Valagro est en capacité de répondre aux exigences de normes telles que ISO 14855 « Évaluation de la biodégradabilité ultime des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage – Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré ».

La plateforme d'évaluation a une certification Cofrac [9], le domaine d'application s'étendant de la mesure de la biodégradation à toutes les études demandant un suivi précis et continu de l'émission de CO<sub>2</sub> ou de CH<sub>4</sub> (ex. : minéralisation de matières organiques).

## Des cas concrets de dégradation de matériaux biosourcés

Sur cinq exemples de dégradation de différents matériaux (voir figure 3), on peut facilement observer que dans des conditions standard correspondant à la norme visée, la cellulose utilisée comme matériau biosourcé de référence est biodégradée en gaz carbonique (pour la partie carbonée) à 80 % dans un délai de 60 jours, alors qu'un polymère durable comme le polyéthylène n'est pas modifié.

### Qu'est-ce que l'ACV ?

L'analyse du cycle de vie (ACV) est l'outil le plus abouti en matière d'évaluation globale et multicritère des impacts environnementaux. Cette méthode normalisée permet de mesurer les effets quantifiables de produits ou de services sur l'environnement.

L'ACV recense et quantifie, tout au long de la vie des produits, les flux physiques de matière et d'énergie associés aux activités humaines. Elle évalue les impacts potentiels puis interprète les résultats obtenus en fonction de ses objectifs initiaux.

#### Une approche « cycle de vie »

Qu'il s'agisse d'un bien, d'un service, voire d'un procédé, toutes les étapes du cycle de vie d'un produit sont prises en compte pour l'inventaire des flux, du « berceau à la tombe » : extraction des matières premières énergétiques et non énergétiques nécessaires à la fabrication du produit, distribution, utilisation, collecte et élimination.

• Source : ADEME (18/06/2018).



Figure 2 - Équipement de biodégradation par respirométrie (photo Valagro Recherche, DR).

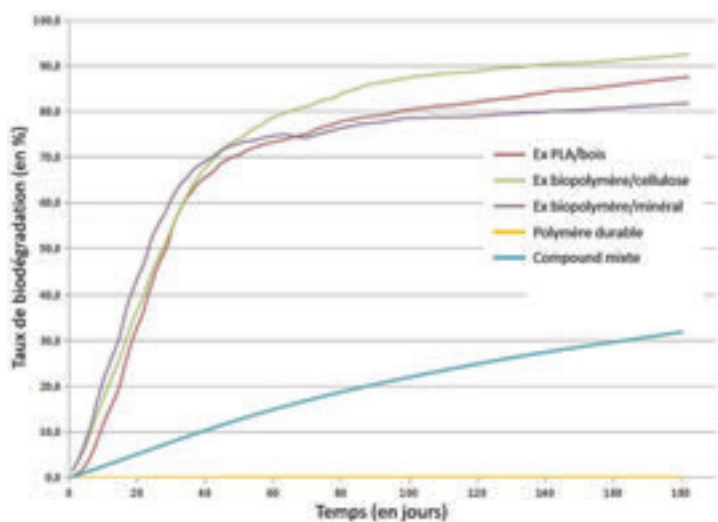


Figure 3 - Évolution de la biodégradation de divers matériaux biosourcés ou non en milieu compost industriel.

Nous remarquons de plus que des biopolymères PLA (acide polylactique)/bois sont également biodégradés à une vitesse assez semblable à celle de la cellulose. Il en est de même de la fraction organique d'un matériau mixte biopolymère/minéral. Par contre, dans le cas d'un « compound mixte » (matériau résultant de l'association de composants biosourcés et fossiles), la biodégradabilité est intermédiaire entre celles mesurées pour les cas ci-dessus.

Ces quelques exemples, dont la liste n'est évidemment pas exhaustive, montrent que la biodégradabilité d'un matériau partiellement ou totalement biosourcé peut être rapide ou

contrôlée. Ceci peut également être constaté à partir de polymères d'origine fossile, mais la variabilité observée avec des matériaux formulés *via* des agroressources est plus importante.

*Nota: cette méthode peut évidemment être utilisée pour étudier des pellets et/ou les objets finis en résultant.*

### La biodégradabilité enfin mesurée tous azimuts

Une méthode dite de respirométrie utilisant des quantités significatives de composts naturels ou recomposés permet de mesurer la biodégradabilité de matériaux variés biosourcés ou non dans des conditions représentatives de milieux réels et reproductibles. On peut ainsi étudier les différents paramètres gouvernant la dégradation pour évaluer la stabilité, la recyclabilité... d'un matériau, quelle que soit son origine. Nous pouvons également étudier et déterminer les processus de dégradation à partir d'une analyse fine et quantitative des espèces formées au cours des étapes aérobies ou anaérobies.

[1] Loubry M., Croissance et valorisation des matières plastiques à l'horizon 2020, *L'Act. Chim.*, **2017**, 422-423, p. 20.

[2] Averous L., Caillol S., Cramail H., Polymères biosourcés, principaux enjeux et perspectives, *L'Act. Chim.*, **2017**, 422-423, p. 68.

[3] *Top value added chemicals from biomass, Vol. I: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*, US Dept of Energy – Biomass, T. Weryp, G. Petersen (eds), **2004** ([www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf](http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf)); *Top value added chemicals from biomass, Vol. II: Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin*, US Dept of Energy, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), J.E. Holladay, J.J. Bozell, J.F. White, D. Johnson (eds), **2007** ([www.pnnl.gov/main/publications/external/technical\\_reports/PNNL-16983.pdf](http://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-16983.pdf)).

[4] La réglementation REACH, Ministère de la Transition écologique et solidaire, [www.ecologique-solidaire.gouv.fr/reglementation-reach](http://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/reglementation-reach)

[5] Bewa H., *Biodégradabilité et polymères biodégradables : Note de synthèse I*, ADEME, 2005 ([www.ademe.fr/biodegradabilite-materiaux-polymeres-biodegradables-note-synthese-i](http://www.ademe.fr/biodegradabilite-materiaux-polymeres-biodegradables-note-synthese-i)).

[6] Eastes R.-E., Biodégradable, compostable, biosourcé... quelles différences?, *The Conversation*, 2017 (<http://theconversation.com/biodegradable-compostable-biosource-quelles-differences-75728>).

[7] César G., Gastaldi E., Polymères rapidement biodégradables, *Techniques de l'ingénieur*, 2018.

[8] Latieule S., Nouvelle avancée dans le recyclage chimique du PET pour Carbios, *Formule Verte*, 2018, [www.formule-verte.com/nouvelle-avancee-dans-le-recyclage-chimique-du-pet-pour-carbios](http://www.formule-verte.com/nouvelle-avancee-dans-le-recyclage-chimique-du-pet-pour-carbios)

[9] [www.cofrac.fr](http://www.cofrac.fr)

**Éric LEROY,**

chef de projet plasturgie, Valagro Recherche, Poitiers.

**Sandra MARTIN,**

directrice générale de Futuramat, Dissay.

**Pascal PRÉVOST,**

directeur général de Anjal, Beaumont Saint-Cyr.

**Jérôme GUILLARD,**

professeur à l'Université de Poitiers, Institut de Chimie des Matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR CNRS 7285, Équipe Synthèse Organique.

**Joël BARRAULT\***,

directeur de recherche émérite au CNRS, conseiller scientifique chez Valagro Recherche, Poitiers.

\*joel2.barrault@gmail.com



## L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les Bup de 1907 à ce jour  
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle  
avec impression papier trimestrielle

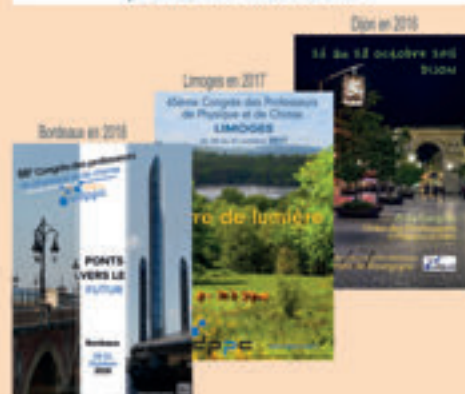


Consultation du Bup en ligne  
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2013
- ◆ Pour les abonnés : 2014 → 2018



Un congrès organisé chaque année  
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

### Espace Labo

Textes statutaires et documents  
Gestion du laboratoire...

### Espace Collège

Programmes  
Liens intéressants

### Espace Lycée

Enquêtes  
Programmes...

### Documents thématiques

Autour de la classification périodique  
Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS  
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - [secretariat.national@udppc.asso.fr](mailto:secretariat.national@udppc.asso.fr)



Et vous,  
savez-vous  
quelles sont  
les applications  
du **Krypton** ?

## Il y a 200 ans, Louis-Jacques Thenard découvrait l'eau oxygénée



### La découverte d'un grand chimiste

En 1818, lors de ses recherches sur les oxydes des métaux, le chimiste Louis-Jacques Thenard (1777-1857) [1] observa que la réaction du peroxyde de baryum avec l'acide chlorhydrique donnait lieu à la formation d'une solution produisant un dégagement gazeux inattendu. Sa curiosité fut satisfaite lorsqu'il constata qu'il s'agissait d'un dégagement de dioxygène. L'analyse du liquide obtenu révéla qu'il contenait une proportion inhabituelle d'oxygène par rapport à la composition de l'eau ordinaire, d'où le nom d'« eau oxygénée » qu'il donna à ce nouveau composé.

Composé de formule  $H_2O_2$ , le peroxyde d'hydrogène, nom scientifique de l'eau oxygénée, est un liquide légèrement plus visqueux que l'eau et incolore. À la suite de sa découverte, Thenard s'intéressa aux propriétés oxydantes et aux applications possibles de ce nouveau composé.

### Des applications multiples

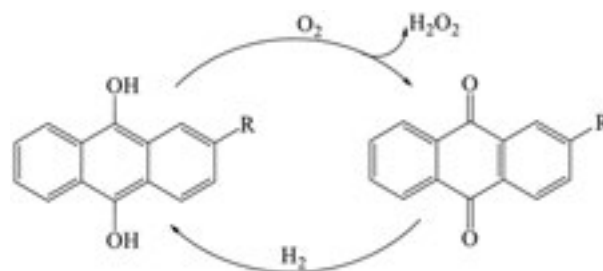
Une première application de l'eau oxygénée, trouvée par Thenard et son ami le peintre et chimiste Léonor Mérimée (1757-1836), fut d'enlever des taches brunes sur un dessin du peintre Raphaël. Au moyen d'un pinceau fin, le produit fut déposé sur les taches du papier. Celles-ci étant dues à du sulfure de plomb de couleur brune, le traitement les transforma en oxyde incolore. C'était le premier succès de l'eau oxygénée dans le blanchiment d'un papier, procédé qui sera industrialisé par la suite.

À cette époque, les applications étaient limitées. À part les beaux-arts, la médecine utilisait le composé comme désinfectant.

L'emploi à l'échelle industrielle du peroxyde d'hydrogène sera réalisé plus tard lorsque des industries auront besoin en grandes quantités d'un composé très oxydant comme pour le blanchiment ou la désinfection.

Si le procédé de préparation de Thenard a été poursuivi jusqu'au XX<sup>e</sup> siècle, il a été ensuite supplanté par d'autres procédés [2]. Actuellement, le peroxyde d'hydrogène est produit presque exclusivement par le procédé à l'antraqui-

none qui a été développé, avec des variantes, par plusieurs grandes entreprises chimiques dans le monde [3] :



### Un composé toujours très utilisé : du papier aux fusées

Le peroxyde d'hydrogène sert principalement pour le blanchiment de la pâte à papier et des textiles. C'est un procédé écologique sans chlore. Il est aussi utilisé pour le traitement des eaux, des sols et des gaz, ou encore comme désinfectant des piscines.

À une concentration d'environ 5 %, il sert à décolorer les poils et cheveux, d'où l'expression « blonde peroxydée », ou comme fixateur, pour achever une permanente. Il peut aussi être utilisé pour le blanchiment des dents.

Désinfectant local, il sert au nettoyage des plaies, est réputé contre le tétanos mais contre-indiqué pour les bactéries aérobies (staphylocoque).

L'eau oxygénée a été utilisée pendant plusieurs années comme révélateur d'hémoglobine en police scientifique.

À haute concentration, il peut également servir de comburant pour la propulsion de fusées ou dans la fabrication d'explosifs.

*Deux cents ans après, cette grande découverte a été officiellement inscrite au titre des commémorations nationales et a donné lieu à plusieurs manifestations. Une exposition s'est notamment tenue en octobre dernier à La Louptière-Thenard (Aube), localité de naissance du baron Louis-Jacques Thenard, avec le soutien d'Arkema, de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale (SEIN), du Groupe d'Histoire de la chimie (SCF) et de Médiachimie (Fondation de la Maison de la chimie).*

[1] Thenard L.-J., *Mémoires de l'Académie des sciences, 1818-1820, t. III, 1818*, p. 385 ; Déré A.-C., Emptoz G., *Autour du chimiste Louis-Jacques Thenard (1777-1857). Grandeur et fragilité d'une famille de notables au XIX<sup>e</sup> siècle*, Université pour Tous de Bourgogne, Centre de Chalon sur Saône, 2009.

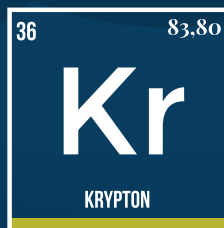
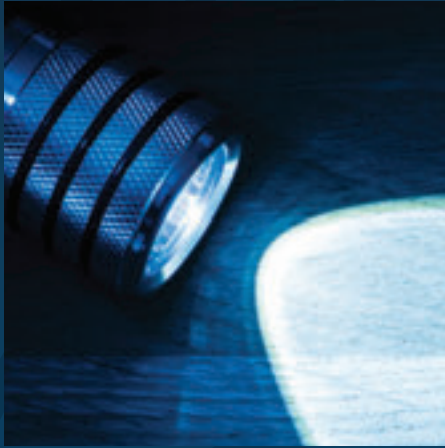
[2] Goor G., Glenneberg J., Jacobi S., *Hydrogen peroxide*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2007.

[3] Production mondiale d'environ 5,5 millions de tonnes de peroxyde d'hydrogène en 2018 (information aimablement fournie par Arkema, un des leaders de cette production).

#### Gérard EMPTOZ,

chimiste et historien des sciences, professeur honoraire de l'Université de Nantes. Il est vice-président du Groupe Histoire de la chimie de la Société Chimique de France.

\* [emptoz.g@free.fr](mailto:emptoz.g@free.fr)



**Le krypton, gaz inodore et incolore, est l'un des gaz les plus rares de l'atmosphère terrestre.**

Il est utilisé en isolation thermique pour le double vitrage ou encore dans les lampes électriques et à incandescence.

**Rendez-vous sur**

**lelementarium.fr**

## Prix Nobel de chimie 2018 : l'évolution dirigée en éprouvette



De gauche à droite : France H. Arnold, George P. Smith et Sir Gregory P. Winter  
(crédits photos : Caltech, University of Missouri System, Trinity College, respectivement).

Unis) et au Britannique **Sir Gregory P. Winter** (MRC Laboratory of Molecular Biology, Université de Cambridge, Royaume-Uni) « pour leurs travaux sur l'expression des phages dans les peptides et les anticorps ». En 1985, George P. Smith a développé une méthode élégante connue sous le nom de « phage display », où un bactériophage – virus infectant les bactéries – est utilisé pour façonner de nouveaux peptides. Sir Gregory P. Winter s'est inspiré de cette technique pour sélectionner des anticorps dans le but de produire de nouveaux médicaments. Le premier, l'adalimumab, a été mis sur le marché en 2003 et utilisé notamment pour les polyarthrites rhumatoïdes, le psoriasis et les maladies de Crohn.

« *The power of evolution is revealed through the diversity of life. The 2018 Nobel Laureates in Chemistry have taken control of evolution and used it for purposes that bring the greatest benefit to humankind. Enzymes produced through directed evolution are used to manufacture everything from biofuels to pharmaceuticals. Antibodies evolved using a method called phage display can combat autoimmune diseases and in some cases cure metastatic cancer* », a annoncé le Comité Nobel.

