

N° 436 - JANVIER 2019

# **l'actualité chimique**

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

**LA CHASSE  
AUX MOLÉCULES**

TRANSITION  
ÉNERGÉTIQUE :  
QUELLES PRIORITÉS ?

LA RECHERCHE  
PUBLIQUE  
FRAGILISÉE

# Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité

MERCREDI 13 FÉVRIER 2019



Fondation de la Maison de la Chimie

Maison de la Chimie  
28 bis rue Saint-Dominique 75007 Paris

## PROGRAMME

**09h00 Introduction**  
Bernard BIGOT | Président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

### SESSION DU MATIN

**09h15 Conférence plénière d'ouverture**  
**Alexandrie, pourquoi ?**  
Marie-Dominique NENNA | Directeur de recherche au CNRS - Directrice du Centre d'Études Alexandrines

**10h00 Conférence plénière**  
**Art du verre, alchimie et philosophie de la matière dans le monde antique**  
Marco BERETTA | Professeur d'Histoire des Sciences, Université de Bologne

**10h45 TABLE RONDE : De la découverte à la restauration – Les enjeux**  
Armand LATTES | Université Paul Sabatier de Toulouse

**De l'archéologue au restaurateur : « les cinq vies » d'un objet archéologique** Roland MAY | Directeur du Centre Interdisciplinaire de Conservation et de Restauration du Patrimoine (CICRP)  
**Les enjeux d'un laboratoire de caractérisation des matériaux à Alexandrie** Jean-Yves EMPEREUR | Archéologue, Membre de l'Institut  
**La conservation de la pierre en milieu salin** Philippe BROMBLET | Scientifique du patrimoine spécialisé dans la conservation de la pierre et du bâti ancien, géologue, ingénieur de recherche au Centre Interdisciplinaire de Conservation et de Restauration du Patrimoine (CICRP)  
**Chimie et conservation de vestiges composites en bois et métal datant de plus de 2000 ans... Exemple du chaland d'Arles-Rhône 3**  
Karine FROMENT | Directrice de l'Atelier de Recherche et de Conservation - Nucléart – CEA Grenoble



**12h15 Remise du Grand Prix 2018 de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie aux Professeurs Thomas Ebbesen et Susumu Kitagawa**

**13h30 Déjeuner offert par la Fondation internationale de la Maison de la Chimie**

### SESSIONS PARALLÈLES DE L'APRÈS-MIDI

#### SESSION I | Technologies de fabrication

Philippe WALTER | CNRS, Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale, Observatoire des Patrimoines de Sorbonne Université

**14h45 Matières colorantes de l'Alexandrie hellénistique : de la fouille au laboratoire**  
Valérie PICHOT | Archéologue et Responsable du laboratoire de caractérisation des matériaux, Centre d'Études Alexandrines  
Jean-Marc VALLET | Scientifique du patrimoine spécialisé dans la conservation des peintures murales et des polychromies et ingénieur de recherche au Centre Interdisciplinaire de Conservation et de Restauration du Patrimoine (CICRP)

**15h30 Encres et pigments des papyrus de l'Antiquité : analyses physico-chimiques récentes**  
Pauline MARTINETTO | Enseignante-chercheuse, Institut Néel, CNRS, Université Grenoble Alpes

**16h15 Les verres mosaïqués : la palette de couleurs du verrier égyptien**  
Bernard GRATUZE | Directeur de recherche au CNRS - Institut de Recherche sur les Archéomatériaux / Centre Ernest-Babelon (IRAMAT-CEB), UMR 5060 CNRS / Université d'Orléans

#### SESSION II | Circulation, échanges

Marie-Dominique NENNA | CNRS, Centre d'Études Alexandrines

**14h45 Archéométrie et Archéologie, Chimie et Céramique. Nouvelles approches pour l'histoire des échanges à longue distance dans la Méditerranée antique**  
Jean-Yves EMPEREUR | Archéologue, Membre de l'Institut

**15h30 La chimie de la pièce : fabrication, composition et provenance des monnaies d'Alexandrie**  
Thomas FAUCHER | Institut de Recherche sur les Archéomatériaux / Centre Ernest-Babelon (IRAMAT-CEB), UMR 5060 CNRS / Université d'Orléans

**16h15 Un atelier de taille de pierres semi-précieuses à Alexandrie**  
Thomas CALLIGARO | Ingénieur de recherche, Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), Ministère de la Culture, UMR8247, Institut de Recherche Chimie Paris, PSL  
Patricia RIFA-ABOU EL NIL | Archéologue, Centre d'Études Alexandrines

### SESSION DE CLOTURE

Paul RIGNY | Fondation internationale de la Maison de la Chimie

**17h15 Conférence de clôture**  
**Des matériaux, patrimoines de l'humanité ? Préserver et transmettre une part de l'histoire de la chimie**  
Philippe WALTER | Directeur du Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale (LAMS UMR 8220), co-Directeur de l'Observatoire des Patrimoines de Sorbonne Université (OPUS), Sorbonne Université / CNRS

**18h00 Conclusions**  
Bernard BIGOT | Président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

**INSCRIPTION  
GRATUITE ET  
OBLIGATOIRE**



<https://inscriptions.maisondelachimie.com/evenements/colloque-chimie-et-alexandrie-dans-lantiquite/>

## l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France  
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquedefrance.fr  
www.societechimiquedefrance.fr  
**Directeur de la publication** : Marc Taillefer  
**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. Colombar, C. de Novion, K. Fajerweg, D. Fauque,  
S. Félix, J.-P. Foulon, J. Fournier, Y. Génisson, T. Hamaide, A. Hervé,  
N. Jaffrezic, F. Launay, J. Livage, V. Marvaud, M.-T. Ménager,  
C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, H. This,  
H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter, S. Younes

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

### ABONNEMENT

SCF, Martine Maman  
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 60/66  
abonnement@lactualitechimique.org  
Prix de vente au numéro : 20 € (port inclus)

### FABRICATION

**MAQUETTE** : Redouane Sahih, sahih.redouane@gmail.com  
Mag Design, www.magdesign.fr, mag.design@me.com  
**IMPRESSION, ROUTAGE** : N. Fortin & ses fils imprimeurs  
94800 Villejuif, fortimprimerie@wanadoo.fr

### PUBLICITÉ

FFE, 15 rue des Sablons, 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 2019 – Tous droits de reproduction réservés  
Dépôt légal : janvier 2019

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.



## 2019, la chimie célébrée

### Un nouveau CA

La fin de l'année 2018 a vu le renouvellement du Conseil d'administration, du Bureau (voir p. 56), ainsi que l'élection de Marc Taillefer en tant que nouveau président de la Société Chimique de France (SCF). Les instances dirigeantes sont actuellement en train de préciser les orientations de la nouvelle mandature et de mettre en place les outils et leviers nécessaires à leur réalisation.

Dans cette optique, les trois vice-présidents nouvellement élus, tout en représentant l'ensemble de la SCF, ont vu leur fonction associée à des objectifs précisés. Ils seront assistés dans leurs actions par des chargés de mission appartenant entre autres au Conseil d'administration de la SCF.

Alexandre Hervé aura ainsi en charge les missions dirigées vers les jeunes chimistes et leurs réseaux (RJ-SCF national et régionaux), qui constituent l'un des fers de lance de la SCF. Leur dynamisme et leur créativité sont le gage de la représentativité et de la force de la SCF pour les années à venir. L'affichage de ce poste de vice-président RJ-SCF, une nouveauté, est un signal fort qui devrait permettre de renforcer leurs initiatives et d'élargir encore le cadre de leurs actions.