• Lire le communiqué de presse : <https://old.nobelprize.org/che-press.pdf>

En savoir plus sur le contexte scientifique : <https://old.nobelprize.org/che-sci.pdf>

Le Comité Nobel a attribué le prix Nobel de chimie pour moitié à l'Américaine **Frances H. Arnold** (California Institute of Technology, Pasadena, États-Unis), « pour ses travaux sur l'évolution dirigée des enzymes », qui devient ainsi la cinquième femme lauréate d'un prix Nobel de chimie après Marie Curie (1911), Irène Joliot-Curie (1935), Dorothy Crowfoot-Hodgkin (1964) et Ada Yonath (2009). Au début des années 1990, elle a essayé de reproduire le processus d'évolution naturelle en accéléré en laboratoire et a obtenu de nouvelles enzymes performantes permettant de produire des médicaments et des biocarburants.

L'autre moitié a été attribuée conjointement à l'Américain **George P. Smith** (Université du Missouri, Columbia, États-

## Distinctions

### Lauréats des prix de l'Académie des sciences 2018

L'Académie des sciences a remis une partie des près de 70 prix et médailles qu'elle a attribués en 2018 lors d'une séance solennelle sous la coupole de l'Institut de France qui s'est tenue le 16 octobre dernier ; l'autre partie sera remise le 20 novembre. Ces récompenses, qui honorent des scientifiques d'expérience ou encouragent de jeunes chercheurs en début de carrière, sont attribuées grâce à la générosité de donateurs privés, d'organismes d'État ou d'entreprises. Elles concernent l'ensemble des domaines de recherche, fondamentaux ou appliqués. À travers ces prix, l'Académie des sciences contribue directement à sa mission d'encourager la vie scientifique. Concernant la chimie, ont été remis :

- le **Prix Mergier-Bourdeix** (45 000 €) à **Damien Baigl**, professeur à l'École normale supérieure, département de chimie à Paris, physico-chimiste spécialiste de la matière molle. Ce prix vient en reconnaissance de travaux d'une exceptionnelle diversité, reconnus internationalement pour leur grande originalité et leur apparente simplicité. Ils ont permis des avancées fondamentales majeures (physico-chimie de la compaction de l'ADN, découverte de l'effet chromocapillaire, régimes de dépôt colloïdal), le développement d'outils (photocontrôle réversible de l'expression génétique, préparation de cellules « synthétiques », nanotechnologies ADN dynamiques), l'ouverture de champs scientifiques (microfluidique pilotée par la lumière) et l'émergence de solutions à des problèmes scientifiques ou sociétaux comme,

récemment, le contrôle de l'effet « tache de café » et son exploitation pour le diagnostic médical.

- le **Prix Jaffé - Fondation de l'Institut de France** (6 500 €) et la **Médaille Berthelot** à **Anne Lesage**, ingénieure de recherche au CNRS à l'Institut de sciences analytiques à l'École normale supérieure de Lyon. Ce prix lui a été décerné pour la réalisation d'une avancée majeure dans le domaine de la résonance magnétique nucléaire (RMN) appliquée à l'étude des structures de molécules de toutes sortes. Par une nouvelle technique dite de transfert de polarisation entre électrons polarisés et noyaux de spin non nul, elle a obtenu une augmentation de sensibilité permettant d'aborder des études jusqu'alors inaccessibles à la RMN dans différents domaines comme la biologie structurale ou la catalyse.

- le **Prix Novacap** (6 000 €) à **Julien Nicolas**, chimiste des polymères, directeur de recherche au CNRS à l'Institut Galien Paris-Sud à la Faculté de pharmacie de l'Université Paris-Sud, pour ses contributions de premier plan à la conception de nouveaux matériaux pour les applications dans le domaine biomédical. Ses recherches ont conduit au développement de systèmes nanoparticulaires biodégradables innovants permettant de cibler différentes pathologies telles que le cancer ou la maladie d'Alzheimer. Ses résultats ont donné lieu à de nombreuses publications internationales et au développement de sept brevets avec des entreprises de premier plan dans le domaine du médicament.

- le **Prix du Docteur et de Mme Henri Labbé** (5 000 €) à **Valérie Gabelica**, directrice de recherche à l'Institut national de la santé et de la recherche médicale à l'Institut européen de chimie et de biologie de Bordeaux qui dirige une équipe



## 2019, Année internationale du tableau périodique des éléments



En décembre 2017, les Nations unies ont proclamé 2019 « the International Year of the Periodic Table of Chemical Elements » (IYPT2019)\*. Cette année de célébration marque les 150 ans du tableau de Mendeleïev, qui comptait alors 63 éléments et qui est devenu depuis un symbole incontournable de la science, connu à travers le monde entier. La cérémonie d'ouverture se tiendra au siège de l'UNESCO à Paris le 29 janvier prochain et une autre cérémonie aura lieu à Moscou le 8 février, date anniversaire de la naissance de Mendeleïev.

L'association européenne de chimie, EuChemS, s'est engagée à promouvoir activement cette année importante pour tous les acteurs de la chimie, par des articles, une présence sur les réseaux sociaux, des jeux et diverses activités, mais aussi par de nombreux événements aux niveaux tant national, européen, qu'international. Elle invite les organisateurs d'événements à les inscrire dans le calendrier dédié<sup>(1)</sup>.

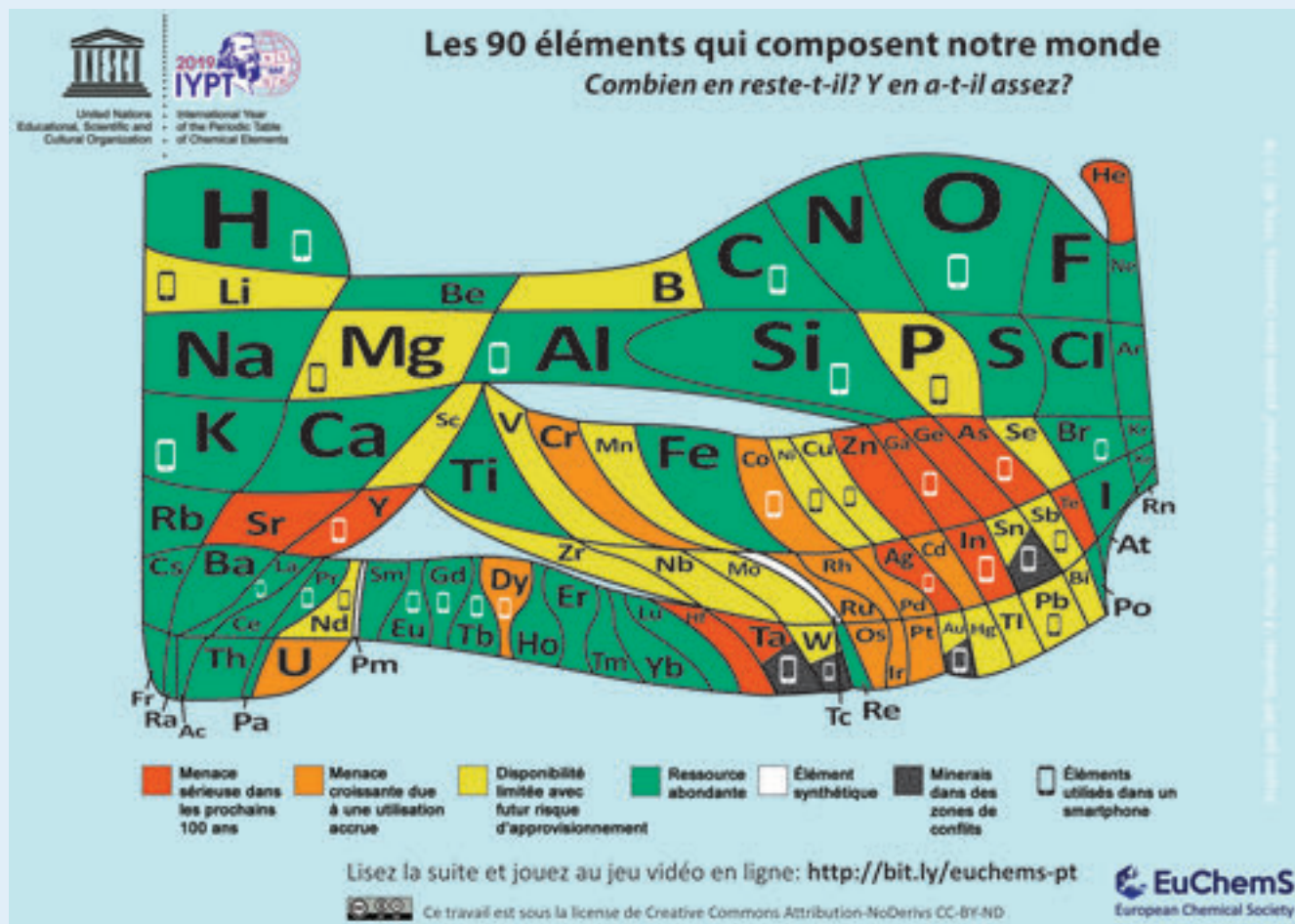


Parmi les projets déjà annoncés, le **symposium international « Setting their table: women and the periodic table of elements »**<sup>(2)</sup> qui se tiendra à l'**Université de Murcia (Espagne) les 11 et 12 février** (à l'occasion de la Journée internationale des femmes et des filles de science), et pour lequel l'appel à contributions est ouvert jusqu'au 30 novembre. Ce symposium s'intéressera à la contribution, souvent oubliée, des femmes dans l'histoire du tableau périodique et de ses éléments, et à la place des femmes dans la chimie actuelle et à venir. La façade de la Faculté de chimie de l'Université, qui accueille le symposium, est ornée d'un tableau périodique géant : créé en 2017, il recouvre près de 150 m<sup>2</sup> et est probablement le plus grand au monde (voir photo).

Un autre congrès international, « **Mendeleev 150: 4<sup>th</sup> International conference on the periodic table endorsed by IUPAC** », aura lieu **du 26 au 28 juillet à Saint-Petersbourg (Russie)**<sup>(3)</sup>. Il y sera mis en avant l'importance des recherches sur les éléments du tableau périodique, son utilisation pluridisciplinaire (chimie, physique, biologie...) et sa place dans l'enseignement des sciences à tous les niveaux.

De leur côté, le réseau international des jeunes chimistes (IYCN) et l'IUPAC ont lancé la création d'un « **tableau périodique des jeunes chimistes** »<sup>(4)</sup> : de juin 2018 à juin 2019, 118 jeunes chimistes du monde entier incarnant la mission et les valeurs de l'IUPAC seront mis en avant mois après mois en étant reliés à un élément du tableau (huit à dix éléments par mois). Le tableau se remplira ainsi au fur et à mesure et les derniers éléments seront révélés en juillet lors de IUPAC 2019 à Paris. Deadline pour nommer les derniers candidats : 15 mai 2019.

D'autre part, l'EuChemS a publié récemment le **tableau « Element Scarcity »**<sup>(5)</sup> qui met en avant la disponibilité des 90 éléments qui composent notre monde et les pénuries à venir pour l'approvisionnement de certains d'entre eux (voir la version en français du tableau ci-dessous).



**Deux concours vidéo** sont également lancés dans le cadre de l'Année internationale. Le réseau des jeunes chimistes européens (EYCN) organise la seconde édition de « **Chemistry Rediscovery** »<sup>(6)</sup>, concours destiné aux jeunes de 12 à 35 ans qui devront réaliser une vidéo de 90 secondes maximum sur le thème « In your element » (date limite d'envoi des vidéos : 31 janvier). Le magazine *ChemViews* vous invite pour sa part à partager une courte vidéo créative autour d'un élément (3 min max.)<sup>(7)</sup>.

N'oublions pas bien sûr, **l'Élémentarium** (voir p. 59), projet mené par la Société Chimique de France et France Chimie, qui a été mis en ligne le 4 octobre dernier, et qui pourrait connaître bientôt une déclinaison en anglais, et le **Concours Mendeleïev 2019** lancé par l'Union des professeurs de physique et de chimie<sup>(8)</sup>.

\* [www.iypt2019.org](http://www.iypt2019.org) ; suivre sur Twitter : #IYPT2019.

(1) [www.euchems.eu/iypt2019](http://www.euchems.eu/iypt2019)

(2) [www.iypt2019women.es](http://www.iypt2019women.es)

(3) <http://mendeleev150.ifmo.ru>

(4) <https://iupac.org/100/pt-of-chemist>

(5) [www.euchems.eu/euchems-periodic-table](http://www.euchems.eu/euchems-periodic-table)

(6) [www.euchems.eu/wp-content/uploads/2018/10/EYCN-Science-Team-CR2018-info-sheet.pdf](http://www.euchems.eu/wp-content/uploads/2018/10/EYCN-Science-Team-CR2018-info-sheet.pdf)

(7) [www.chemistryviews.org/details/ezine/11077131/html](http://www.chemistryviews.org/details/ezine/11077131/html)

(8) <http://national.udppc.asso.fr/index.php/actualites-udppc/800-lancement-du-concours-mendeleiev-2019> ; voir aussi la brève publiée en octobre (p. 56).

de recherche intitulée « Spectrométrie de masse de molécules d'intérêt biologique ». Tous ses résultats dans le domaine de la chimie physique et de la chimie analytique, avec les développements méthodologiques qui en résultent, et dans le domaine de la chimie biologique, avec ce qu'ils apportent sur la connaissance des structures des assemblages non covalents impliquant des biomolécules comme les acides nucléiques, l'ont fait largement connaître aux niveaux national et international.

• le **Prix Louis Armand** (1 500 €) à **Céline Merlet**, chargée de recherche au CNRS au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) à l'Université Paul Sabatier à Toulouse, pour ses études des adsorptions d'ions dans des carbones nanoporeux à l'aide de modélisation théorique incluant les aspects microscopiques et macroscopiques. Elle a aussi pu montrer comment interpréter des mesures spectroscopiques RMN pour obtenir des informations sur la structure d'un matériau poreux. Ses recherches font faire des avancées notables à la compréhension des matériaux pour l'énergie.

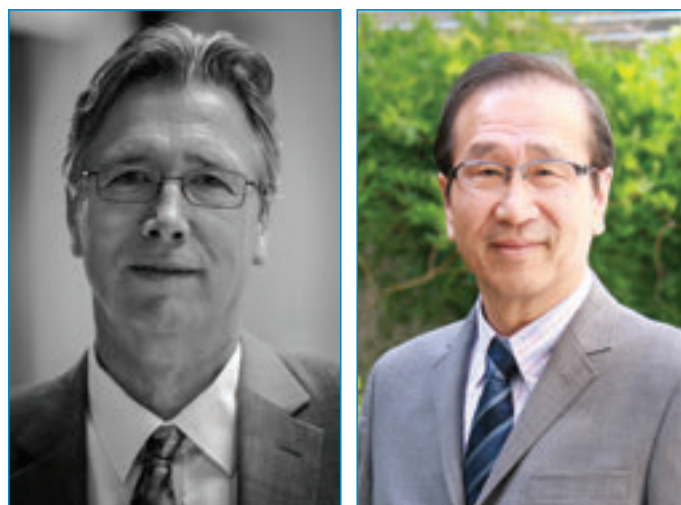
• des Médailles ont également été remises durant la cérémonie du 16 octobre aux deux lauréats 2018 des Olympiades nationales de la chimie : Alexandre Polo (1<sup>er</sup>) et Rémi Carton (2<sup>e</sup>), et à la délégation française des Olympiades internationales : Titouan Gadeyne, Tom Lacoma, (de nouveau) Alexandre Polo et Mattéo Stockinger.

\* Pour en savoir plus sur les lauréats 2018 : [www.academie-sciences.fr/pdf/prix/laureats\\_2018.pdf](http://www.academie-sciences.fr/pdf/prix/laureats_2018.pdf)  
Vidéo de la cérémonie du 16 octobre : [www.youtube.com/watch?v=zdj9ze2s0cY&feature=youtu.be](https://www.youtube.com/watch?v=zdj9ze2s0cY&feature=youtu.be) (prix thématiques de chimie à 0:55, olympiades de chimie à 1:08).

## Thomas Ebbesen et Susumu Kitagawa colauréats du Grand Prix 2018 de la Fondation de la Maison de la Chimie

Décerné pour la première fois en 1986, le Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie est destiné à récompenser l'œuvre originale d'une ou plusieurs personnes physiques, quelle qu'en soit la nationalité, concernant la chimie, au bénéfice de l'homme, de la vie, de la société ou de la nature. Ce Grand Prix a été décerné pour la quinzième fois fin septembre et a été attribué conjointement, pour l'impact de leurs travaux en sciences des matériaux :

• au Franco-Norvégien **Thomas Ebbesen**, professeur de chimie physique à l'Université de Strasbourg, directeur du Centre



Thomas Ebbesen (par Claude Truong-Ngoc en 2014 - cc-by-sa-3.0) et Susumu Kitagawa (© Kyoto University).

international de recherche aux frontières de la chimie (ICFRC) et directeur de l'Institut d'études avancées de l'Université de Strasbourg (USIAS), « pour son travail dans le domaine des nanosciences, et en particulier dans l'interaction avec la lumière des composés dont il a fait la synthèse, ouvrant ainsi la voie à de nouveaux matériaux aux propriétés électro-conductrices fortement innovantes. » Il est reconnu internationalement pour sa créativité et ses contributions exceptionnelles à la science à l'interface de la chimie, de la physique et des nanosciences et a notamment reçu le prix Kavli 2014\*, plus haute récompense pour les nanosciences ;

• et au Japonais **Susumu Kitagawa**, professeur de chimie inorganique au département de chimie synthétique et biologique et directeur de l'Institute for Integrated Cell-Material Sciences, à l'Université de Kyoto (Japon), pionnier de la chimie fonctionnelle des MOF, « pour son travail sur la conception et la synthèse de matériaux poreux fonctionnels, plus connus sous le nom de polymères de coordination poreux (PCP) ou de réseaux métallo-organiques (MOF), aux propriétés novatrices en photochimie, catalyse, techniques séparatives de mélange gazeux. » Ses travaux ouvrent la voie à toute une série d'applications potentielles, notamment la capture de gaz polluants et il a reçu notamment le Prix Solvay pour la Chimie du Futur 2017. Ils succèdent notamment à Vincenzo Balzani (2016) et Jean-Pierre Sauvage (2014). Le Grand Prix 2018, d'un montant de

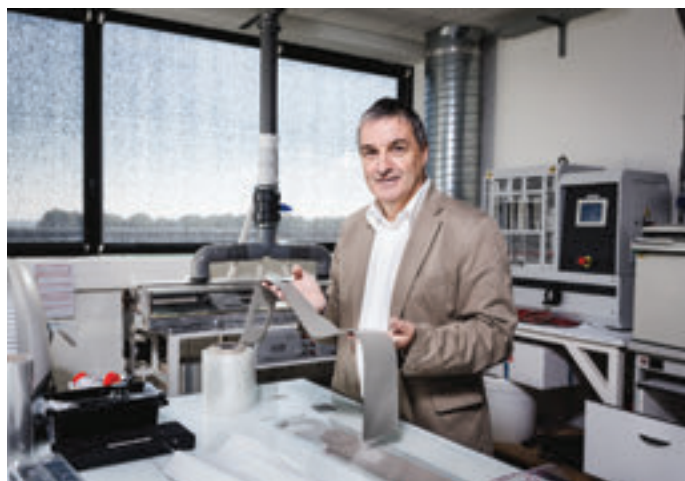
50 000 € accompagné d'une médaille en argent, leur sera remis le 13 février 2019 lors d'une séance solennelle à la Maison de la Chimie à Paris, à l'occasion du Colloque « Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité ».

• <https://actions.maisondelachimie.com/les-prix-de-la-fondation/grand-prix-de-la-fondation/les-laureats-de-lannee>

\* Pour en savoir plus : « Thomas Ebbesen, chercheur de lumière » par L. Mussat, *CNRS Le Journal*, 2015, <https://lejournel.cnr.fr/articles/thomas-ebbesen-chercheur-de-lumiere>

\*\* [www.solvay.fr/fr/company/innovation/solvay-prize/index.html](http://www.solvay.fr/fr/company/innovation/solvay-prize/index.html)

## Thierry Chartier, Médaille de l'innovation CNRS 2018



Le premier implant crânien en hydroxyapatite au monde a été conçu en 2013 à partir du fichier scanner du patient grâce aux travaux de Thierry Chartier, Médaille de l'innovation CNRS 2018. © Frédérique PLAS/IRCER/CNRS Photothèque.

La Médaille de l'innovation du CNRS récompense depuis 2011 des personnalités dont les recherches exceptionnelles ont conduit à des innovations marquantes sur le plan technologique, économique, thérapeutique et sociétal. Elle a été décernée cette année à Valérie Castellani, chercheuse en biologie, Thierry Chartier, spécialiste des matériaux, et Daniel Le Berre, fondateur du logiciel libre Sat4j.

**Thierry Chartier**, chercheur au CNRS en matériaux et procédés céramiques à l'Institut de recherche sur les céramiques (IRCER, CNRS/Université de Limoges) est un pionnier du développement des procédés additifs pour l'élaboration de pièces céramiques. Ses travaux ont permis de développer des procédés d'élaboration qui font actuellement l'objet d'un véritable engouement international. Ils ont notamment mené à la création de la start-up 3DCeram en 2001, qui exploite le procédé de stéréolithographie, et de la start-up Ceradrop en 2006, qui développe de nouvelles techniques d'impression par

jet d'encre pour l'électronique. Il crée également en 2005, en collaboration avec Air Liquide, un laboratoire commun dont la vocation est de développer des matériaux et des systèmes céramiques en vue de produire de nouvelles sources d'énergie. En 2013, ses travaux ont permis de réaliser au CHU de Limoges pour la première fois dans le monde, un implant crânien en hydroxyapatite à partir du fichier scanner du patient.

• Source : CNRS, 10/10/2018.

Voir le portrait vidéo : [www.youtube.com/watch?time\\_continue=18&v=j35gAH2arRg](http://www.youtube.com/watch?time_continue=18&v=j35gAH2arRg)

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



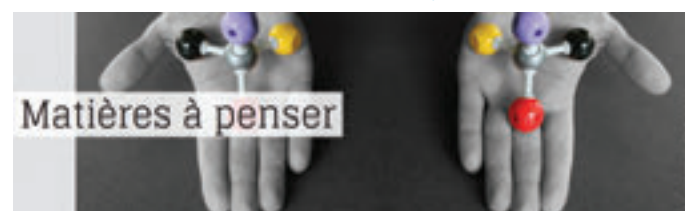
### Enseignants, inscrivez-vous vite à la journée de formation du CNRS !

Par le biais de l'Institut de Chimie (INC), le CNRS a conçu une journée nationale de formation destinée aux enseignants du second degré afin d'enrichir leurs connaissances et leur culture scientifique en chimie. En fonction des académies, cette journée de rencontres-métiers avec des équipes de recherche se déroulera le **mercredi 20 mars 2019** ou le **mercredi 3 avril 2019** dans 25 villes de France.

Cette formation propose, le matin, une conférence principale sur les dernières avancées de la chimie dans les domaines de l'énergie, des matériaux, de l'environnement et de la santé, assurée par un scientifique reconnu, membre de la direction scientifique de l'INC, suivie d'une conférence complémentaire sur l'un des thèmes abordés assurée par un chercheur en chimie d'un laboratoire local. Des visites d'expériences dans des laboratoires régionaux se dérouleront l'après-midi.

• Pour en savoir plus : <http://anneedelachimie.cnr.fr/journees-de-formation> ou contactez votre inspecteur pédagogique régional.

### Matières à penser : nouveau blog du CNRS



De l'atome au matériau, la chimie donne matière(s) à penser. Qu'ils touchent aux nanomédicaments, aux téléphones mobiles, aux véhicules à hydrogène ou à l'utilisation de la biomasse, des chimistes explorent de nouvelles pistes en tenant compte des enjeux environnementaux et sociétaux. Lancé à l'occasion de l'Année de la chimie, ce nouveau blog est une invitation à découvrir leurs travaux et leurs réflexions. Première « entrée en matière » : « La force du mou », où Alba Marcellan, enseignante-chercheuse à Sorbonne Université, nous parle de ses recherches consacrées à la matière molle.

• <https://lejournel.cnr.fr/nos-blogs/matieres-a-penser>

### Village de la Chimie 2019



Quels métiers pour demain ? Quelles filières et formations ? Depuis plus de quinze ans, le Village de la Chimie, des sciences de la nature et de la vie a pour vocation de répondre à ces questions

et d'apporter aux jeunes – des collégiens de 4<sup>e</sup>-3<sup>e</sup> jusqu'aux étudiants en fin de cursus – une information concrète et pratique sur les métiers de la chimie et les formations pour les exercer.

Lieu d'échanges unique et exceptionnel, il ouvrira ses portes, non pas au Parc floral comme pour les précédentes éditions, mais à la **Cité des sciences et de l'industrie (Paris 19<sup>e</sup>) les 15 et 16 février prochain**. Écoles, entreprises et scientifiques seront au rendez-vous cette année encore, et tout particulièrement dans le cadre de l'Année de la chimie de l'école à l'université, pour permettre aux jeunes de bâtir leur avenir professionnel.

Au programme : démonstrations, conférences, tables rondes, outils destinés aux enseignants, relectures de CV... pour une meilleure connaissance des métiers et formations de la chimie. Sous l'impulsion de la section régionale Ile-de-France de France Chimie, start-up, PME et grandes entreprises de la profession participent à cette initiative, mais également un grand nombre d'entreprises d'autres secteurs d'activité qui emploient des chimistes. De solides partenariats ont été tissés avec la Société Chimique de France, Universcience, la Fondation de la Maison de la Chimie, le Collège de France et l'Académie des sciences.

**Rejoignez l'aventure\*** et profitez de cette année exceptionnelle pour mettre en avant votre entreprise, faire connaître les métiers passionnants qui s'y exercent et susciter les vocations dont vous avez et aurez besoin. Les jeunes ont besoin de vous pour découvrir les métiers de notre filière !

• [www.villagedelachimie.org](http://www.villagedelachimie.org) (entrée gratuite, inscription recommandée).

\* Contact : Philippe Souweine, [p.souweine@uic-idf.fr](mailto:p.souweine@uic-idf.fr)

**Rendez-vous sur  
[www.annedelachimie.fr](http://www.annedelachimie.fr)  
pour suivre  
toutes les actions programmées**

## Recherche et développement

### Un nouvel équipement pour séparer des molécules chirales à l'ENSCR

L'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR) s'est dotée d'un nouvel équipement, une chromatographie en fluide supercritique, qui a pour particularité de permettre l'accélération du temps de processus de séparation de molécules chirales tout en respectant davantage l'environnement.

Le recours à la chromatographie en fluide supercritique est une technique innovante et efficace, mais encore peu utilisée dans les laboratoires de recherche en raison de son coût élevé. L'équipe de recherche « Organométalliques : matériaux et catalyse » (OMC, UMR CNRS 6226), spécialisée dans la production de molécules chirales par catalyse asymétrique, bénéficie dorénavant de ce nouvel équipement pour son besoin permanent de séparation des énantiomères.

Dans le cas de chromatographie en fluide supercritique, à l'inverse d'une chaîne HPLC classique où l'on travaille uniquement avec des solvants, on place la phase mobile en conditions supercritique entre un gaz (le CO<sub>2</sub>) et un co-solvant. Cet état (entre l'état liquide et l'état gazeux)



permet d'augmenter les interactions des molécules avec une phase stationnaire (colonnes) et donc d'augmenter considérablement les séparations. Plus concrètement, il est possible de travailler avec du CO<sub>2</sub> à l'état supercritique, et donc de diminuer fortement l'utilisation de solvants organiques toxiques pour l'environnement. L'impact financier de ce type d'analyse est également fortement diminué avec un coût lié au CO<sub>2</sub> bien inférieur à celui d'un solvant organique classique. Enfin, à l'extrémité de cet équipement est placé un détecteur DEDL qui permet de détecter un plus grand nombre de composés ; les chercheurs ne sont donc plus obligés de se concentrer sur des molécules visibles dans l'ultraviolet.

L'ENSCR bénéficie ainsi de coûts financiers réduits, de temps d'analyses considérablement diminués (une cinquantaine d'analyses peuvent être effectuées en moins de douze heures contre quatre jours auparavant), et du maintien d'une recherche compétitive par rapports à d'autres laboratoires internationaux.

• Source : ENSCR, 10/09/2018.

### Inauguration d'une unité mixte internationale franco-coréenne en chimie à Séoul

L'unité mixte internationale (UMI) « Building Blocks for FUTURE Electronics » (2BFuel) a été inaugurée le 5 octobre dernier par Antoine Petit, PDG du CNRS, et Wonyong Lee, vice-président recherche de l'Université de Yonsei.

Initiée par les professeurs Eunkyong Kim (Université de Yonsei), Jeong Won Wu (Université féminine Ewha) et André-Jean Attias (Sorbonne Université), cette UMI permet des recherches sur les matériaux fonctionnels pour l'optique et l'électronique ainsi que les systèmes. Le projet vise à développer les briques élémentaires de l'électronique du futur, pouvant conduire à de nouveaux systèmes d'électronique organique imprimable en 3D dont les chercheurs de l'UMI testeront les propriétés. L'intérêt d'une telle démarche en Corée est évident compte tenu de la présence d'industriels majeurs dans le domaine.

L'UMI est dotée en France d'un site miroir, le Laboratoire Parisien de Chimie Moléculaire (CNRS/Sorbonne Université), d'où est issu André-Jean Attias.

La coopération entre la France et la Corée du Sud autour de ces thèmes de recherche est déjà ancienne. Après plusieurs années de coopération, la plupart des membres fondateurs de l'UMI 2BFuel avaient déjà créé en 2010 un

réseau international de recherche (GDRI) sur les matériaux pour l'optique et l'électronique, baptisé Fun Mood. Ce GDRI a permis l'organisation d'ateliers internationaux, la co-organisation d'écoles d'hiver, des échanges d'étudiants et une trentaine de publications communes. Deux ans auparavant, la France et la Corée avaient déjà créé le Centre de recherche CNRS-Ewha (CERC) sur le campus de l'Université Ewha, à Séoul. Un partenariat récent entre Fun Mood et le CERC a permis d'élaborer des systèmes et des études de dynamique ultrarapide par montage pompe-sonde à l'Université d'Ewha. Le dynamisme de cette collaboration et la qualité de ses travaux ont démontré son utilité et la nécessité de la consolider au sein d'une unité mixte internationale, renforcée par l'arrivée de nouveaux partenaires.

• Source : CNRS, 05/10/2018.

### « Desir » : un laboratoire commun pour suivre en direct une synthèse chimique grâce à la RMN

Le CEA, le CNRS et la société CortecNet – un des leaders mondiaux de consommables RMN et d'isotopes stables – avec le soutien de l'Agence nationale de la recherche (ANR) \*, ont lancé leur laboratoire commun nommé « Desir » (Détection efficace et sensible d'intermédiaires réactionnels par RMN). L'objectif est de développer des instruments permettant le suivi *in situ* de synthèses chimiques par RMN.

Cette avancée intéresse la R & D académique et industrielle en chimie. En effet, les laboratoires pharmaceutiques et les industries des cosmétiques et de la chimie fine doivent innover et proposer de nouvelles molécules, dont ils doivent élaborer et contrôler toutes les étapes de synthèse. Ce processus long et fastidieux pourrait être raccourci de manière significative par un suivi *in situ* des réactions de synthèse grâce au concept proposé par Desir.

Le « LabCom Desir » vise à augmenter de manière significative la capacité d'analyse de réactions chimiques en installant au sein d'un spectromètre RMN un mini-réacteur chimique et un système de flux contrôlé pour analyser en temps réel tous les produits simultanément. Cette idée prend corps aujourd'hui grâce aux avancées récentes de la microfluidique et des techniques d'impression 3D qui autorisent en particulier la miniaturisation des structures complexes requises pour un réacteur chimique.