Jean-François Rousseau, en relation étroite avec la division Chimie industrielle (DCI), aura en charge les actions en lien avec le monde de l'industrie, encore sous-représenté à la Société Chimique de France. Ils s'attacheront ensemble à redynamiser

et à créer de nouvelles relations. La SCF gagnerait en efficacité et représentativité avec en son sein une présence renforcée de cette composante essentielle de notre discipline.

Yves Génisson aura la responsabilité, outre la coordination générale, des actions tournées vers les entités. Les sections régionales établissent souvent le premier contact entre les chimistes, en particulier les jeunes, et la SCF. Une mission prioritaire consistera à faire en sorte que les régions soient en capacité d'amplifier encore leurs actions. En ce sens, une communication améliorée entre elles pourrait constituer une source de partage et d'inspiration au niveau des actions à mener. Le rôle des divisions scientifiques et des groupes thématiques de la SCF est également primordial. Le congrès SCF18 a été l'occasion de mettre en contact l'ensemble des disciplines scientifiques; c'est une opération à renouveler et à développer de manière à favoriser les échanges de connaissances transdisciplinaires qui sont aujourd'hui incontournables dans une perspective de créativité et d'innovation.

Cette liste des domaines dans lesquels les instances renouvelées de la SCF comptent agir n'est bien sûr pas exhaustive. Les actions vers les grandes écoles, les masters, ou encore l'évolution et la modernisation de la communication de la SCF tant en termes d'objectifs (internes ou externes) que de moyens constituent également des priorités.

L'évolution future de notre Association dépendra probablement de sa capacité à motiver ses adhérents afin que chacun d'entre eux, à quelque niveau que ce soit, s'investisse et se sente activement impliqué dans l'avenir de la SCF. Ainsi, c'est en rassemblant les chimistes jeunes et moins jeunes et issus de tous les horizons thématiques que notre société savante, dont la vocation et l'un des rôles essentiels consistent à promouvoir l'image de la chimie dans notre pays, pourra contribuer à redonner à notre discipline la place qui lui revient.

### Un vœu : *L'Actualité Chimique*, un étendard

*L'Actualité Chimique*, notre journal, continue son évolution pour être plus en phase avec les mutations de la chimie, mal aimée par la société parce qu'elle est associée à des catastrophes ou à des craintes. Accusations pas toujours justifiées mais auxquelles nous devons réagir en prenant en compte une part de responsabilité dans l'information, mais aussi en magnifiant les grandes avancées de cette discipline à la frontière du vivant.

L'année 2019 devra porter haut et fort cette science et ses interfaces avec le monde qui nous entoure. Nous participons ce mois-ci à un cycle de tables rondes intitulées « Naturellement chimiques » (voir p. 46). En juillet, vous découvrirez à l'occasion du congrès mondial de l'IUPAC un numéro spécial en anglais avec de prestigieuses signatures, et dans les numéros de l'année, une place est faite aux startups, à l'art, aux étudiants, enseignants, chercheurs, industriels qui contribuent au rayonnement international des travaux des équipes françaises.

En regard, le site de la SCF évoluera pour accueillir tous ceux qui font avancer la chimie et ses applications, relayer vos réalisations, illustrer les interfaces et collaborations. Le rêve, devenir le site de la science dont nous ne saurons nous passer pour le meilleur de notre société : la chimie.

**Le Bureau de la SCF  
et la Rédaction de *L'Actualité Chimique***



<b>ÉDITORIAL</b>	<b>1</b>
2019, la chimie célébrée !, par <b>le Bureau de la SCF</b> et <b>la Rédaction de L'Actualité Chimique</b>	1
<b>CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE</b>	<b>4</b>
À propos de barbituriques, par <b>P. Avenas</b>	4
<b>CHRONIQUE</b>	<b>6</b>
Des pistes pour de nouveaux médicaments, par <b>P. Pineau</b>	6
<b>À PROPOS DE</b>	<b>9</b>
1869 : Dmitri Mendeleïev publie la « loi périodique des éléments chimiques », par <b>D. Fauque</b>	9
Transition énergétique : quelles priorités ?, par <b>M. Fontecave, S. Pommeret</b> et <b>J. Percebois</b>	12
<b>RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT</b>	<b>15</b>
D'une vision scientifique à une vision sociétale, par <b>le Conseil scientifique de l'Institut de chimie, CNRS</b>	15
Les réactions photochimiques à l'échelle industrielle, par <b>C. Michelin, C. Lefebvre</b> et <b>N. Hoffmann</b>	19
<b>Prix Jeune chercheur 2018 de la division Chimie physique</b>	
Les oxysulfures de lanthanides : un terrain de jeu pour la nanochimie, par <b>C. Larquet, A.-M. Nguyen, T.K.-C. Le, M. Ávila-Gutiérrez</b> et <b>S. Carencó</b>	28
<b>ENSEIGNEMENT ET FORMATION</b>	<b>32</b>
Comment le caractère dual, macroscopique-microscopique, de la chimie s'incarne-t-il dans son enseignement ?, par <b>I. Kermen</b>	32
TIPE : synthèses de dérivés du stilbène par réaction de Wittig en milieu aqueux, par <b>L. Heinrich, M. Benaskar, R. Lignon, M. Rayeur</b> et <b>A. Roulon</b>	36
<b>HISTOIRE DE LA CHIMIE</b>	<b>41</b>
La naissance des concepts de la cinétique chimique au XIX <sup>e</sup> siècle, par <b>A. Dumon</b>	41
<b>EN BREF</b>	<b>46</b>
<b>LIVRES ET MÉDIAS</b>	<b>49</b>
<b>AGENDA</b>	<b>54</b>
<b>ACTUALITÉS DE LA SCF</b>	<b>56</b>
<b>UN POINT SUR</b>	<b>59</b>
Fiche n° 61 : L'amplification d'énantiosélectivité en catalyse, par <b>C. Bressy</b>	59



**Couverture :**

Colonies de *Streptomyces coelicolor* fabriquant l'antibiotique actinorhodine (courtesy of Tobias Kieser, DR).  
Conception graphique : Mag Design ([www.magdesign.fr](http://www.magdesign.fr))

Les tarifs des abonnements papier pour l'étranger ont été revus pour tenir compte de l'évolution des frais postaux. Ils s'appliquent à compter de janvier 2019 (voir 3<sup>e</sup> de couverture).