Dans un premier temps, le laboratoire commun porté par le laboratoire Nanosciences et innovation pour les matériaux, la biomédecine et l'énergie (NIMBE, UMR 3685 CEA/CNRS) et CortecNet développera un démonstrateur technologique simplifié qu'il précommercialisera d'ici un à deux ans. Les retours d'expérience permettront de progresser jusqu'à une conception plus élaborée au terme des trois années de financement de l'ANR. Les chercheurs devront notamment relever le défi de la conception microfluidique de l'injection contrôlée de réactifs et de l'agitation amagnétique du mélange réactionnel, et développer un dispositif de mesure et de contrôle de la température et de la pression au cœur du mini-réacteur.

• Source : CEA, 01/10/2018.

\* Programme LabCom financé par l'ANR (convention ANR-17-LCV2-0002).

### Remise en cause du lien entre pollution par des particules de magnétite et maladie d'Alzheimer

La magnétite, qui est l'un des principaux minerais de fer, présente une très forte stabilité, y compris à l'échelle des

temps géologiques. Pourtant, une étude parue en 2016 a suggéré que des nanoparticules de magnétite provenant de la pollution atmosphérique pouvaient pénétrer dans le cerveau par inhalation et, en se liant au peptide amyloïde\*, provoquer une dégénérescence neuronale responsable de la maladie d'Alzheimer [1].

Des chercheurs du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS viennent de remettre en cause ce lien [2]. Ils ont reproduit les expériences dans les conditions de température et de pH identiques aux conditions physiologiques et ont montré que la magnétite est incapable de se lier au peptide amyloïde et d'induire des réactions d'oxydation. Ce résultat, en accord avec la très grande stabilité de la magnétite, permet de penser que la magnétite est inerte *in vivo* et qu'il est donc très peu probable qu'elle soit impliquée dans la dégénérescence neuronale observée dans la maladie d'Alzheimer. Cette étude doit conduire à une relecture attentive des travaux exprimant le caractère dangereux de la magnétite dans le cerveau humain.

• Source : CNRS, 10/10/2018.

\* Les peptides amyloïdes sont des petites protéines localisées dans le cerveau, souvent sous forme de plaques chez les patients atteints par la maladie d'Alzheimer. Les amyloïdes peuvent se lier à des métaux, en particulier le cuivre et le fer, normalement présents dans le cerveau, mais dont la quantité et la répartition sont perturbées lors de la maladie d'Alzheimer. L'ensemble amyloïde-métal peut réagir avec l'oxygène en présence de réducteurs et générer des espèces réduites de l'oxygène (radicaux libres) toxiques pour les neurones.

[1] Maher B. *et al.*, Magnetite pollution nanoparticles in the human brain, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2016**, *113*, p. 10797.

[2] Gumpelmayer M., Nguyen M., Molnár G., Bousseksou A., Meunier B., Robert A., Magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> has no intrinsic peroxidase activity, and is probably not involved in Alzheimer's oxidative stress, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, doi: 10.1002/anie.201807676.

## Industrie

### Ilham Kadri nommée à la tête de Solvay



Une nouvelle ère s'ouvre pour Solvay : le conseil d'administration a approuvé à l'unanimité début octobre la nomination d'Ilham Kadri en tant que présidente du Comité exécutif, CEO et administratrice de Solvay à compter du 1<sup>er</sup> mars 2019. À cette date, elle succèdera officiellement à Jean-Pierre Clamadieu qui a été élu à la présidence du conseil d'administration d'Engie et quittera ses fonctions chez Solvay. Ilham Kadri rejoindra Solvay le 1<sup>er</sup> janvier pour une période de transition de deux mois avant de prendre les commandes du groupe et poursuivre sa stratégie de transformation.

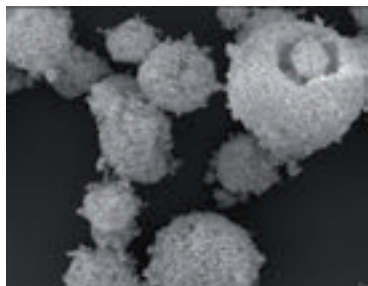
Elle occupe actuellement les fonctions de CEO et présidente de la société américaine Diversey, spécialisée dans les technologies et services pour l'hygiène, qu'elle dirige depuis 2013. Elle en a assuré la transformation et le redressement avant d'en conduire la cession à un fonds d'investissement. Ilham Kadri apportera à Solvay une expérience internationale diversifiée acquise aux États-Unis, en Europe, au Moyen-Orient et en Asie, au sein de groupes internationaux de premier plan tels que Shell-Basell, UCB-Cytec, Huntsman, Dow Chemical.

« Je me réjouis de rejoindre le groupe Solvay dont la passion pour la science, les valeurs et la transformation récente font écho à mon propre parcours. Dès mon arrivée, je travaillerai aux côtés des équipes afin d'accélérer une création de valeur basée sur

*l'innovation, la collaboration, une culture centrée sur le client et une vision partagée. Ce sont les fondamentaux qui guideront mon action au sein de Solvay », a déclaré Ilham Kadri. De nationalité franco-marocaine, elle est titulaire d'un diplôme d'ingénieur de l'École d'Application des Hauts Polymères de Strasbourg et docteur en physico-chimie macromoléculaire, diplômée de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.*

• Source : Solvay, 09/10/2018.

## Un pas décisif vers l'industrialisation de MOF



Billes de MOF après atomisation (80  $\mu\text{m}$ ).

Meilleure compression de gaz pour leur stockage, solutions de refroidissement pour les data center ou les bâtiments, purification de l'air, accélération de cicatrisation... autant d'applications pour lesquelles les matériaux nanoporeux (MOF) seront utilisés pour répondre aux grands défis de demain (santé et énergie). En 2018, les partenaires du projet européen ProDIA<sup>(1)</sup> ont développé deux procédés de synthèse des MOF à l'échelle préindustrielle et à un coût compétitif rendant possible ces applications.

Depuis la découverte du premier solide MOF en 1999, il en existe aujourd'hui plusieurs milliers à l'échelle des laboratoires et dix articles scientifiques paraissent chaque jour en moyenne sur le sujet, un rythme qui dépasse tous les records. Cependant, leur fort potentiel a été limité jusqu'à présent par leur synthèse à l'échelle industrielle pour des raisons techniques et économiques.

Les partenaires du projet ProDIA ont développé deux procédés innovants pour la synthèse et la mise en forme de MOF. L'adaptation de cette synthèse permet de la rendre

compatible à l'échelle industrielle. Elle se fait en milieu aqueux sans utiliser de solvants organiques et de sels, ce qui était jusqu'alors le passage obligé pour obtenir des matériaux MOF de haute pureté. Grâce à sa ligne pilote préindustrielle, la plateforme d'innovation collaborative située en région lyonnaise Axel'One a validé l'extrapolation de cette synthèse. Outre les verrous technologiques liés à la production qui ont été levés, les critères de coûts, de disponibilité des matières premières, de sécurité à la production et de toxicité à l'usage ont été remportés. Un des verrous techniques portait sur la stabilité des MOF, notamment à cause de leur structure hybride organique-inorganique. Le projet s'est concentré en particulier sur des MOF de la famille UiO-66, à base de zirconium, qui montrent une stabilité thermique aussi bonne que les charbons actifs.

Cette famille de MOF a d'ailleurs fait l'objet du premier développement de procédé par l'Université d'Oslo et le CNRS. La poudre cristalline peut être extrudée sans perte de propriétés poreuses. Un lot pilote de 150 kg a été produit avec un rendement de plus de 95 %. La start-up MOFapps proposera ainsi des adsorbants MOF à base de zirconium pour la purification de l'air, notamment en tant que cartouches de protection individuelle contre l'ammoniac (doublant le temps d'utilisation des cartouches par rapport aux adsorbants actuels). Le second procédé concerne la synthèse par atomisation du MOF « HKUST-1 ». Il a été réalisé par Axel'One sur un pilote aux caractéristiques uniques en Europe. Avec ses 10,5 m de hauteur, cet outil d'atomisation peut fonctionner en vase clos sous azote (conditions ATEX). L'unité pulvérise les gouttelettes du mélange réactionnel pour former et sécher le solide nanoporeux en même temps. Plusieurs dizaines de kilogrammes de produit sec de haute pureté sont obtenus en quelques heures seulement. Ce succès à l'échelle pilote permet d'envisager des capacités de production en continu de 300 kg/jour pour un atomiseur d'échelle industrielle avec un coût de production compatible aux attentes du marché.

• Source : Axel'One, 18/10/2018.

(1) Le projet ProDIA réunit Axel'One, CNRS, ENGIE, IFP Energies nouvelles (France), Fraunhofer IKTS (All.), l'Institut Catalan des Nanosciences (Espagne), Johnson Matthey, MOF Technologies, l'Université de St Andrews (R.-U.), MOFapps, SINTEF et l'Université d'Oslo (Norvège). [www.prodia-mof.eu](http://www.prodia-mof.eu)

## Grand Prix 2018 « Les jeunes journalistes de la chimie »



Ouvert aux étudiants journalistes, ce Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie<sup>(1)</sup> vise à faciliter le dialogue entre le monde scientifique et le grand public. Il récompense chaque année un binôme d'étudiants journalistes (5 000 € et la publication de leur article dans la presse écrite). Les participants doivent partager leur découverte et convaincre le jury : une expérience grandeur nature de leur futur métier, incontestablement enrichissante, qui leur

permet de prendre conscience du rôle social et pédagogique qu'ils pourront jouer.

Quinze écoles de journalisme participent au concours avec pour objectif de réaliser le meilleur reportage (article et interview filmée) sur un thème d'actualité lié à la science et en particulier à la chimie. Le but est de stimuler la créativité et de tester le professionnalisme des jeunes étudiants à travers l'écriture d'un article de fond, documenté et enrichi de témoignages de source professionnelle, et d'une interview filmée (complémentaire de l'article) d'un professionnel référent du domaine, sur un thème libre d'actualité touchant la chimie.

Présélectionnés sur dossier parmi cinquante projets par un jury de professionnels, quatre binômes ont eu deux mois pour réaliser leur enquête et leur tournage, avec le matériel et l'appui technique de Ma Chaîne Étudiante. Une équipe de tournage les a suivis tout au long du concours, et chaque étape clé a été filmée afin de constituer une série de sept épisodes de 3 à 5 mn retraçant le parcours des binômes du brief de départ jusqu'à la cérémonie de remise du Prix. Ces épisodes sont diffusés sur Ma Chaîne Étudiante, la chaîne TNT IDF Demain et le site web MCETV.fr<sup>(2)</sup>.

Les thèmes choisis par les binômes de cette 3<sup>e</sup> saison n'étaient pas forcément simples au premier abord, mais tous susceptibles d'intéresser le public. Ce sont deux étudiants de l'École supérieure de journalisme de Lille, **Benjamin Robert et Jimmy Leyes**, qui ont remporté le Prix 2018 avec une enquête menée auprès de chercheurs lyonnais de la start-up LabSkin Creations et de l'Institut de Chimie et de Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires sur la bio-impression, ou la fabrication de peau *in vitro* : « **L'impression fait peau neuve** »<sup>(3)</sup>. Les trois autres sujets portaient sur la chimie interstellaire, une pilule pour oublier : le propranolol – ou comment réduire les souvenirs traumatiques ? – et comment éviter la contamination par la salmonelle.

(1) <https://actions.maisondelachimie.com/les-prix-de-la-fondation/grand-prix-des-jeunes-journalistes-en-chimie>

(2) <https://mctv.fr/gpjjc/#>

(3) <https://vimeo.com/291952634>



## Le pétrole de A jusqu'à Z Petit dictionnaire

M. Ezran  
326 p., 34 €  
L'Harmattan, 2017

Maurice Ezran, ingénieur ENSEM de Nancy et docteur-ingénieur, a accompli sa vie professionnelle dans l'industrie parapétrolière, depuis les années 1950 jusqu'aux années 1980. Il a donc vécu l'essor considérable des techniques d'exploration, production, transport et raffinage du pétrole en réponse à celui de la demande mondiale au cours des « trente glorieuses ». Ses pérégrinations, sa curiosité et sa vocation à l'histoire en ont fait un témoin privilégié des nombreux événements géopolitiques qui continuent d'être sous-tendus par les luttes pour le contrôle des mannes pétrolières et gazières. Il est en outre un grand connaisseur des personnalités, innovateurs, entrepreneurs et hommes d'État qui, depuis la deuxième moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, ont forgé ou décisivement infléchi l'industrie des hydrocarbures. Ce onzième opus nous livre un résumé de sa vaste érudition, sous la forme d'un petit dictionnaire traitant chaque sujet en quelques pages au plus, un paragraphe *a minima*. Cela se lit très agréablement

de A à Z, et ce classement alphabétique permettra au lecteur gourmet de s'y rafraîchir la mémoire commodément selon son besoin, tout comme au lecteur pressé d'y picorer en urgence.

Ce dictionnaire couvre les champs scientifique, technique, historique, géopolitique et humain de l'aventure pétrolière. Il est très vivant, notamment par l'abondance des anecdotes.

L'auteur n'est pas chimiste et les férus de notre discipline relèveront çà et là quelques imprécisions ou raccourcis, mais qui n'introduisent jamais de trop graves contresens. Par exemple, le procédé Fischer-Tropsch n'est pas clairement distingué du procédé d'hydroliquéfaction du charbon (p. 78 et 151), et il n'est pas précisé que les variantes GTL, CTL, BTL ne se distinguent que par la source d'hydrocarbures soumise à la gazéification en CO + H<sub>2</sub> (gaz, charbon, biomasse). Le cracking catalytique n'utilise pas un catalyseur bimétallique à base de platine (confusion avec le reforming, p. 79). L'hydrodésulfuration ne vise pas seulement à désodoriser les coupes de distillation (p. 96). Le vapocraquage du propane ne conduit pas seulement à de l'éthylène (p. 250), et ce n'est pas non plus le CO<sub>2</sub> émis par la combustion des hydrocarbures qui rend l'atmosphère des métropoles irrespirable en été (p. 247).

Mis à part ces petites offenses au sens chimique, ce livre peut être recommandé à quiconque se préoccupe de nos jours de l'énergie, de son rôle fondamental

pour l'humanité et des modalités de la « transition énergétique ». Les nombreux ennemis du pétrole eux-mêmes y gagneront une meilleure connaissance de leur adversaire, ce qui serait une sage précaution.

**Hervé Toulhoat**



## La théorie des groupes en chimie

F. Volatron, P. Chaquin  
352 p., 28 €  
De Boeck Supérieur, 2017

La publication d'un livre d'enseignement de la chimie par des auteurs dont les qualités pédagogiques sont bien connues de nos lecteurs, entre autres, attire toujours l'attention, et celui-ci ne déroge pas à la règle.

Ce livre traite de manière pratique, avec un minimum de mathématiques, la théorie des groupes en chimie, plus particulièrement le calcul des orbitales moléculaires par la théorie des groupes. Il est destiné à un public d'étudiants de licence et master de chimie ou d'écoles d'ingénieurs.

Il est présenté en dix chapitres, se terminant chacun par cinq exercices illustrant le thème, et dont on trouvera les solutions à la fin de l'ouvrage, ainsi que des éléments de bibliographie.

Avant tout, je tiens à signaler l'excellent rappel de chimie quantique sur les opérateurs, les fonctions d'onde et les orbitales atomiques et moléculaires, y compris la méthode des fragments, le tout en vingt pages qui en font un résumé de grande qualité, certes synthétique mais très clair de ces notions fondamentales.

La présentation des groupes de symétrie est très simple, avec les résultats bien mis en évidence : citons sur l'exemple de la molécule d'allène qu'un axe de rotation impropre est bien une opération de symétrie bien que le produit des deux opérations le constituant ne le soit pas forcément. La possibilité d'existence simultanée

### Vocabulaire de la chimie et des matériaux

#### Termes, expressions et définitions publiés au *Journal officiel*

Ministère de la Culture, Délégation générale à la langue française  
et aux langues de France, 2018



Cette publication regroupe près de 600 termes et définitions issus des travaux des groupes d'experts chargés de la chimie et des matériaux, mais aussi de la biologie, de l'ingénierie nucléaire, de la santé et de la médecine ainsi que de la spatologie. Ces travaux permettent d'observer l'évolution d'une science qui ne cesse de mettre les disciplines en mouvement : biologie moléculaire, cristallographie, physique, spatologie, nanosciences... toutes disciplines qui modifient en profondeur la confection des matériaux et la construction d'objets du quotidien.

Comme tous les autres vocabulaires thématiques édités par la Délégation, ce *Vocabulaire* est consultable librement en ligne et téléchargeable au format pdf\*.

\*[www.franceterme.culture.fr](http://www.franceterme.culture.fr), rubrique Librairie.

de nombreux éléments de symétrie est assistée par une présentation soignée et claire, illustrée par un exercice détaillé de cours avec  $BH_3$ .

La représentation matricielle d'un groupe de symétrie est enrichie par des compléments sur les espaces vectoriels et la représentation matricielle est logiquement abordée. Les représentations irréductibles sont illustrées sur l'exemple de la molécule d'ammoniac. Les tables de caractère sont décrites en annexe.

Les orbitales moléculaires sont présentées comme des bases des représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule concernée. Le cyclobutadiène est une bonne étude de cas. La méthode des fragments est généralisée en insistant bien sur le fait que seules les orbitales de fragment (qui sont les bases des mêmes représentations irréductibles) peuvent se combiner entre elles.  $BH_3$ ,  $CH_4$  et les complexes octaédriques sont traités directement dans le cours du chapitre.

Le chapitre 5, le plus mathématique, aborde la détermination de représentations avec le produit tensoriel; des applications directes à des complexes comme le chrome-dibenzène sont détaillées. Le recouvrement de deux orbitales est ensuite abordé pour montrer que deux orbitales ne peuvent se combiner que si elles ont les bases d'une même représentation irréductible. Le moment de transition dans l'approximation orbitale a été revisité ici avec l'exemple de l'éthylène et des transitions ( $d \rightarrow d$ ) dans les complexes octaédriques ou de transfert de charge comme dans l'ion permanganate.

Les derniers chapitres sont passionnants. On y traite de la spectroscopie infrarouge et Raman avec les mouvements de vibrations et rotations des molécules adaptés à la symétrie de la molécule (exemple de l'eau). L'effet Jahn-Teller est abordé sous l'aspect d'un développement mathématique de l'énergie potentielle; l'exemple des déformations du cation du cyclobutadiène est édifiant à ce sujet pour un développement au premier ordre, le développement au second ordre permet alors d'expliquer la non-planéité de la molécule d'ammoniac comme celle du méthane. La théorie des bandes est présentée comme une application des groupes à caractères complexes. La symétrie des états singulet et triplet est rapidement présentée à la fin à l'aide du produit

tensoriel symétrisé ou antisymétrisé. Pour terminer, on peut signaler que les auteurs ont abordé les groupes infinis à partir des groupes finis avec clarté, ce qui permet d'expliquer les noms des représentations irréductibles utilisées en spectroscopie.

On peut ainsi constater la richesse des applications évoquées dans cet ouvrage qui démystifient un peu la théorie des groupes; celle-ci ne doit pas se limiter à un long développement mathématique mais être reliée à des interprétations rigoureuses bien que simples dans leur approche. Cet ouvrage passionnant, lu avec attention, a permis au béotien que j'étais sur certains points de prendre conscience de l'intérêt de la théorie des groupes dans des domaines d'applications que je ne soupçonnais pas.

Merci aux auteurs d'avoir fait un très gros effort de synthèse pour atteindre ce haut niveau d'explications dans un ouvrage de langue française.

**Jean-Pierre Foulon**



### **Sustainable inorganic chemistry**

D.A. Atwood (ed.)

565p., 187,50 €

Wiley, 2016

Ce volume de la collection «Encyclopedia of inorganic and bioorganic chemistry» est au premier abord particulièrement d'intérêt pour la mise en œuvre d'une chimie durable à partir de matières premières renouvelables et recyclées. Il présente pas moins de 35 articles bien documentés illustrant parfaitement les principes de la chimie verte énoncés par Paul Anastas et John Warner en 1998. Parmi les thèmes abordés, il faut mentionner prioritairement le recyclage d'éléments rares, l'utilisation de matières premières renouvelables, la recherche de nouveaux solvants, la catalyse, et la prise en compte des conséquences environnementales et sociétales.

La disponibilité et le recyclage des éléments rares ou/et prioritairement utilisés dans l'industrie de ce XXI<sup>e</sup> siècle sont en effet indispensables pour mener à bien la transition énergétique, ainsi que le développement de l'électrochimie et de l'intelligence artificielle.

L'utilisation de matières premières renouvelables (carbohydrates ou lignocelluloses) et de certaines matières excédentaires ou recyclées provenant de l'agriculture, de l'agroindustrie et autres, est un secteur qui nécessite la recherche de nouveaux procédés économes en atomes et en énergie (catalyse chimique et enzymatique) pour la production de grands intermédiaires de la chimie, de produits de spécialités et de chimie fine, de matériaux et polymères... pour de nombreux domaines d'application qui sont répertoriés.

La recherche de nouveaux solvants est essentielle pour la mise en œuvre des réactions à partir de composants de la biomasse (dont la composition est différente de ceux issus des gisements de carbone fossile). En effet, parmi les solvants – famille de composés très importante pour tous les domaines de la chimie –, quelques-uns utilisés usuellement ne «répondent pas» à la réglementation REACH. Outre l'eau, le dioxyde de carbone en conditions supercritiques et certains hydrocarbures fluorés, de nouveaux composés tels que les liquides ioniques ont fait l'objet d'une attention particulière. Ces solvants peuvent constituer en effet une alternative attractive pour le fractionnement de la biomasse et pour mettre en œuvre des réactions à partir des fractions obtenues, y compris des réactions enzymatiques. Une approche technico-économique, incluant évidemment les coûts matières, la toxicité, le recyclage..., est présentée en fonction des avancées scientifiques du moment.

Toutes ces réactions et milieux réactionnels nécessitent de nouveaux procédés et de nouveaux catalyseurs. Il n'est peut-être pas inutile de rappeler que la catalyse (utilisée dans environ 70% des procédés chimiques industriels) permet d'accroître la productivité par augmentation simultanée de la vitesse et de la sélectivité d'une réaction.

Un bon nombre d'exemples sont cités ainsi qu'une présentation synthétique de la préparation de nouveaux catalyseurs ou nanomatériaux indispensables pour accroître les performances des réactions. L'utilisation et l'association de méthodes physiques telles que les micro-ondes ou les photons (photocatalyse) fait également l'objet de quelques articles. Dans ce dernier cas, l'utilisation de photocatalyseurs à base de métaux abondants comme le nickel et le cuivre doit être soulignée



pour la photosynthèse artificielle et la production d'hydrogène.

Concernant la prise en compte des conséquences environnementales et sociétales et la nécessité de limiter les rejets néfastes ou/et de leur appliquer un traitement approprié avant retour dans l'atmosphère et les rivières, une révision de l'efficacité des traitements des rejets aqueux est présentée, incluant la possibilité d'éliminer de très faibles teneurs en produits toxiques comme les liquides ioniques.

En conclusion, cette importante contribution, particulièrement bien documentée et préparée par plus de soixante auteurs, est tout à fait d'intérêt pour tous les scientifiques impliqués dans le grand domaine prioritaire de la chimie durable.

**Joël Barrault**



**La douleur n'est pas une fatalité !  
Comprendre et apprivoiser  
la douleur**

O. Robert, B. Calvino  
184 p., 19 €  
Éditions Quæ, 2018

Ce livre se propose tout d'abord de nous remémorer les multiples facettes de la douleur, ce qu'elle est et pourquoi elle est nécessaire. Puis au travers de divers exemples vécus, il vise à nous donner des conseils pour la juguler : comprendre et apprivoiser la douleur en est d'ailleurs le sous-titre. Disons-le tout de suite, ce livre n'est pas un traité de médecine ni un recueil de conseils pratiques, encore qu'il tient un peu des deux.

En préambule, les auteurs nous rappellent que la douleur a longtemps été un sujet ignoré, voire tabou. Abolir la douleur était perçu comme un pacte diabolique, un défi à Dieu lui-même à une époque puritaine, puis plus près de nous, comme ayant une valeur médicale, constituant ainsi une « sentinelle de vie ». Ne dit-on pas encore aujourd'hui : « Il faut souffrir pour être belle [ou beau] », « pour réussir »... Ces dictons que l'on connaît toujours illustraient bien l'état d'esprit qui régnait il n'y a pas si longtemps.

Certes la douleur est un symptôme nécessaire, qui met en garde le patient

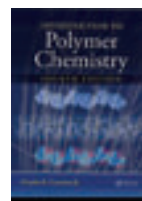
vis-à-vis d'accidents physiologiques plus ou moins graves. Un exemple paradoxal est celui du diabète, mal indolore mais responsable d'effets catastrophiques à long terme. Il faut toutefois considérer la douleur aiguë qui constitue en général ce mécanisme de défense transitoire, de la douleur chronique qui doit être considérée comme une maladie à part entière. Cette dernière nécessite que l'on s'y arrête un peu plus, même si elle est parfois considérée, à tort, comme imaginaire. Comme le précisent les auteurs, la Haute Autorité de Santé (HAS) en a d'ailleurs donné cette définition : « La douleur est ce que la personne qui en est atteinte dit qu'elle est, existant dès lors qu'elle affirme la ressentir. » Et pourtant, même si cela peut paraître surprenant, la douleur n'a été prise en compte en thérapeutique que depuis peu : il faudra attendre les années 1980 pour voir se créer des centres antidouleurs.

La genèse, les origines et le mode de propagation vers le cerveau sont aujourd'hui assez bien connus, de même que les mécanismes physiologiques de défense dont nous sommes naturellement pourvus (cf. les morphines endogènes). On peut dès lors imaginer que nous avons tous les éléments en main pour la contrôler. Ce n'est, hélas, pas tout à fait vrai. Bien que ce domaine représente un marché de 25 milliards d'euros, peu de médicaments nouveaux ont été mis sur le marché depuis fort longtemps. Peut-être que l'un des obstacles majeurs à ceci tient-il aux difficultés du transfert de la recherche de l'animal à l'homme. On connaît par ailleurs les échecs dans les traitements des maladies neuronales comme la maladie d'Alzheimer, celle de Parkinson, le cerveau étant un organe diablement complexe. Pour pallier ce relativement faible arsenal thérapeutique, cet ouvrage nous informe qu'en se tournant vers des techniques de neurostimulation, ou vers des approches psychocorporelles comme l'hypnose, la méditation, la relaxation ou l'acupuncture, il est possible de maîtriser ou tout au moins de mieux contrôler la douleur. Comme le précise le Professeur Grimaldi dans la préface, si on ne peut supprimer une douleur chronique, on peut l'atténuer, la moduler, la rendre supportable. Ce peut être par l'éducation thérapeutique du patient (ETP), laquelle vise à l'aider à gérer au mieux sa vie avec une maladie chronique. Selon le HAS, cet ETP est un processus continu, qui fait partie

intégrante et de façon permanente de la prise en charge du patient.

Toutefois, soulignons-le, même si ce livre est un formidable message d'espoir, celui d'aider les patients à retrouver une qualité de vie, il n'y a pas de recette miracle ou universelle en la matière. Chacun se forgera sa propre expérience. Bien écrit, facile à lire, il devrait susciter la curiosité de tous ceux qui, à un moment ou à un autre, sont ou seront confrontés à la douleur, c'est-à-dire chacun de nous.

**Claude Monneret**



**Introduction to polymer  
chemistry (4<sup>th</sup> ed.)**

C.E. Carraher Jr.  
560 p., 49,99 €  
CRC Press, 2017

La réédition de ce livre d'enseignement destiné à des étudiants de niveau premier cycle universitaire, dont les qualités pédagogiques sont à mentionner avec vigueur, est la bienvenue. Chaque chapitre comporte un glossaire et est suivi d'une trentaine de petites questions qui sont des tests de compréhension du cours. On pourra cependant regretter l'absence d'éléments de réponses pour certains exercices. Les photographies très bien choisies illustrent les nombreuses applications des polymères, les développements économiques sont bien explicités, et un index précis termine le livre.

On notera avec plaisir de nombreux tableaux d'exemples pratiques, ainsi que la présence du tableau des nomenclatures pratiques des polymères. La notion de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) est abordée très tôt et le tableau des T<sub>g</sub> est très explicité. Les méthodes de détermination des T<sub>g</sub> sont abordées simplement par l'étude systématique des propriétés colligatives classiques.

La présentation des masses molaires moyennes est très claire et devrait être appréciée par les étudiants débutants.

On rencontre bien sûr les types de mécanisme de réactions dites de polycondensation et de polymérisation radicalaire, anionique et cationique, sans oublier les copolymérisations avec à chaque fois des développements

complets sur les cinétiques et propriétés physiques et les applications pratiques des polymères obtenus.

Il faut souligner également un beau chapitre très simple dans sa présentation sur les polymères naturels. L'auteur a abordé dans un chapitre spécial les polymères inorganiques avec de nombreux exemples (ciments, silicates avec les vitraux, sol-gels, quartz, noir de carbone, céramiques, zéolithes). Le chapitre sur les propriétés mécaniques est très clair pour les débutants. Il en est de même pour les techniques industrielles de fabrication.

En conclusion, ce bon livre d'introduction sur les polymères pourra servir de référence lors de la préparation d'un cours dans ce domaine.

**Jean-Pierre Foulon**



### **Polymer chemistry**

S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken  
577 p., 105,49 €  
Springer, 2017

Ce livre d'enseignement sur la chimie des polymères, qui correspond à la traduction de la première édition de 2015, est plutôt destiné à un public d'étudiants avancés dans leurs études (master).

La typographie, très agréable, rend le texte facile à lire et les figures et schémas sont très clairs. Chacun des 22 chapitres est présenté avec un plan précis et se termine par un petit nombre de références choisies. L'index est très complet. La rigueur de l'écriture est aussi à souligner, notamment pour l'écriture des équations bilan des réactions de polymérisation. On regrettera cependant l'absence d'exercices.

Le chapitre 2 sur les polymères en solution présente clairement le modèle dit de la chaîne avec un développement mathématique apprécié. L'étude thermodynamique y est complètement présentée, avec en particulier l'aspect statistique. Le chapitre 3 sur la détermination des masses molaires est très complet avec de nombreux développements mathématiques très utiles. Il est de même pour les deux chapitres suivants sur les déterminations des températures vitreuse et de fusion

et sur l'étude de la viscoélasticité avec les différents modèles de Maxwell, Voigt Kelvin et Buger.

Les réactions de polycondensation sont illustrées de tableaux clairs d'équations chimiques et de développements mathématiques sur la cinétique de formation des chaînes avec une grande rigueur, et de nombreux exemples pratiques et industriels. Les réactions de polymérisation radicalaire sont traitées de la même façon ; on notera un bon développement sur le rôle des réactions de terminaison par combinaison ou dismutation et un excellent paragraphe sur les réactions de polymérisation radicalaire contrôlée. Les réactions de polymérisation cationiques et anioniques ont bénéficié de la même rigueur, avec un bon développement mathématique sur la distribution de Poisson concernant les masses molaires des polymères obtenus.

Le chapitre 13 sur les copolymérisations est très détaillé ; on y retrouvera l'étude classique de l'azéotropie et des cinétiques de formation. Mention spéciale pour le chapitre 14 où les polymères obtenus par réactions en chaîne sont passés en revue (PE, PP, PIB, PVC, PS, PMMA, PAN, POM, PTFE). L'excellent chapitre 16 présente les procédés industriels (près de vingt pages), illustrés par de nombreux schémas (extrusion, production de mousses et de fibres – y compris renforcées –, aérogels).

La polymérisation par émulsion bénéficie d'un large panorama : différences entre émulsion et suspension, action des surfactants, étude cinétique avec la théorie de Smith et Ewart. Un chapitre entier est consacré aux élastomères avec une étude thermodynamique approfondie de l'élasticité caoutchoutique.

L'ouvrage se termine par trois chapitres : les cristaux liquides et les polymères cristallisés en phase liquide, les polymères et l'environnement, et enfin des développements récents tels que les polymères utilisés dans les diodes électroluminescentes, les membranes des piles à combustible et le graphène.