## Index des annonceurs

ChemPubSoc Europe	p. 27	Fondation de la Maison de la Chimie	2 <sup>e</sup> de couv., p. 52
CultureSciences-Chimie	p. 40	IUPAC 2019	4 <sup>e</sup> de couv.
EDP Sciences	p. 5, 52	UdPPC	p. 35

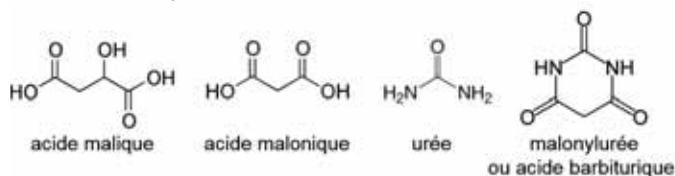
Régie publicitaire : FFE, 15 rue des Sablons, 75016 Paris. Tél. : 01 53 36 20 40 – [www.ffe.fr](http://www.ffe.fr) – [aurelie.vuillemin@ffe.fr](mailto:aurelie.vuillemin@ffe.fr)

## À propos de barbituriques

Aujourd'hui, lorsqu'un scientifique propose un nom nouveau, il est tenu d'en expliquer la formation. Cela n'était pas le cas dans le passé et c'est ainsi par exemple que le nom *isoprène* reste à ce jour inexpliqué (cf. À propos de terpènes, *L'Act. Chim.*, n° 393-394). Parfois l'auteur ne donnait pas immédiatement son explication, comme Lecoq de Boisbaudran pour le *gallium*, ce qui a laissé le temps de s'installer à une certaine ambiguïté (cf. À propos de gallium, *L'Act. Chim.*, n° 377). Et c'est également ce qui s'est passé, encore plus largement, avec le nom de l'acide *barbiturique* créé en 1863 sous la forme *Barbitursäure* par le chimiste allemand Adolf Baeyer (1835-1917).

### De la malonylurée à l'acide barbiturique

Baeyer a en effet mis au point la synthèse de la malonylurée (*Malonylharnstoff* en allemand), un dérivé de l'urée et de l'acide malonique, lui-même présent dans le jus de pomme oxydé, et dont le nom est tiré de celui de l'acide malique (du latin *malum*, « pomme »).



Ce terme *malonylurée* n'est pas usuel car on lui préfère le nom donné par Baeyer dès 1863, et sans explication, dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*: *Barbitursäure*, d'où en anglais *barbituric acid*, en français *acide barbiturique*, en espagnol *ácido barbitúrico*. Certes, on voit dans *Barbitur* le radical *ur* de l'urée, mais que signifie *Barbit-*? Ou *Barb-* si l'on considère *it* comme une désinence? Baeyer n'ayant rien dit, une demi-douzaine d'explications d'inspirations variées ont été proposées ici et là : un record sans doute, au point qu'il a paru nécessaire de les récapituler en 1952 dans un article de *Chemical and Engineering News*.

### Une errance étymologique

Certains ont pensé à ce lichen barbu poussant sur les vieux arbres, l'*usnée* (*Usnea barbata*), dont on tire l'acide barbatique, pourtant sans rapport avec l'acide barbiturique. Pour d'autres, comme Baeyer voyait en la malonylurée un élément clé de la chimie de l'urée, *Barb-* venait de l'allemand *Bart*, non pas au sens courant de « barbe », mais désignant la partie active d'une clé (le panneton pour un serrurier). D'autres encore sont remontés jusqu'au grec *barbitos*, « lyre », en affirmant que les cristaux de malonylurée avaient une forme de lyre... Et dès lors que la structure hétérocyclique de la molécule de malonylurée a été déterminée, en 1873, on a écrit que cette molécule elle-même avait la forme d'une lyre : une affirmation peu convaincante d'une part, et inopérante d'autre part car Baeyer était loin de connaître la forme de la molécule en 1863. Enfin dans un tout autre registre, on lit aussi qu'au cours d'un déjeuner entre chimistes présents au laboratoire de

Kekulé à Gand, un 4 décembre, jour de la Sainte-Barbe (ou Sainte-Barbara), Baeyer a évoqué sa découverte récente, et qu'il lui a été suggéré de s'inspirer de la fête du jour. En fait, la chronologie a montré que ce récit ne pouvait être que fantaisiste... mais il se trouve qu'il met sur la bonne voie.

### Y avait-il une femme là-dessous ?



Les cristaux de malonylurée ont une forme de lyre.

En effet, le chimiste allemand Willstätter (1872-1942) rapporte dans son autobiographie, avec une bonne certitude, une conversation bien postérieure à 1863 entre Baeyer et son jeune collaborateur Emil Fischer (1852-1919) à propos de la malonylurée: Baeyer y donne la clé de l'énigme en racontant qu'il cherchait alors un nom pour cette « belle substance » fraîchement découverte, et qu'il était à cette époque (à 28 ans) amoureux d'une certaine Barbara, dont le nom l'a inspiré. Sans insister, notons que Baeyer a épousé cinq ans plus tard une femme prénommée Adelheid.

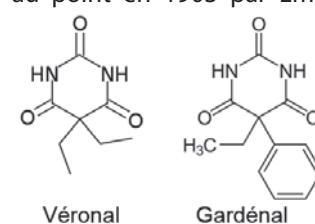
Il est vraisemblable que Baeyer a longtemps voulu garder son secret, ce qui a laissé le temps à une profusion d'hypothèses, parfois un peu délirantes, de se développer.

### Les barbituriques

L'acide barbiturique n'a pas de propriétés remarquables, mais ses dérivés ont donné une famille importante de médicaments sédatifs et hypnotiques, nommés les *barbituriques*.

C'est le cas en particulier de l'acide diéthylbarbiturique, mis au point en 1903 par Emil Fischer et Joseph von Mering.

L'histoire retient que ce dernier était en congrès à Vérone, la ville de Roméo et Juliette, quand Fischer lui a appris que la synthèse était réalisée, d'où le premier nom commercial de ce médicament, le *Véronal*.



### Épilogue anecdotique

Plus tard, un autre barbiturique, l'acide phényléthylbarbiturique, ou phénobarbital, a été mis au point, et commercialisé en 1923. On lui cherchait un nom. La consigne du marketing était de garder *nal* de *Véronal*... et ce fut le *Gardénal*. Une consigne prise au mot, si l'on peut dire, mais cela ne marche qu'en français!

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

\*pier.avenas@orange.fr

*Vous êtes nombreux à suivre fidèlement dans L'Actualité Chimique les « Clins d'œil étymologiques » de Pierre Avenas, qui nous conte chaque mois depuis près de six ans les origines des mots de la chimie et leurs histoires, comme en témoignent les nombreux messages reçus. Bonne nouvelle en ce début d'année : La prodigieuse histoire du nom des éléments arrive très bientôt en librairie !*

## Parution officielle le 24 janvier 2019

Commandez-le dès à présent  
au prix exceptionnel de 15 €  
(au lieu de 19 €) sur  
**laboutique.edpsciences.fr**  
Code promo\* : **HistElements**

\*Code valable jusqu'au 23/01/19

*Un livre de Pierre Avenas  
avec la collaboration de Minh-Thu Dinh-Audouin  
Préface de Jacques Livage*