En conclusion, voici un livre très utile pour trouver des études précises et détaillées sur des sujets abordés par ailleurs de manière plus qualitative et qui sera d'une aide précieuse pour tout étudiant ou professeur chargé d'un cours sur les polymères.

**Jean-Pierre Foulon**

## **À signaler**

**Dans le cadre de 2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université,** la Rédaction a sélectionné quelques livres récents destinés pour partie plus aux enseignants et au grand public :



### **Enseigner l'évolution des systèmes chimiques au lycée** **Savoirs et modèles, raisonnements d'élèves, pratiques enseignantes**

I. Kermen  
170 p., 22 €  
Presses universitaires de Rennes, 2018

Cet ouvrage constitue une mise en perspective du savoir à enseigner, du savoir enseigné et du savoir appris sur le thème des transformations chimiques de la matière. Il intéressera aussi bien les chercheurs en didactique des sciences que les formateurs d'enseignants de physique-chimie. L'analyse des modèles scientifiques scolaires qui est conduite discute les approches antérieures disponibles et propose une nouvelle articulation des savoirs, permettant un regard neuf sur des raisonnements d'élèves, après enseignement et en cours d'apprentissage.



### **Ma thèse en 2 planches**

Peb et Fox (illustr.)  
80 p., 17 €  
EDP Sciences, 2018

Le concours « Ma thèse en 180 secondes » invite des doctorants du monde francophone à monter sur scène pour expliquer leurs thèses en trois minutes chrono. En Lorraine, trois années de suite, l'université a souhaité adapter en bande dessinée les prestations scéniques de ses candidats. Avec 33 thèmes de recherche à la portée de tous, cet album rassemble l'intégralité des planches réalisées et propose ainsi une diversité de sujets et d'individus, telle une fenêtre ouverte sur les laboratoires de recherche.



**Pourquoi l'asperge donne-t-elle une odeur au pipi**  
**58 questions insolites pour enfin comprendre les secrets de nos aliments**  
 A. Brunning  
 151 p., 23,70 €  
 Presses polytechniques et universitaires romandes, 2016

Vous êtes-vous déjà demandé pourquoi les oignons font pleurer ? Pourquoi la chair du saumon est rose ? Pourquoi l'ail donne mauvaise haleine ? Et si les mélanges aggravent vraiment la gueule de bois ? Ce petit livre dévoile les mystères à l'origine des phénomènes chimiques parfois surprenants à l'œuvre dans nos aliments, sous la forme de réponses simples, claires, accessibles à tous, et richement illustrées.

Andy Brunning, créateur du blog à succès *Compound Interest* dédié à l'exploration de la chimie du quotidien, nous emmène dans le monde des saveurs, des arômes et des poisons, et nous fait partager les secrets du sucre pétillant, des bulles de champagne, du piquant des piments, des propriétés hallucinogènes de la muscade, et de l'effet rafraîchissant de la menthe. Après sa lecture, vous ne verrez plus le contenu de vos assiettes de la même façon !

\*Voir la recension de R.A. Jacquesy parue en juin 2017 (n° 418-419), p. 118.

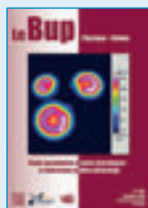


**La chimie en BD**  
 L. Gonick, C. Criddle  
 250 p., 17,99 €  
 Larousse, 2015

Un livre qui traite de chimie de niveau pré- et postbac à l'aide d'une bande dessinée qui explique, depuis les

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

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



### N° 1007 (octobre 2018)

- Chronique d'une réforme annoncée, par V. Parbelle.
- Décomptes électroniques dans les complexes de métaux de transition : pour aller plus loin, par F. Volatron et P. Chaquin.
- Le côté obscur du verre, par L. Simonot, P. Callet, M. Hébert et T. Fournel.



### N° 1008 (novembre 2018)

- Fluorescence X et dénomination K, L, M... des couches électroniques, par J.-C. Pain.
- Chimie bioinorganique : exemples de synthèses inspirées par des oxygénases à fer, par C. Buron, A. Bohn, F. Banse et K. Sénéchal-David.
- Tracé d'une partie du diagramme pression-température de l'eau, par N. Le Boulaire.

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

fondamentaux jusqu'aux réactions les plus complexes, le monde incroyable de la chimie avec un humour décalé qui dédramatise cet univers complexe.

\*Voir la recension de X. Bataille parue en septembre 2016 (n° 410), p. 53.



## Chimie de base et avancée Préparation au bac, à la maturité et à l'entrée dans le supérieur

M. Rebstein, C. Soerensen  
 728 p., 61,65 €  
 Presses polytechniques et universitaires romandes, 2018



## Chimie Cours, exercices et méthodes

S. Perrio, B. Roy, J.-Y. Winum  
 420 p., 27 €  
 Dunod, collection Fluorescences, 2017

Cet ouvrage est destiné à ceux qui débutent un cursus scientifique universitaire (licence 1 de chimie, IUT...). Il permettra d'acquérir les connaissances fondamentales en chimie, mais aussi la démarche et la rigueur scientifiques indispensables aux études supérieures. Le cours, très structuré, associe concepts théoriques et exemples d'applications. De multiples rubriques garantissent un apprentissage progressif et complet (encadrés méthodologiques, focus sur des applications, repères historiques, QCM, exercices corrigés, lexique français/anglais). En complément, des ressources numériques pour les étudiants ainsi que pour les enseignants sont téléchargeables sur [dunod.com](http://dunod.com).

Tout en couleur et richement illustré, ce manuel spécifiquement conçu pour les lycéens des filières scientifiques présente l'ensemble des connaissances indispensables en chimie inorganique (composés de coordination, équilibres de solubilité, redox, acide base) et organique (nomenclature, structures, substances naturelles, réactions chimiques, polymères et analyses spectrales). Il rassemble en un seul volume les deux manuels précédemment parus (*Chimie* et *Chimie avancée*), augmentés de nouveaux chapitres consacrés à la chimie nucléaire et aux liaisons et orbitales. Enrichi de nombreux exemples et exercices résolus, il constituera un compagnon fiable et indispensable tout au long de l'année scolaire, et le passeport réussite d'une entrée gagnante dans le premier cycle universitaire et les hautes écoles spécialisées.

## Index des annonceurs

ChemPubSoc Europe	p. 18	Fondation de la Maison de la Chimie	p. 10, 32
CultureSciences-Chimie	p. 38	UdPPC	p. 42
EDP Sciences	p. 10, 32		

Régie publicitaire : FFE, 15 rue des Sablons, 75016 Paris. Tél. : 01 53 36 20 40 – [www.ffe.fr](http://www.ffe.fr) – [aurelie.vuillemin@ffe.fr](mailto:aurelie.vuillemin@ffe.fr)

# Agenda

30 novembre 2018

## 1<sup>st</sup> Stable carbene symposium

Toulouse

<https://stablecarbene.sciencesconf.org>



3-6 décembre 2018

## EMEC 19

19<sup>th</sup> European meeting  
on environmental chemistry

Royat

<https://emec19.sciencesconf.org>



4 décembre 2018

## Journée d'automne de la division Chimie organique

Paris

[damien.bonne@univ-amu.fr](mailto:damien.bonne@univ-amu.fr)



7 décembre 2018

## GSO 2018

Journée Grand Sud-Ouest de chimie

Pau

<https://sites.google.com/view/gso2018>



12-14 décembre 2018

## Supr@Lyon

Supramolecular chemistry @ work

Lyon

Voir p. 62.

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



17-20 décembre 2018

## ElecMol

9<sup>th</sup> International conference  
on molecular electronics

Paris

[www.elecmol.com](http://www.elecmol.com)



10-11 janvier 2019

## Formulation days 2019

Villeurbanne

<http://formulationdays2019.univ-lyon1.fr>



16-17 janvier 2019

## Future of polyolefins

Anvers (Belgique)

[www.wplgroup.com/aci/cfpe7-agenda\\_mkt](http://www.wplgroup.com/aci/cfpe7-agenda_mkt)

30 janvier 2019

## Le patrimoine français des instruments scientifiques

Colloque du groupe d'Histoire  
de la chimie

Paris

[danielle.fauque@u-psud.fr](mailto:danielle.fauque@u-psud.fr)



31 janvier-1<sup>er</sup> février 2019

## JCC 2019

Journées de chimie de coordination

Montpellier

Voir p. 62.

<https://jcc2019.sciencesconf.org>



6-7 février 2019

## Hydrogen and fuel cells energy summit

Madrid (Espagne)

[www.wplgroup.com/aci/event/  
hydrogen-and-fuel-cells-energy-summit](http://www.wplgroup.com/aci/event/hydrogen-and-fuel-cells-energy-summit)

13 février 2019

## Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité

Paris

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

[https://actions.maisondelachimie.com/  
colloque/colloque-chimie-et-alexandrie-  
dans-lantiquite](https://actions.maisondelachimie.com/colloque/colloque-chimie-et-alexandrie-dans-lantiquite)

13-14 février 2019

## European biopolymer summit

Ghent (Belgique)

[www.wplgroup.com/aci/event/  
biopolymer-conference-europe](http://www.wplgroup.com/aci/event/biopolymer-conference-europe)

19-20 février 2019

## Chemistry 2019

EuroSciCon conference on chemistry

Prague (Rép. Tchèque)

<https://chemistry.euroscicon.com>

23-25 février 2019

## SICPA 2019

Symposium de chimie des polymères  
et applications

Taghit (Algérie)

[www.sicpa-dz.com](http://www.sicpa-dz.com)

28 février-1<sup>er</sup> mars 2019

## Analytical chemistry 2019

10<sup>th</sup> International conference  
on analytical chemistry

Londres (Royaume-Uni)

<https://analyticalchemistry.euroscicon.com>

13-14 mars 2019

## Analytical techniques 2019

2<sup>nd</sup> World congress on advances in  
analytical and bioanalytical techniques

Londres (Royaume-Uni)

[https://analytical-bioanalytical.  
pulsusconference.com](https://analytical-bioanalytical.pulsusconference.com)

13-14 mars 2019

## Gasification 2019

Bruxelles (Belgique)

[www.wplgroup.com/aci/event/gasification](http://www.wplgroup.com/aci/event/gasification)

24-28 mars 2019

## 1<sup>st</sup> World congress on food safety and security

Leiden (Pays-Bas)

[www.ghiworldecongress.org](http://www.ghiworldecongress.org)

26 mars 2019

## Journée de printemps de la division Chimie organique

Paris

[damien.bonne@univ-amu.fr](mailto:damien.bonne@univ-amu.fr)



26-28 mars 2019

## PSE 2019

Polyurethane solutions Europe

Munich (Allemagne)

[www.pse-europe.com/2019/english](http://www.pse-europe.com/2019/english)

26-29 mars 2019

## La chimie face aux défis sanitaires et environnementaux en Afrique

Brazzaville (Rép. du Congo)

[www.uc2v.org/colloque](http://www.uc2v.org/colloque)

31 mars-4 avril 2019

## 257<sup>th</sup> ACS national meeting

Orlando (FL, États-Unis)

[www.acs.org/content/acs/en/meetings/  
nationalmeetings/meetings.html](http://www.acs.org/content/acs/en/meetings/nationalmeetings/meetings.html)

1-3 avril 2019

## JS-SCF-BPL 2019

Journées scientifiques

Bretagne-Pays de la Loire

Trégastel

<https://scf-bpl-2019.sciencesconf.org>



25-26 avril 2019

## JPFSA 2019

3<sup>e</sup> Journées pratiques francophones  
des sciences analytiques

Marrakech (Maroc)

[www.jpfsa.org](http://www.jpfsa.org)



## En direct du Bureau

### Lancement des campagnes d'adhésion



Peut-être avez-vous déjà constaté la souplesse procurée par le passage des adhésions en « année glissante »\* et avez-vous déjà renouvelé votre adhésion. Pour rappel, vous pouvez désormais renouveler votre adhésion à la date anniversaire de votre première adhésion. Pour beaucoup d'entre vous, cela correspond soit à la fin de l'année civile, soit au tout début de la suivante, et nous entrons ainsi dans la période habituelle du renouvellement des cotisations.

Vous avez été nombreux à être surpris l'an dernier par l'absence d'un courrier vous le rappelant ; c'est pourquoi vous en recevrez un en cette fin d'année. Comme prévu également, des relances systématiques vous seront adressées par voie électronique avant et au moment de la date anniversaire de votre adhésion.

Alors pour rejoindre ou continuer à faire partie du réseau des chimistes en France et en Europe, et bénéficier de nombreux avantages offerts à ce titre : à vos marques, prêts... (ré)adhérez !

• [www.societechimiquedefrance.fr/Adherer-a-la-SCF-les-avantages.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/Adherer-a-la-SCF-les-avantages.html)

\*L'adhésion en année glissante permet depuis l'année dernière d'être adhérent pour douze mois à dater du jour de la validation de votre adhésion et non plus en année civile.

## Prix des divisions 2018

### Chimie physique

#### Prix Chercheur confirmé

##### • Vincent Artero



Élève de l'École Normale Supérieure, Vincent Artero a effectué sa thèse sur les dérivés organométalliques de polyoxométallates sous la direction d'Anna Proust à l'Université Pierre et Marie Curie (1996-2000), puis un stage postdoctoral à Aix-la-Chapelle (All.) (2001) avec

Ulrich Kölle avant de rejoindre l'équipe de Marc Fontecave à Grenoble comme chercheur CEA. Directeur de recherche CEA au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (UMR 5249, Université Grenoble Alpes/CNRS/CEA), il y dirige depuis 2016 l'équipe « Solar Fuels, Hydrogen and Catalysis » (SolHyCat).

Ses recherches s'ancrent en chimie bio-inspirée et en photosynthèse artificielle, notamment pour la production ou l'oxydation de l'hydrogène\*. S'inspirant de la structure des sites actifs des enzymes hydrogénases, Vincent Artero a développé une série de catalyseurs moléculaires de production d'hydrogène et mobilisé les outils électrochimiques et de chimie théorique pour établir leurs propriétés catalytiques et en étudier les mécanismes. Un second axe de recherche concerne leur immobilisation sur des matériaux d'électrodes nanostructurées, notamment à base de nanotubes de carbone, et a conduit à la découverte d'un matériau bio-inspiré capable de catalyser de manière réversible l'interconversion  $H^+/H_2$  dans les conditions acides

## L'Élémentarium : une plongée au cœur du tableau périodique des éléments

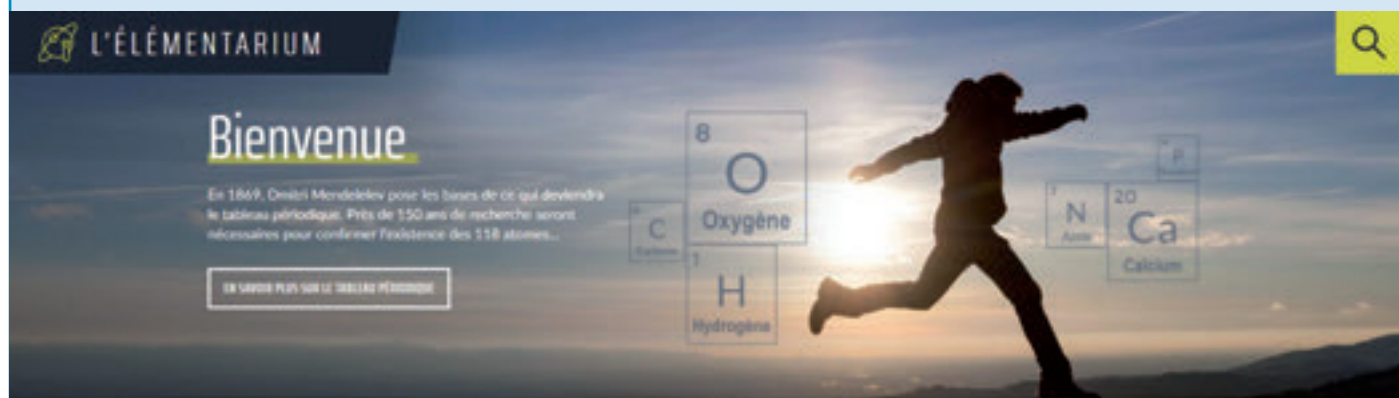
L'Élémentarium, le nouveau site de référence pour tous les passionnés de chimie, curieux de sciences, enseignants, étudiants, chercheurs... a été dévoilé le 4 octobre dernier par Gilberte Chambaud, présidente de la SCF, à l'occasion du lancement de « 2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université ».