ISBN 978-2-7598-2302-4  
272 pages couleur  
19 € TTC prix public

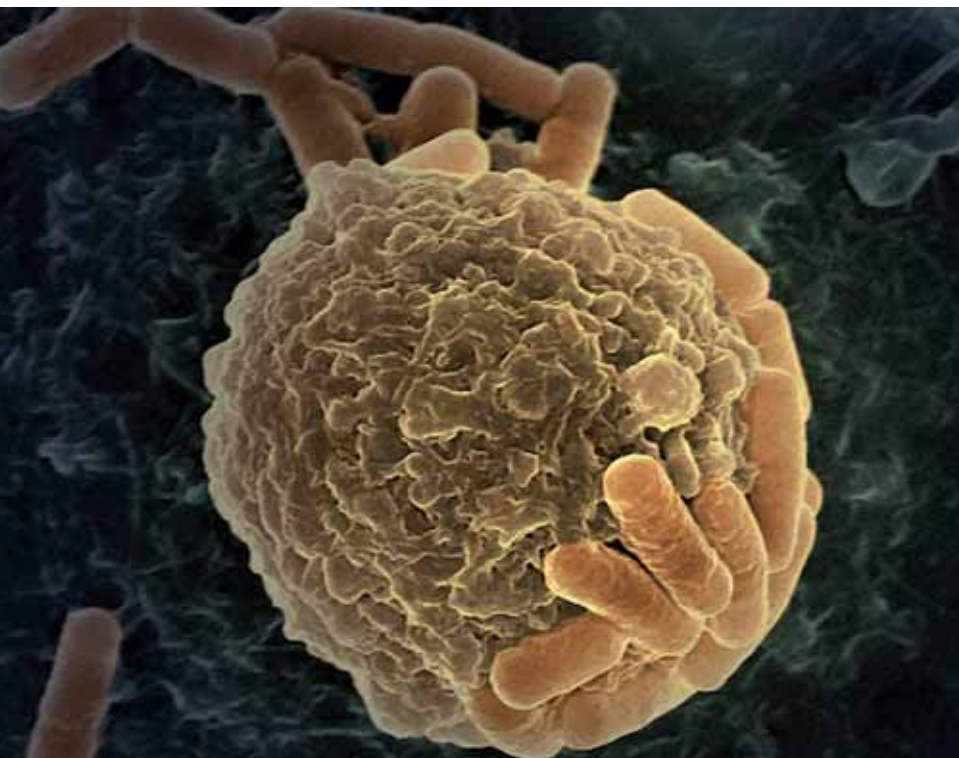


Cet ouvrage reprend l'ensemble des articles déjà publiés, largement complétés et actualisés par l'auteur, qui va encore plus loin, avec l'aide de notre collègue Minh-Thu Dinh-Audouin. Richement illustré, il raconte les histoires des noms d'éléments dans tous les sens du terme : qu'ils soient des éléments de la nature (la terre, l'eau, plantes et animaux...), des éléments constitutifs du vivant (l'ADN, les protéines, les oligoéléments...) et des matériaux (métaux, polymères...), ou encore des éléments du tableau périodique de Mendeleïev, entièrement parcouru au fil des chapitres.

Quel est le rapport entre l'ADN, la noix et Jupiter, entre l'hémoglobine, Mars et Iron Man, le nickel et les 7 nains, ou encore les chats, la menthe, la térébenthine, Éric Emmanuel Schmidt, le polystyrène et Raymond Queneau ?

Le lecteur découvre que les noms des éléments sont souvent révélateurs des inspirations et des rêves d'hommes et de femmes. L'histoire prodigieuse de ces noms l'emmène vers des mondes insoupçonnés : la nature, l'astronomie, l'histoire, la littérature, les voyages, et même les légendes et la mythologie.

## Des pistes pour de nouveaux médicaments



*Bacillus cereus*. © Inra/Meylheuc Thierry, Ramarao Nalini.

Les antibiotiques ont révolutionné la médecine et permis de sauver des millions de vies. Mais leur usage abusif au cours des dernières décennies a entraîné l'apparition de résistances, au point qu'aujourd'hui ils peinent à traiter certaines infections pour lesquelles il n'existe aucun autre traitement. Plus que jamais, il est donc primordial de réduire leur usage et, lorsqu'on les utilise, de respecter scrupuleusement les prescriptions. Des consignes que les plans nationaux qui se succèdent depuis 2002 s'efforcent de transmettre, avec plus ou moins de réussite.

### Des bactéries très opportunistes

Trente-deux ans ! Cela semble incroyable, mais c'est en 1987 qu'a été introduite la dernière grande famille d'antibiotiques. Et tous désormais font face à des résistances plus ou moins importantes. Autant dire que lorsqu'en 2006, Merck annonce avoir découvert une nouvelle drogue capable de lutter contre les bactéries à Gram positif, la nouvelle est accueillie avec enthousiasme. Dans un article publié dans *Nature*, des chercheurs d'un laboratoire américain affirment être parvenus à bloquer la voie de synthèse utilisée par les bactéries des genres streptocoques et staphylocoques, pour produire les acides gras (composants essentiels des phospholipides) nécessaires à la fabrication de leur membrane. Or ce processus est indispensable à leur survie. Alors, on sort le Champagne ? Pas si vite. À cette époque, l'Inra, qui travaille sur *Streptococcus agalactiae*, constate que cette bactérie pathogène

opportuniste est capable de fabriquer sa membrane en utilisant les acides gras de l'environnement. Elle est même capable de récupérer ceux qu'elle trouve chez son hôte ! En clair, elle n'a pas besoin de synthétiser elle-même ces composants pour fabriquer sa membrane, ce qui en outre constitue une importante économie d'énergie. En 2009, les chercheurs publient à leur tour dans *Nature* les résultats de leurs recherches [1]. Fin de l'histoire ? Pas du tout, car si le nouvel antibiotique n'est pas efficace contre les streptocoques, il pourrait très bien fonctionner contre les staphylocoques dorés (*S. aureus*). C'est en tout cas ce qu'annoncent certains scientifiques et des startups du secteur pharmaceutique, qui affirment (encore) que ces bactéries synthétisent une molécule d'acide gras exclusive et indispensable qu'elles ne peuvent récupérer de leur environnement. Dans ce cas, le blocage de la synthèse pourrait fonctionner ? Malheureusement, ce n'est pas si simple, comme vont le montrer les chercheurs de l'Inra. Ils constatent qu'effectivement,

lorsqu'elles sont stressées, les bactéries ont du mal à utiliser les acides gras de l'environnement. Elles seront donc sensibles (au moins partiellement) à l'antibiotique. Mais en l'absence de stress au contraire, elles se révèlent capables d'utiliser les acides gras disponibles dans l'environnement pour constituer leur membrane, comme le font les streptocoques. Ce qui signifie que lorsque des bactéries ne sont pas soumises à des stress, elles peuvent tout à fait se multiplier en exploitant les acides gras environnants et s'échapper de l'antibiotique !

Mais alors pourquoi ne pas provoquer un stress chez ces dernières, qui les rendrait vulnérables à l'antibiotique ? C'est l'objet des recherches menées aujourd'hui à l'Inra avec déjà des résultats prometteurs. Lors de tests *in vitro*, les scientifiques sont parvenus à induire un stress chez *S. aureus*, interrompant ainsi son approvisionnement en acides gras extérieurs. Une autre méthode est à l'étude, là encore encourageante, qui vise à couper la voie d'utilisation des acides gras de l'environnement, pour empêcher les bactéries non stressées de former leur membrane. Ces deux stratégies sont envisagées dans le cadre d'un traitement combinatoire associant le blocage à la fois de la synthèse des acides gras et des voies d'approvisionnement extérieures. Les premiers tests pourraient démarrer en 2019.

### Vers une nouvelle génération d'antibiotiques ?

Les antibiotiques sont des tueurs en série. Ils ont tous été conçus pour cibler les mécanismes de survie des bactéries. Conséquence, lorsqu'ils sont lâchés dans l'organisme, ils éliminent sans distinction toutes celles qu'ils rencontrent, qu'il



s'agisse des pathogènes ou des bactéries qui vivent en bonne entente dans notre microbiote. On l'a vu, ce comportement conduit à une dysbiose<sup>(1)</sup> et se traduit par l'émergence de résistances, y compris chez les espèces commensales<sup>(2)</sup>. Mais une équipe de l'Inra a peut-être trouvé un moyen d'éviter cette hécatombe grâce à un nouveau mécanisme d'action de l'antibiotique. Lorsque nous sommes infectés par une bactérie, notre corps déploie un arsenal de défenses immunitaires pour combattre l'agresseur. Ironiquement, ce sont les protéines que la bactérie ciblée produit pour se défendre qui la rendent pathogène ! Les chercheurs ont donc imaginé un moyen d'inactiver ces protéines, autrement dit de priver la bactérie pathogène de ses armes. La méthode est innovante car pour la première fois, l'antibiotique n'est pas conçu pour tuer le pathogène mais pour permettre aux défenses immunitaires de s'en charger plus facilement. Et le mécanisme présente un autre intérêt : comme il cible des protéines utiles uniquement en cas d'infection, il n'affectera pas les bactéries commensales. Et pour cause, n'étant pas visées par les défenses de l'hôte, elles n'ont aucune raison de les exprimer. Et ces protéines ne sont pas essentielles à leur survie. Ainsi, le traitement n'aura aucune conséquence s'il est administré hors infection, ce qui devrait permettre d'éviter l'émergence de résistances en cas de métaphylaxie<sup>(3)</sup>. Les chercheurs ont déjà identifié une source de production de protéines et développé plusieurs molécules susceptibles de les cibler. Lors de tests *in vitro*, l'une d'entre elles a démontré son efficacité pour désarmer plusieurs bactéries pathogènes, parmi celles qui présentent aujourd'hui le plus haut niveau de résistance aux antibiotiques. Il va falloir maintenant confirmer ces bons résultats lors de tests *in vivo*, sur des insectes dans un premier temps, les chercheurs s'efforçant de limiter autant que nécessaire les tests sur les mammifères.

### La chasse aux molécules

Les bactéries produisent des molécules qui sont utilisées depuis des décennies pour leurs propriétés antibactériennes, antifongiques ou antitumorales. La streptomycine par exemple, un antibiotique introduit en 1943, est issue de la bactérie *Streptomyces griseus*. Jusqu'à récemment toutefois, on ne parvenait à isoler qu'un petit nombre de molécules actives, à partir d'une même espèce de *Streptomyces*. Mais grâce aux progrès récents réalisés dans l'analyse génomique, les chercheurs ont découvert que ces bactéries disposaient en fait de vingt à quarante gènes ou groupes de gènes potentiellement capables de produire des molécules actives !

Et les bonnes nouvelles ne s'arrêtent pas là. Si tous les *Streptomyces* partagent un petit nombre de ces gènes en commun, chaque espèce dispose de gènes uniques, ce qui augmente encore la diversité des molécules potentiellement produites. La variété est telle qu'à chaque fois que les chercheurs effectuent un nouvel isolat, ils découvrent de nouveaux gènes. À ce jour, quelque 600 espèces de *Streptomyces* ont été identifiées, mais la réserve semble inépuisable ! Elle apporte déjà des résultats, puisque les chercheurs de l'Inra et de l'Université de Lorraine ont identifié une nouvelle molécule de la famille des macrolides présentant des activités antitumorales.

**Patricia Pineau**  
Décembre 2018

• Source : Dossier de presse Inra, 08/11/2018.

<sup>(1)</sup>Dysbiose : déséquilibre de l'écosystème bactérien (aussi appelé microbiote) présent dans et sur le corps d'un organisme, notamment le corps humain.

<sup>(2)</sup>Les bactéries commensales sont des bactéries vivant des déchets qui se trouvent à l'extérieur de nos tissus (peau, muqueuses de la bouche, de la gorge et du reste du système digestif).

<sup>(3)</sup>Métaphylaxie : prise en charge thérapeutique ou « suivi » d'un patient après une maladie survivante.

[1] Brinster S., Lamberet G., Staels B., Trieu-Cuot P., Gruss A., Poyart C., Type II fatty acid synthesis is not a suitable antibiotic target for Gram-positive pathogens, *Nature*, 2009, 458(7234), p. 83.



Colonies de *Streptomyces ambofaciens*. © Inra/ Pierre Leblond.

Retrouvez-nous en ligne !  
**lactualitechimique.org**  
Archives, actus, photothèque...

# Collection **Chimie et ...**



## 1869 : Dmitri Mendeleïev publie la « loi périodique des éléments chimiques »

« La loi périodique offre des conséquences que l'ancien système n'avait pas encore osé prévoir » (D. Mendeleïev, La loi périodique des éléments chimiques, *Le Moniteur scientifique*, 1879, p. 691).



Dmitri Ivanovich Mendeleïev vers 1860.

Le tableau périodique des éléments est aujourd'hui un incontournable tant dans l'enseignement que dans la recherche, et la célébration de son 150<sup>e</sup> anniversaire apparaît justifiée tant il fait partie intégrante de notre culture générale, apparaissant presque comme une vérité établie. Cela n'a pas toujours été le cas. La proposition de Dmitri Mendeleïev (1834-1907) se situe dans une période de bouleversement en chimie où un flux d'informations nouvelles – tant sur le plan théorique, avec une théorie atomique qui s'affirmait, que sur le plan industriel, avec l'expansion sans limites de l'industrie des colorants artificiels et de ses corollaires – conduisait les chimistes à tenter d'organiser leurs connaissances de façon plus rationnelle. La nouvelle technique d'analyse par spectroscopie proposée par Bunsen et Kirchhoff avait permis la découverte de nombreux éléments inconnus, bien souvent présents à l'état de traces, et laissait supposer que leur nombre pouvait continuer de croître quasi indéfiniment.

Le congrès international des chimistes à Karlsruhe en 1860 avait été l'occasion pour Stanislao Cannizzaro de préciser les définitions de l'atome et de la molécule, et de proposer une table de poids atomiques plus conforme à la réalité expérimentale. Mendeleïev était à cette période présent en Europe occidentale. Il fut l'un des nombreux chimistes réunis durant trois jours dans cette petite ville du Bade-Wurtemberg,

proche de la frontière française. Disciple convaincu de Charles Gerhardt sur la nécessité tant d'une réforme de la table des poids atomiques que de la classification raisonnée des corps organiques, le jeune Mendeleïev fut conforté dans ses choix, notamment de la pérennité de l'élément, distinguant parfaitement l'élément (quasi conceptuel) de son engagement concret, en conservant sa nature, soit dans un corps simple, soit dans un corps composé.

Né à Tobolsk en Sibérie occidentale en 1834, il ne pouvait prétendre ni étudier à Moscou, ni y enseigner. Ce fut donc à Saint-Pétersbourg, à l'Institut de pédagogie, qu'il soutint brillamment un mémoire de maîtrise en 1855 pour enseigner en lycée. Le jury rapportait que « les recherches de l'auteur et les idées formulées en conclusion n'ont reçu que des approbations car elles ont tracé la voie d'une classification naturelle des combinaisons chimiques sur la base de leurs volumes spécifiques » [1]. Après avoir enseigné à Odessa puis à Saint-Pétersbourg, il obtint une bourse d'études de deux ans pour voyager en Europe, notamment à Paris et à Heidelberg. À son retour à Saint-Pétersbourg en 1860, il dut occuper plusieurs postes temporaires, soutenir sa thèse de doctorat en 1864, pour obtenir finalement un poste permanent à l'université en 1867. Engagé dans la rédaction d'un traité de chimie, il chercha le moyen le plus efficace d'organiser les propriétés des corps afin de réduire l'effort de mémoire de ses étudiants. Il avait déjà, pour lui-même, dressé des mémentos des principales caractéristiques et propriétés chimiques des éléments au dos de cartes à jouer, pratique courante depuis très longtemps. Celles-ci groupées par famille naturelle permettaient de retrouver très rapidement une constante physique, dont le poids atomique selon Cannizzaro, les formules des combinaisons, ou les propriétés caractéristiques. Cette méthode n'avait rien d'original et était pratiquée par beaucoup de chimistes. Elle avait permis à plusieurs d'entre eux de proposer des classifications partielles, en tenant compte à la fois du poids atomique et des propriétés chimiques. De façon tout à fait indépendante, Julius Lothar Meyer (1830-1895), en Allemagne, essayait lui aussi de trouver une classification générale de tous les éléments connus, à la fois selon le poids atomique et la valence des éléments, où se révélait une loi périodique [2]; sa table fut malheureusement pour lui publiée peu après celle de Mendeleïev.