Ce site imaginé par la SCF et France Chimie propose une exploration à la fois ludique et très complète du tableau périodique des éléments, tableau dont on fêtera les 150 ans en 2019.

Il combine un premier niveau qui permet grâce aux illustrations et explications de se faire une idée synthétique sur les principaux usages des éléments chimiques dans notre quotidien, et les « données industrielles » – coordonnées par Jean-Louis Vignes et présentées auparavant sur le site de la SCF et accessibles en archive – mises à jour régulièrement.

À découvrir et partager sans tarder !

• [www.lelementarium.fr](http://www.lelementarium.fr)



des piles à combustible et électrolyseurs à membranes polymères échangeuses de protons. Enfin, la combinaison de ces catalyseurs avec des motifs photosensibles a conduit au développement d'abord de systèmes photocatalytiques homogènes puis de photocathodes moléculaires, éléments de cellules photoélectrochimiques de production d'hydrogène par décomposition de l'eau.

Ses travaux lui ont valu en 2011 le Grand Prix Mergier-Bourdeix de l'Académie des sciences, et en 2018 le Prix Forcheurs Jean-Marie Lehn conjointement avec Benjamin Dietzek (IPHT, Friedrich Schiller Universität, Jena, All.).

Depuis 2012, Vincent Artero est président du conseil scientifique du Labex Arcane qui promeut la chimie bio-motivée grenobloise, et co-directeur du Groupement de recherche sur les carburants solaires. Depuis janvier 2018, il est éditeur associé de *Chemical Science* (Royal Society of Chemistry).

\*Ces travaux ont fait l'objet de plusieurs articles récents dans nos colonnes. Voir par ex. l'article de N. Queyriaux dans ce numéro (p. 26) et l'article publié dans le numéro spécial « Transition énergétique » : Queyriaux N., Lefebvre J.-F., Artero V., Chavarot-Kerlidou M., L'hydrogène : de la catalyse bioinspirée à la construction de (photo)électrodes moléculaires, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 51.

## Prix Jeune chercheur

### • Sophie Carencio



© Laurent Arduin/Sorbonne Université.

Sophie Carencio a effectué son doctorat à l'interface entre chimie des matériaux et chimie moléculaire dans le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP, Sorbonne Université) et le Laboratoire Hétéroéléments et Coordination (École Polytechnique), sous la codirection de Clément Sanchez et Nicolas Mézailles. Sa thèse, soutenue en 2011,

portait sur une nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de phosphures de métaux utilisées en catalyse et comme anodes de batteries lithium. Après un postdoctorat en 2012-2013 au Lawrence Berkeley National Laboratory (CA, E.-U.) sur le suivi de nanoparticules métalliques pendant des réactions catalytiques à l'aide du rayonnement synchrotron, elle est revenue en France en tant que chercheuse contractuelle au Collège de France avant d'être nommée chargée de recherche en 2014 dans l'équipe « Matériaux hybrides et nanomatériaux » au LCMCP.

Ses travaux concernent le développement de matériaux peu (voire jamais) préparés à l'échelle nanométrique (phosphures, oxysulfures, carbures...). Sophie Carencio exploite des techniques permettant le suivi *in situ* de la réactivité de surface de nanoparticules, notamment au synchrotron SOLEIL (spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X sous pression, spectroscopie d'absorption des rayons X, etc.), illustrant ainsi l'apport essentiel de ces spectroscopies à la compréhension des nanomatériaux et de leurs propriétés\*.

Son projet s'inscrit dans la continuité de son activité avec le développement de matériaux à très petite échelle (en particulier les oxysulfures de métaux), leur fonctionnalisation pour contrôler les propriétés de surface et la caractérisation fine *in situ* de leur réactivité dans des réactions de catalyse, par exemple. Ces études sont conduites dans le cadre d'un projet

« Jeune chercheur, jeune chercheuse » de l'ANR (2017-2020) et d'une « Starting Grant » de l'ERC (2018-2022).

Sophie Carencio est co-auteure d'une trentaine d'articles. Ses travaux ont été reconnus par diverses bourses et prix : European Young Chemist Award (2010), Prix de thèse C'Nano (2012), Bourse L'Oréal-UNESCO-Académie des sciences (2014), Médaille de bronze du CNRS (2018).

Par ailleurs, elle participe activement à la vulgarisation des sciences\*\* ainsi qu'à la communication vers le grand public et la société, notamment au travers de l'International Younger Chemists Network – dont fait partie le RJ-SCF – (membre fondatrice et membre du Bureau) et d'autres réseaux de jeunes chercheurs.

\*Voir par ex. l'article publié dans le numéro spécial « Transition énergétique » : Carencio S., Observer la surface d'une nanoparticule pendant l'acte catalytique, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 93.

\*\*Voir son article publié dans le dossier « Comment lutter contre la désinformation scientifique » : Carencio S., Luttes contre la désinformation scientifique, *L'Act. Chim.*, **2018**, 429, p. 17.

## Prix de thèse

### • Victor Brasiliense



Entendre chanter une foule de nanoparticules, ce n'est pas la même chose que d'écouter la voix de chacune d'elles. Pendant une réaction catalysée par des nanoparticules, par exemple, des petites différences de taille, de morphologie, etc. peuvent mener à une

grande disparité en termes d'activité. Vu que ces différences sont intrinsèques à la vaste majorité des nanosystèmes, le développement de techniques sensibles à la particule unique devient essentiel pour comprendre dans quelle mesure ces réponses individuelles affectent une réaction chimique globale. C'est avec cet esprit que Victor Brasiliense a débuté sa thèse « Méthodes opto-électrochimiques pour imager la réactivité de nanoparticules individuelles » sous la direction de Frédéric Kanoufi au Laboratoire ITODYS (Université Paris Diderot/CNRS UMR 7086) et de Gilles Tessier au Laboratoire de Neurophotonique (Université Paris Descartes/CNRS UMR 8250). Ses travaux ont porté sur le développement de techniques capables d'interroger des réactions chimiques à l'échelle de nano-objets uniques. Échappant à des descriptions de champ moyen, il a utilisé une combinaison d'holographie, de spectroscopie et de techniques de nanoélectrochimie pour voir réagir des nanoparticules une par une, en temps réel.

Une variété de systèmes chimiques a été étudiée, allant de réactions modèles, telles que l'oxydation de nanoparticules d'argent, à des réactions catalytiques, comme la réduction du dioxygène à la surface de nanoparticules d'oxyde de cobalt. En se plaçant à l'interface de l'électrochimie et de l'optique, il a pu démontrer que cette double vision permet l'étude de problèmes plus complexes, en présence de plusieurs réactions simultanées, d'agrégations et de divers phénomènes de transport.

Actuellement en postdoctorat, il poursuit cette voie de recherche à l'Université de Northwestern (IL, E.-U.), dans le groupe de Richard P. Van Duyne. En utilisant la spectroscopie Raman, en combinaison avec l'électrochimie et des techniques de champ proche, il développe des méthodes capables d'étudier des petits ensembles de molécules catalytiques *in operando*.

## Interdivision Énergie

### Prix Recherche chimie & énergie

#### • Valérie Pralong



Directrice de recherche au CNRS (CRISMAT, ENSICAEN), Valérie Pralong est responsable de nombreuses collaborations contractuelles avec l'industrie ou à financements publics. Elle a focalisé ses travaux de recherche sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux, notamment d'oxydes de métaux de transition conducteurs ioniques, susceptibles d'être utilisés pour le stockage d'énergie dans le domaine des batteries et des piles à combustible. Sa stratégie basée sur l'étude systématique des relations propriétés-structures l'a guidée dans l'exploration des oxydes de métaux de transition de type  $A_xM_yO_z$ , avec  $A = \text{Li, Na}$  et  $M = \text{Mn, Ti, V}$ , puis des oxydes polyanioniques de métaux de transition tels que les phosphates, et enfin des oxydes non stœchiométriques et hydroxydes de cobalt, fer ou manganèse. Elle a ainsi découvert des matériaux d'électrodes originaux protégés par six brevets. Elle est par ailleurs coauteur de plus de 150 publications.

### Prix Innovation chimie & énergie

#### • Renaud Demadrille



Renaud Demadrille est ingénieur-chercheur au CEA (SyMMES/UGA/CNRS/CEA Grenoble). Sa recherche est centrée sur la synthèse de matériaux innovants organiques ou hybrides et le développement de méthodes de mise en œuvre pour des applications dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire. Son approche est basée sur la conception et la préparation de nouvelles molécules

photo- et électroactives et inclut un volet fondamental qui vise à comprendre les règles qui corrélient structure, organisation et propriétés de ces matériaux. Il est impliqué dans des collaborations industrielles afin d'aboutir à de réelles applications, dont un exemple marquant développé avec Solaronix (SME Suisse) consiste en des panneaux solaires semi-transparents basés sur la technologie des cellules à colorants comportant un photosensibilisateur organique développé dans son laboratoire. Ces panneaux ont été incorporés dans la première façade solaire multicolore installée au centre de conférences de l'EPFL à Lausanne en Suisse : une première mondiale !

Ses travaux ont donné lieu à huit brevets et près de 69 publications.

### Prix Espoir de la chimie pour l'énergie

#### • Alexis Grimaud



Alexis Grimaud est chargé de recherche au CNRS au laboratoire Chimie du solide et énergie (Collège de France). Ses travaux, «Vers de nouveaux catalyseurs plus performants pour l'électrolyse de l'eau – enjeux et perspectives », qui allient expérimentation et calculs théoriques, ont permis d'une part de décrire un nouveau mécanisme pour les réactions d'électroréduction catalytique de l'oxygène (OER), et d'autre part de mieux comprendre les phénomènes de transfert d'électrons et de protons aux interfaces électrochimiques. Ces travaux permettent de dégager des principes guide afin de concevoir des catalyseurs plus performants pour les dispositifs de stockage et conversion de l'énergie que sont les batteries et les électrolyseurs\*. Il est coauteur de 44 publications très citées dans des revues de tout premier plan.

\*Voir son article publié dans le numéro spécial « Transition énergétique » : Les batteries : évolution et vision, *L'Act. Chim.*, 2016, 408-409, p. 24.

## Nouvelle vidéo : immersion au sein de la police scientifique

La série «Témoignages de chimiste» de la SCF s'enrichit. Dans cette nouvelle vidéo, trois chimistes du Laboratoire de Police Scientifique de Paris - Section toxicologie, de l'Institut National de Police Scientifique (INPS), nous font découvrir leur travail : une ingénieure, Pauline Sibille, et deux techniciens, Gaëtan Arnault et Apner Marvin Abayon. Ils nous racontent leur quotidien, le déroulement type d'une affaire, leurs interactions au sein de l'équipe, leur parcours pour arriver à leurs postes actuels, et la richesse de la chimie analytique propre au domaine de la toxicologie et à la police scientifique.



Pauline Sibille, Gaëtan Arnault et Apner Marvin Abayon  
Institut National de Police Scientifique (INPS)

• <https://youtube.com/watch?v=LV-VuCBhDGs>

Et pour retrouver l'ensemble des vidéos : [www.societechimiquedefrance.fr/Temoignages-de-chimistes.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/Temoignages-de-chimistes.html)

## Prix de thèse Chimie et énergie

### • Édouard Boivin



Édouard Boivin a préparé sa thèse intitulée « Crystal chemistry of vanadium phosphates as positive electrode materials for Li-ion and Na-ion batteries » au Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides (LRCS, Amiens) et à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) dans le cadre du projet

ANR HIPOLITE et l'a soutenue à l'Université de Picardie Jules Verne d'Amiens. Durant celle-ci, il a relevé un défi majeur : aller avec succès de la synthèse de matériaux innovants à leur caractérisation, en collaborant avec des experts de différentes techniques, sans perdre pour autant la maîtrise de son sujet et sans tomber dans le piège de ne pas se forger sa propre expertise. Il a su à la fois mener une recherche prospective innovante de nouveaux matériaux, acquérir une expertise pointue dans différentes méthodes de caractérisation (diffractions et spectroscopies), et parvenir à décrire l'impact d'un défaut sur la liaison chimique et *in fine* sur la propriété d'intérêt pour la batterie. Il est premier auteur de sept articles parus dans des revues internationales à haut facteur d'impact. Ses travaux ont également été récompensés par le prix de thèse de la division Chimie du solide (voir *L'Act. Chim.*, 433, p. 62).

## Clément Larquet, lauréat de l'European Young Chemists Award, Silver Medal



Doctorant au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (Sorbonne Université, CNRS, Collège de France), Clément Larquet a reçu l'European Young Chemist Award (« PhD student category ») lors du 7<sup>e</sup> congrès de l'EuCheMS à Liverpool le 30 août dernier.

Ce prix est attribué tous les deux ans lors de la conférence organisée par la société européenne de chimie, pour « *the excellent research being carried out by young scientists working in the chemical sciences.* »

### 12-14 décembre 2018

#### Supramolecular chemistry @ work Lyon



Les dernières décennies ont été témoin de la naissance et de l'essor de la chimie supramoléculaire qui est devenue rapidement l'une des disciplines scientifiques les plus fertiles, récompensée par deux prix Nobels de chimie : Jean-Marie Lehn a été l'un des pionniers du domaine avec Charles J. Pedersen et Donald J. Cram, récompensés en 1987 pour « le développement et l'utilisation de molécules établissant des interactions hautement sélectives et directement liées à leur structure. » Ces travaux fondateurs ont révolutionné la définition et le contenu de la boîte à outils du chimiste, en la complétant avec une palette supramoléculaire inédite. Grâce à ce nouveau paradigme de liaison entre objets, le champ des possibles en termes d'architectures moléculaires accessibles a véritablement explosé exponentiellement. Nombreux sont les novices qui, se tenant sur les épaules de ces géants, se sont engagés dans l'exploration de ces nouveaux horizons chimiques qu'ils ont fini par repousser, devenus pionniers du domaine à leur tour.

Presque trente ans plus tard, le prix Nobel de chimie a été attribué à Bernard. J. Feringa, Jean-Pierre Sauvage et Fraser Stoddart « pour la conception et la synthèse de machines moléculaires », mais également pour la découverte de la « liaison mécanique ». Cette ultime distinction de l'année 2016 rend hommage à trente années de recherches scientifiques intenses menées aux quatre coins de la planète et consacrées à la conception d'architectures moléculaires complexes aux propriétés toujours plus incroyables\*.

Ce symposium consacré à la chimie supramoléculaire rassemblera, entre autres conférenciers prestigieux, deux des lauréats du prix Nobel de chimie : Jean-Marie Lehn et J. Fraser Stoddart, avec au programme quatre conférences plénières et dix conférences par des acteurs majeurs du domaine, en présence d'un public international de plusieurs centaines de chercheurs du monde

académique et industriel. Le fil rouge sera bien entendu la chimie et l'ingénierie supramoléculaires des architectures complexes, dont les applications en lien avec les défis majeurs actuels seront abordées par les différents intervenants (dans des domaines aussi variés que le diagnostic, les matériaux, la chimie thérapeutique, la catalyse, le développement durable, le stockage de l'information et la robotique moléculaire pour n'en citer que quelques-uns), avec un accent tout particulier sur les aspects humains du métier.

• <http://supralyon.univ-lyon1.fr>

\*Voir le numéro spécial de juin-juillet-août consacré à la chimie supramoléculaire, *L'Act. Chim.*, 2018, 430-431.

### 31 janvier-1<sup>er</sup> février 2019

#### Journées de chimie de coordination Montpellier



Les journées de chimie de coordination (JCC) reviennent dans le sud de la France pour cette nouvelle édition 2019 ! Les chimistes montpelliérains des quatre grands instituts de chimie de Montpellier (ICGM, IBMM, IEM et ICSM) organisent pour la première fois les JCC de la SCF sous l'égide de la division Chimie de coordination.