### D'un outil empirique à une classification internationale

Alors qu'un jour d'hiver de 1869, Mendeleïev plaçait les cartes des alcalins et des halogènes sur la table dans l'ordre croissant des poids atomiques, allant à la ligne pour chacune de ces deux familles naturelles (rappelons que les éléments de ces deux familles réagissent très fortement les uns sur les autres,

Fin février 1869, Mendeleïev se lance dans cette recherche. Amateur de réusites\*, il a l'idée d'inscrire le nom des éléments sur des cartes blanches, avec leur poids atomique et leurs propriétés chimiques. Ainsi, en permutant les cartes à volonté, il peut facilement comparer des éléments deux à deux.

Une fois les 63 cartes prêtes...

**Poids atomique**

**Symbolisme de l'élément**

**Propriétés chimiques**

Alignons d'abord les halogènes : fluor, chlore, brome, iode. Ils ont tous la qualité de se combiner à un métal pour former des sels comme le chlorure de sodium.

Comparons-les maintenant avec les alcalins : lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, qui réagissent violemment avec l'eau\*\*. Je les pose aussi dans l'ordre croissant des poids atomiques. Voilà... Y a-t-il quelque chose qui vaille d'être remarqué ?

**Halogènes**

**Alcalins**

Commençons par la première colonne avec les éléments F et Li. Bon, l'un est beaucoup plus lourd que l'autre. Et il en va de même pour tous les autres couples de la liste. Pas grand-chose à tirer de cette comparaison.

Le chimiste fait alors glisser la première ligne d'éléments vers la droite.

**Équivalence de poids**

En revanche, le poids du fluor, le premier halogène, est proche de celui du sodium, le deuxième alcalin de ma liste. Et on dirait que cette correspondance de poids se répète d'une colonne à une autre.

Intéressant... En comparant les poids d'éléments deux à deux - F et Na, Cl et K, Br et Rb - , je me retrouve avec des valeurs proches : 19 et 23 ; 35,5 et 39 ; 80 et 85,4.

Voyons maintenant les écarts sur une même ligne.

Extrait de la bande dessinée publiée dans *Science et Vie Junior* en 2013 [3] (publié avec l'aimable autorisation de l'éditeur et des auteurs).

et qu'elles étaient les premières familles abordées dans un traité de chimie minérale à l'époque), il remarqua que les différences des poids atomiques F/Na, Cl/K, Br/Rb... étaient semblables, que celles des poids atomiques entre F et Cl et entre Na et K, de même entre Cl et Br et entre K et Rb étaient du même ordre [3]. Il poursuivit l'enquête pour les autres familles et constata que des périodicités se répétaient, soit

dans les écarts de succession des poids atomiques, soit dans leurs différences.

Là où ses prédécesseurs ou ses contemporains avaient recherché des progressions, voire des combinaisons de poids atomiques [4], Mendeleïev voyait des différences qui se répétaient périodiquement. À partir des poids atomiques, tenant compte des écarts observés qui pour lui devaient exprimer une organisation rationnelle cachée, il dressa rapidement un tableau de tous les éléments connus et remarqua très vite que certains n'étaient pas à leur place, qu'autoritairement il déplaça comme pour l'iode et le tellure. La logique de la série révélait des cases vides, des éléments inconnus devaient les occuper, et leurs propriétés étaient prévisibles car devant être semblables à celles des éléments encadrants, et dont les constantes physiques devaient être intermédiaires. Mendeleïev eut l'intuition d'avoir trouvé une clé de classification particulièrement prometteuse et envoya son tableau immédiatement chez l'imprimeur, qui le fit parvenir à tous les chimistes d'Europe. Le tableau fut retravaillé en 1871 dans une version où les lignes et les verticales sont conservées aujourd'hui.

Les propriétés chimiques sont des fonctions périodiques de leur poids atomique affirmait le chimiste russe. S'il n'était pas le premier à tenter cette aventure de la classification, le tableau qu'il fournissait s'est avéré le plus fécond. Les découvertes du gallium (P.-E. Lecoq de Boisbaudran, 1875), du scandium (L.F. Nilson, 1879) et du germanium (C.A. Winkler, 1885-1886) prédites par ce tableau, avec des propriétés observées semblables à celles prévues par Mendeleïev, le firent reconnaître comme une clé pour la chimie.

## ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

		Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
		V = 51	Nb = 94	Ta = 182.
		Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
		Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,1.
		Fe = 56	Rn = 104,4	Ir = 198.
		Ni = 59	Pi = 106,8	O = 199.
H = 1		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112
	B = 11	Al = 27,1	? = 68	Ur = 116
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137
		? = 45	Ce = 92	Pb = 207.
		?Er = 56	La = 94	
		?Yl = 60	Dj = 95	
		?In = 75,6	Th = 118?	

Д. Менделѣевъ

Proposition pour un système des éléments (1869).

Le tableau ne restait cependant qu'un outil empirique, aucune justification théorique n'en rendant compte. Même,

des menaces avaient plusieurs fois ébranlé ses bases. Tout d'abord la découverte des gaz rares à partir de 1894, sans colonne prévue dans le tableau – mais Ramsay en créa une nouvelle –, puis la transmutation spontanée des éléments radioactifs observée quelques années plus tard, mettant à mal la pérennité de l'élément, chère à Mendeleïev, s'ajoutèrent à la découverte de plusieurs terres rares dont les places n'étaient pas prévues dans le tableau initial.

Mendeleïev mourut en 1907 sans avoir accepté les découvertes qui semblaient contredire tout son travail. La même année, la découverte des isotopes fit comprendre que le poids atomique ne pouvait être la clé du tableau.

Il fallut attendre Henry Moseley en 1913 démontrant que la classification des éléments par numéro atomique (alors considéré comme numéro d'ordre dans le tableau de Mendeleïev) était égale au nombre de charges élémentaires du noyau correspondant [5], grandeur récemment découverte, pour que le tableau devienne un modèle représentatif de la théorie atomique. Les chimistes surent adapter le tableau aux nouvelles contraintes et redéfinir l'élément à partir de son noyau après la Première Guerre mondiale.

L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), qui veille depuis 1919 au perfectionnement de ce qu'on nomme aujourd'hui masses atomiques, propose maintenant un tableau étendu de la classification périodique [6]. Ce tableau aujourd'hui classique n'excluait pas d'autres représentations, sans doute plus restrictives mais montrant une certaine périodicité, qui se sont succédées, particulièrement au XX<sup>e</sup> siècle [7].