Ces journées rassembleront la communauté française de chimie de coordination autour d'un programme scientifique comprenant six conférences plénières, des communications orales (15 mn et 5 mn de discussion) et une session posters qui se tiendra lors d'un buffet dinatoire. Comme chaque année, cette manifestation constitue une occasion privilégiée de rencontres et d'échanges dans un cadre convivial permettant de faire le point sur les avancées scientifiques relevant de la chimie de coordination et de ses applications.

Conférenciers invités : Abderrahmane Amgoune, Myrtil Kahn, Corine Mathonière, Jean-François Nierengarten (prix 2018 de la division), Eduardo Peris et Clotilde Policar.

• <https://jcc2019.sciencesconf.org>



## La chimie des défauts, un outil pour le stockage de l'énergie

Les cristaux sont constitués d'un grand nombre de particules (ions, atomes, molécules) qui sont localisées en des points précis de l'espace. En théorie, l'arrangement spatial de ces particules – on prendra ici le cas des atomes – est strictement périodique : le cristal est dit « parfait ». En pratique, l'agencement de la matière fait très souvent apparaître des imperfections, appelées défauts. Ces derniers sont à l'origine de très nombreuses propriétés que l'homme peut utiliser à des fins pratiques. Depuis toujours, la chimie du solide s'est intéressée à la compréhension et à la manipulation des structures atomiques afin de transformer le solide en matériaux de plus en plus performants. La demande croissante en stockage électrochimique de l'énergie a véritablement mis au défi tous les aspects de la chimie du solide, de la synthèse à la description des mécanismes électrochimiques. Dans le but de chercher de nouvelles alternatives aux batteries lithium-ion [1], une nouvelle chimie d'intercalation basée sur des ions multivalents tels que le magnésium, le calcium ou encore l'aluminium est à l'étude.

### Les défauts dans le solide cristallisé

La présence de défauts dans un solide cristallin est inévitable. Prenons l'exemple d'un composé synthétisé à partir de précurseurs solides chauffés à haute température. Pour minimiser la présence d'impuretés qui engendrent la formation de défauts dans la structure atomique, il est nécessaire d'utiliser des précurseurs de très haute pureté. Même en partant de précurseurs d'une pureté de 99,9999999 %, il en résulte un composé contenant de l'ordre de  $10^{14}$  atomes par mole d'impuretés.

La présence d'hétéroatomes dans la structure peut engendrer différents types de défauts qui représentent des zones du réseau dans lesquelles des atomes sont entourés par des proches voisins localisés dans des positions différentes de celles observées dans un cristal parfait. On distingue les défauts ponctuels des défauts linéaires, autrement appelés dislocations.

Les défauts ponctuels induisent des perturbations locales au sein du réseau cristallin qui sont de plusieurs natures et comprennent :

- la lacune, qui se traduit par l'absence d'un atome sur un site normalement occupé ;
- les atomes interstitiels, qui décrivent des atomes placés sur des sites normalement vides ;
- le défaut substitutionnel, qui est défini comme un atome occupant un site normalement occupé par un atome de nature chimique différente (hétéroatome).

Pour conserver l'électroneutralité du réseau, la présence d'hétéroatomes en défauts substitutionnels ou interstitiels peut engendrer la présence de lacunes. Ainsi, plusieurs types de défauts peuvent être présents dans le cristal.

La diffraction des rayons X est la technique de choix permettant de remonter à l'arrangement périodique des atomes dans un cristal [2]. Cette technique, basée sur l'interaction de rayons X avec la matière, permet de connaître les dimensions de la maille cristalline et la position moyenne des atomes. Autrement dit, cela permet de connaître la structure moyenne

des atomes dans le cristal. Or la présence de défauts induit des variations locales de la structure que l'analyse par diffraction des rayons X ne peut sonder [3]. Pour comprendre comment les défauts impactent localement la structure, il est nécessaire d'utiliser des sondes plus locales telles que la microscopie électronique, la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie d'absorption X, etc. Des calculs de simulation numérique permettent aussi de mieux comprendre les modifications de la structure atomique et électronique générées par la présence des défauts.

Une des activités développées au sein de l'équipe « Electrochimie et liquides ioniques » du laboratoire PHENIX (Sorbonne Université) est l'utilisation de défauts de structures dans des matériaux d'électrodes pour augmenter les propriétés d'intercalation, en particulier vis-à-vis d'ions multivalents. Un exemple est présenté ici.

### Les mécanismes d'insertion

Au sein d'une batterie, un flux d'électrons est produit par réaction d'oxydo-réduction. Au niveau de l'électrode négative (anode) se déroule une réaction d'oxydation qui libère les électrons qui vont ensuite être captés (réaction de réduction) du côté de l'électrode positive (cathode). En parallèle de ces transferts électroniques, des ions sont échangés. Ces mécanismes mettent en jeu des réactions d'insertion d'ions mobiles, tels que le lithium, dans la structure des matériaux d'électrodes. À l'échelle atomique, l'ion chargé est inséré dans des sites vacants, ou sites interstitiels, de la structure. La charge positive est alors compensée par la réduction du cation. Un exemple de mécanisme d'insertion dans une structure hôte de type  $\text{TiO}_2$  (anatase) est présenté *figure 1*. Dans une batterie, les ions chargés doivent pouvoir diffuser dans l'ensemble de la structure. Or le développement de batteries à ions multivalents se heurte, entre autres des problèmes liés aux électrolytes, à la diffusion de ces ions qui, du fait de leurs charges élevées, interagissent fortement avec le sous-réseau anionique, diminuant ainsi leur nombre et leur mobilité.

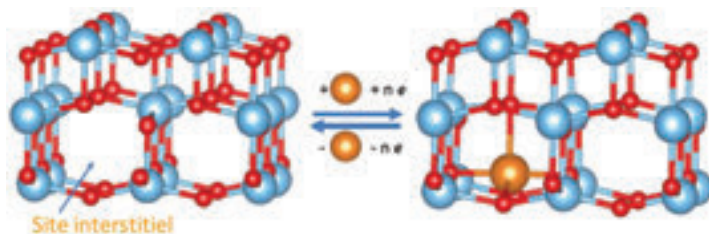


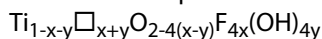
Figure 1 - Représentation schématique des mécanismes d'insertion opérant dans une structure hôte. La structure représentée correspond à celle d'un oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) de type anatase où les sphères rouges et bleues représentent respectivement les atomes d'oxygène et de titane. Les sphères orange représentent un ion chargé tel que le lithium ( $\text{Li}^+$ ).

### La stabilisation de lacunes cationiques

Une approche permettant d'augmenter les propriétés d'insertion des matériaux d'électrodes vis-à-vis d'ions multivalents est la stabilisation de lacunes cationiques. Ces défauts peuvent agir comme des sites hôtes permettant d'accueillir de manière sélective et réversible les ions multivalents. De plus,

à un taux de lacunes élevées, ces défauts permettent de créer un réseau de sites inoccupés qui favorise la diffusion de ces ions.

La stabilisation de lacunes cationiques peut s'effectuer par des mécanismes substitutionnels, soit du réseau anionique, soit du réseau cationique. Prenons l'exemple de la structure anatase présentée ci-dessus ; il est possible de stabiliser un grand nombre de lacunes cationiques par la substitution partielle des ions oxyde  $O^{2-}$  par des ions monovalents tels que les ions fluorure  $F^-$  et hydroxyde  $OH^-$ . La relation reliant le taux de lacunes et le taux de substitutions des ions  $O^{2-}$  et la quantité d'ions monovalents est donnée par :



, où le symbole  $\square$  représente une lacune cationique.

Ainsi, le déficit de charges négatives associé à la substitution de quatre ions oxyde par quatre ions monovalents induit la formation d'une lacune de titane. La *figure 2a* présente le mécanisme de substitution. Lorsque le taux de lacunes augmente, la probabilité de trouver deux lacunes adjacentes devient non nulle et la structure présente des paires de lacunes comme représentées sur la *figure 2b*.

Expérimentalement, nous avons mis au point une méthode de synthèse basée sur le procédé sol-gel effectué en présence d'un agent fluorant [4]. Lors de la synthèse, le précurseur de titane (un alkoxyde) subit à la fois des réactions d'hydrolyse mais aussi de fluoration. Les précurseurs moléculaires ainsi formés vont condenser, formant des cristaux d'une taille d'une dizaine de nanomètres. En faisant varier la température du milieu réactionnel, nous avons pu contrôler la concentration des lacunes cationiques. En particulier, nous avons isolé un composé ayant jusqu'à 22 % de lacunes cationiques avec la composition suivante :  $Ti_{0,78} \square_{0,22} O_{1,22} F_{0,40} (OH)_{0,48}$ . Bien que cette composition soit très différente d'une composition de type  $TiO_2$ , le diagramme de rayons X de ce composé est similaire à celui de l'anatase  $TiO_2$ . Une analyse structurale par diffraction synchrotron a permis de quantifier le taux de lacunes. Pour décrire plus finement l'arrangement structural du composé, nous avons combiné un ensemble de techniques de caractérisation dont la RMN du noyau  $^{19}F$  qui nous a permis à la fois de mesurer la quantité de fluor mais aussi de sonder les différents environnements de cet atome. En particulier, nous avons mis en évidence une localisation préférentielle des ions fluorure autour des lacunes de titane. Ces résultats ont été confirmés par des calculs DFT, qui ont montré que la structure atomique était plus stable lorsque les ions fluorure étaient localisés près des lacunes comme illustré sur la *figure 2*. Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés d'insertion de ce composé vis-à-vis du lithium, c'est-à-dire que le composé est utilisé comme matériau d'électrodes dans une batterie comprenant une électrode négative de lithium. Nous avons alors montré que la présence de lacunes permettait non seulement de modifier le mécanisme d'insertion, mais aussi de favoriser la diffusion des ions  $Li^+$  permettant d'obtenir des cinétiques électrochimiques rapides. Le composé lacunaire peut en effet insérer et désinsérer des ions lithium à des régimes de charge/décharge de l'ordre de la minute. Nous avons alors étendu nos recherches à d'autres chimies

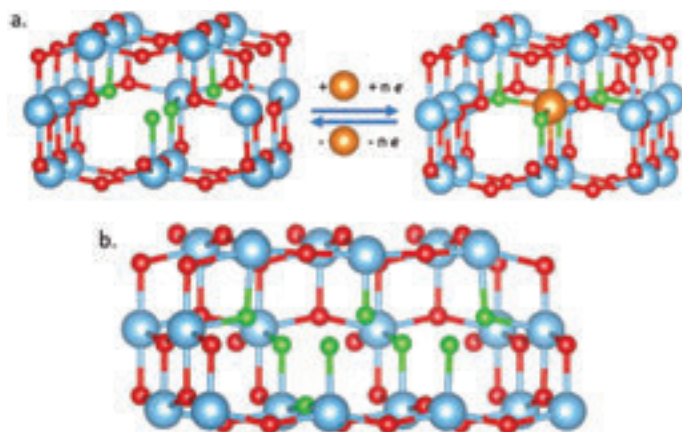


Figure 2 - a) Représentation schématique des mécanismes d'insertion opérant dans une structure de type anatase contenant une lacune capable d'insérer de manière réversible des ions multivalents tels que  $Mg^{2+}$  ou  $Al^{3+}$  (sphères orange). b) Représentation schématique d'une structure de type anatase contenant deux lacunes adjacentes. Les sphères rouges et bleues représentent respectivement les atomes d'oxygène et de titane. Les sphères vertes représentent des atomes de fluor permettant de stabiliser des lacunes de titane dans le réseau.

d'intercalation utilisant des ions multivalents, à savoir le magnésium ( $Mg^{2+}$ ) et l'aluminium ( $Al^{3+}$ ), des ions qui ne peuvent pas être insérés dans un composé de type  $TiO_2$  [5]. La présence de lacunes permet d'augmenter de manière significative la quantité d'ions stockés de manière réversible. Dans le cas du magnésium, les réactions d'insertion se font spécifiquement dans les lacunes (*figure 2a*) et la quantité d'ions stockés est directement liée à la concentration en lacunes.

Ces travaux montrent que la chimie des défauts est un outil particulièrement intéressant pour augmenter les propriétés d'un matériau. La manipulation de la structure atomique offre de nombreuses opportunités sans avoir à stabiliser de nouveaux composés. Le développement de cette approche requiert néanmoins une approche pluridisciplinaire intégrant la synthèse chimique, la physico-chimie du solide, ainsi qu'une approche théorique pour mieux comprendre comment les défauts impactent la structure locale et électronique du solide [6]. Outre le développement de nouveaux matériaux d'électrodes, l'utilisation de défauts permet de moduler les propriétés des matériaux dans de nombreux domaines tels que la catalyse, l'optique, le photovoltaïque (craquage de l'eau), etc.

[1] Grimaud A., Tarascon J.-M., Les batteries : évolution et vision, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 24 ([www.lactualitechimique.org/Les-batteries-evolution-et-vision](http://www.lactualitechimique.org/Les-batteries-evolution-et-vision)).

[2] Aronica C., La diffraction des rayons X : principes et applications d'une méthode de caractérisation des arrangements atomiques dans les solides cristallisés, *L'Act. Chim.*, **2010**, 346, p. 24 ([www.lactualitechimique.org/La-diffraction-des-rayons-X-principes-et-applications-d-une-methode-de-caracterisation-des](http://www.lactualitechimique.org/La-diffraction-des-rayons-X-principes-et-applications-d-une-methode-de-caracterisation-des)).

[3] Hervieu M., Martin C., Maignan A., « Le pire des défauts... » ou « voir » la matière dans tous ses états, *L'Act. Chim.*, **2014**, 387-389, p. 131 ([www.lactualitechimique.org/Le-pire-des-defauts-ou-voir-la-matiere-dans-tous-ses-etats](http://www.lactualitechimique.org/Le-pire-des-defauts-ou-voir-la-matiere-dans-tous-ses-etats)).

[4] Li W., Corradini, D., Body M., Legein C., Salanne M., Ma J., Chapman K.W., Chupas P.J., Rollet A.-L., Julien C. *et al.*, High substitution rate in  $TiO_2$  anatase nanoparticles with cationic vacancies for fast lithium storage, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, p. 5014.

[5] Koketsu T., Ma J., Morgan B.J., Body M., Legein C., Dachraoui W., Giannini M., Demortière A., Salanne M., Daridoise F. *et al.*, Reversible magnesium and aluminium ions insertion in cation-deficient anatase  $TiO_2$ , *Nat. Mater.*, **2017**, 16, p. 1142.

[6] Walsh A., Zunger A., Instilling defect tolerance in new compounds, *Nat. Mat.*, **2017**, 16, p. 964.

Cette fiche a été réalisée par **Damien Dambournet**, maître de conférences, Sorbonne Université, CNRS, Physico-Chimie des Électrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux, Paris, et Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), FR CNRS 3459, Amiens ([damien.dambournet@sorbonne-universite.fr](mailto:damien.dambournet@sorbonne-universite.fr)).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (contact : [jpfoulon@wanadoo.fr](mailto:jpfoulon@wanadoo.fr)). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11](http://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
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 55 €	(pour les lycées et les institutions) <input type="checkbox"/> 420 € <input type="checkbox"/> 420 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 140 €	<input type="checkbox"/> 70 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 220 €	<input type="checkbox"/> 155 €	

\* Courriel obligatoire \*\* Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

## Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

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<sup>e</sup> 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 €
- CO<sub>2</sub>, 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<sup>e</sup> siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 15 €



## Collection "Chimie et...", co-éditée et diffusée par EDP Sciences

Dernières parutions :

- Chimie, aéronautique et espace (sept. 2018) : 25 €
- 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  
[laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)



## Bon de commande

Nom ..... Prénom .....

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle) .....

Code postal ..... Ville ..... Pays .....

Tél ..... 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](mailto:abonnement@lactualitechimique.org) - [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

2018-2019

# L'Année de la Chimie

de l'école à l'université



MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION

FRANCE  
CHIMIE



cea



Fondation de la Maison de la Chimie

CNC

#AnneedelaChimie  
#GracealaChimie