## Notes

[1] Kolodkine P., *Dmitri Mendeleïev et la loi périodique*, Seghers, Paris, 1963.

[2] Meyer L., *Les théories modernes de la chimie et leur application à la mécanique chimique*, Éd. Georges Carré, Paris, 1887, traduction de l'allemand par A. Bloch.

[3] Recherche de ces différences : activité pédagogique à mener avec les collégiens. Voir E. Deslouis et L. Derrien, Mendeleïev ordonne la matière, *Science et Vie Junior*, 2013, 281, p. 70.

[4] J.-W. Dobereiner (1817, 1829), J.-B. Dumas (1830, 1851), A.-E. Béguyer de Chancourtois (1862), J. Newlands (1865), W. Odling (1865)...

[5] Fernandez B., *De l'atome au noyau. Une approche historique de la physique atomique et de la physique nucléaire*, Ellipses, Paris, 2006.

[6] <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements>

[7] Voir en particulier dans A. Michel et J. Bénard, *Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 1964, pl. p. 716-717.

## Bibliographie sélective

- Mendeleïev D., La loi périodique des éléments chimiques, *Le Moniteur scientifique*, juillet 1879, t. 21, p. 691-737.

- Gordin M.D., *A well ordered thing. Dmitri Mendeleev and the shadow of the periodic table*, Basic Books, New York, 2004.

- Bensaude-Vincent B., Mendeleïev : histoire d'une découverte, in *Éléments d'histoire des sciences*, M. Serres (dir.), Bordas, Paris, 1989, p. 447-467.

- Scerri E.R., *The periodic table. A very short introduction*, Oxford University Press, 2011.

- Scerri E.R., *Le tableau périodique, son histoire et sa signification*, traduction et adaptation par R. Luft, EDP Sciences, 2011.

- Fauque D., *Portrait de savant : Dmitri Mendeleïev*, <https://www.dailymotion.com/video/x10r5ea>

### Danielle FAUQUE,

historienne des sciences, présidente du Groupe d'Histoire de la chimie.

\* GHDSO-EST-EA1610, Faculté des sciences, Université Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex.

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

Groupe d'Histoire de la chimie : [www.societechimiquedefrance.fr/spip.php?page=news-entite&id\\_rubrique=147](http://www.societechimiquedefrance.fr/spip.php?page=news-entite&id_rubrique=147)



## Transition énergétique : quelles priorités ?

La transition énergétique est désormais, et sans doute pour longtemps, au centre de toutes les préoccupations des citoyens, des acteurs politiques et économiques, des médias. La révolte des « gilets jaunes » n'est qu'une illustration parmi d'autres des tensions qui découlent des contradictions évidentes entre les objectifs d'économie d'énergie et de remplacement des énergies fossiles par les énergies renouvelables, d'une part, et les contraintes sociales, économiques, culturelles et scientifiques, d'autre part, contradictions qui ne permettent pas de transformer nos sociétés aussi vite que certains le souhaiteraient. Ces tensions, on les doit aussi, malheureusement, à une stratégie énergétique nationale incohérente et inefficace, qui est davantage le fruit d'arrangements et de compromis politiques que le résultat d'une analyse rigoureuse et logique de ce qui serait possible et efficace, en tout cas sur le court et le moyen terme.

Car au fond, si, comme nous le rappelle régulièrement et légitimement le GIEC, l'urgence est d'abord de maîtriser les émissions de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), un certain nombre de priorités, somme toute évidentes, devraient être immédiatement dégagées. Sur la *figure 1*, nous avons séparé les émissions de CO<sub>2</sub> liées à l'utilisation de l'énergie des émissions des autres gaz à effet de serre (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CFC, PFC...). Près des trois quarts de nos émissions sont dues à notre dépendance vis-à-vis des énergies fossiles. Les émissions de méthane et de protoxyde d'azote de l'agriculture représentent 16 % de nos émissions de gaz à effet de serre et sont inhérentes aux pratiques agricoles et à nos habitudes alimentaires. Une baisse sensible des émissions de ce secteur est difficilement envisageable sans une modification en profondeur de « l'art de vivre

à la française ». En résumé, la logique est avant tout de décarboner les secteurs les plus émetteurs, le transport et le tertiaire-résidentiel, mais également l'industrie, et non d'affecter, comme on le fait aujourd'hui, la très grande part de la dépense publique aux énergies renouvelables pour la production électrique, alors que celle-ci est, pour l'essentiel, déjà décarbonée.

### Priorité 1 : la mobilité

En France, le transport représente près de 40 % des émissions de CO<sub>2</sub>, pour l'essentiel dues au transport routier. Il est urgent de promouvoir le véhicule électrique (notamment pour le transport en ville), le véhicule à hydrogène (plus spécifiquement pour les transports longs et lourds) et les carburants liquides synthétiques (puisque'il n'y a pas d'autres alternatives pour les avions et les bateaux). Cela passe par des efforts soutenus en recherche et développement sur les technologies de batteries électriques et de valorisation du CO<sub>2</sub>, de production d'hydrogène (électrolyse de l'eau), de piles à combustible, par exemple, et par des mesures fiscales intelligentes.

### Priorité 2 : le secteur tertiaire et résidentiel

Celui-ci représente 26 % des émissions de CO<sub>2</sub>. La norme RT 2012 instaure l'obligation de recourir aux énergies renouvelables dans les bâtiments : production d'eau chaude sanitaire avec des panneaux solaires d'une surface au moins égale à 2 m<sup>2</sup> ; raccordement, dans la mesure du possible, à un réseau de chaleur alimenté à plus de 50 % par une énergie renouvelable ; production individuelle d'eau chaude sanitaire thermodynamique (pompe à chaleur) ; production de chauffage ou

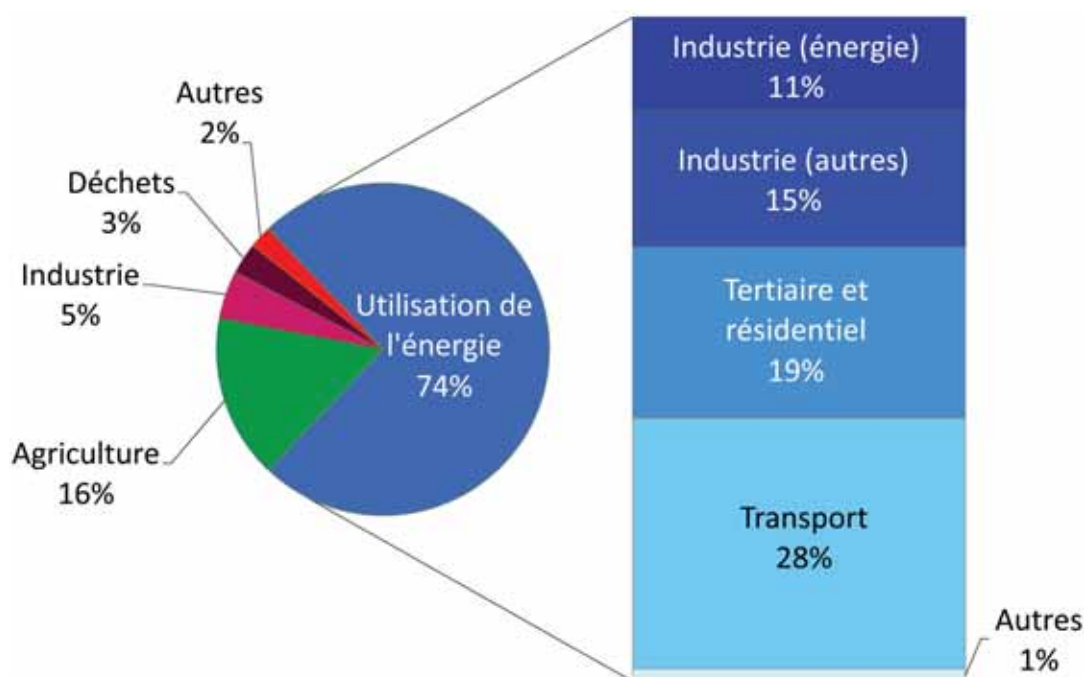


Figure 1 - Répartition sectorielle des émissions de gaz à effet de serre de la France en 2017 (source des données : European Environmental Agency, 2017).

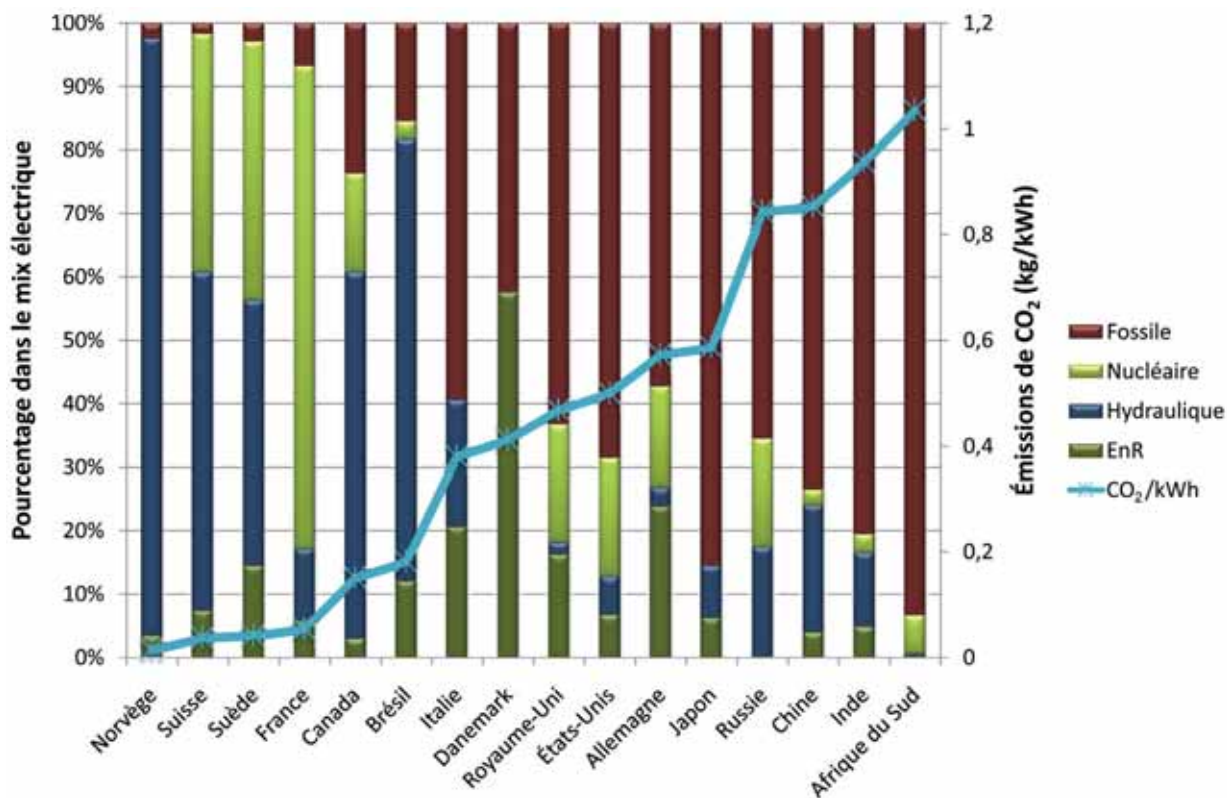


Figure 2 - Composition du mix électrique et émissions de CO<sub>2</sub> par kWh d'électricité produite (sources des données : The shift project (2014) & AIE (2014)).

d'eau chaude sanitaire assurée par une chaudière à micro-cogénération. Ce faisant, la norme RT 2012 met sur un plan d'égalité des solutions qui permettent d'éviter des émissions de CO<sub>2</sub> et des solutions qui ne le permettent pas. Les réseaux de chaleur sont très peu développés en France et sont donc peu ou pas interconnectés. L'extension des réseaux devrait être une priorité pour optimiser l'usage de la chaleur : géothermie, solaire thermodynamique, stockage saisonnier... La rénovation thermique des bâtiments sera une tâche de longue haleine car elle ne concerne que 1 à 2 % du parc annuellement.

### Priorité 3 : l'électricité bas carbone

Puisque, en toute probabilité, le monde de demain sera toujours plus électrique, il faut favoriser les moyens de production électrique les moins émetteurs de CO<sub>2</sub>, en toute première place l'énergie nucléaire. Il est en effet incompréhensible que la politique énergétique française, depuis de nombreuses années et avec tous les gouvernements de droite ou de gauche, ait pour principal objectif la disparition de l'énergie nucléaire. Même le dernier rapport du GIEC souligne le rôle que peut jouer le nucléaire dans la lutte contre le réchauffement climatique. En effet, le nucléaire est une énergie bas carbone, expliquant pourquoi les pays qui ont fait le pari de l'énergie nucléaire ou de l'énergie hydroélectrique sont les champions de la planète en matière d'émissions de gaz à effet de serre par kWh d'électricité produite, comme le montre la figure 2. La France qui ne produit que 1 % des émissions de CO<sub>2</sub> de la planète est un exemple, comme la Norvège, la Suisse, la Suède, le Canada ou le Brésil. *A contrario*, il n'existe aucun exemple de diminution des émissions de gaz à effet de serre associée à un remplacement de l'énergie nucléaire par les énergies renouvelables.

**« Il n'y aura pas de transition énergétique sans [...] un objectif prioritaire clair »**

On ne voit d'ailleurs pas comment remplacer une énergie décarbonée maîtrisée (le nucléaire) par une autre énergie décarbonée intermittente (les renouvelables) pourrait faire diminuer les émissions de CO<sub>2</sub>. L'Allemagne, où la baisse d'un tiers du nucléaire et l'intermittence des renouvelables a nécessité la construction de centrales thermiques, nous fournit une claire illustration de cette réalité. Il est donc de toute première nécessité de préparer le renouvellement de notre parc nucléaire (prolongation de centrales existantes et construction de nouveaux réacteurs).

### Priorité 4 : énergies renouvelables et stockage de l'énergie électrique

D'ores et déjà, panneaux photovoltaïques et éoliennes font partie de notre paysage et sont amenés à contribuer à une part croissante de notre production énergétique dans le futur. Il reste cependant des progrès à faire du point de vue de l'efficacité de ces technologies qui pourront être optimisées grâce à des efforts en recherche et développement. Malheureusement, le marché du photovoltaïque a été gagné par la Chine au détriment de l'Europe qui s'abstient de le taxer, et la France est totalement absente du marché de l'éolien en mer. L'industrie française, à l'inverse, est présente sur l'éolien terrestre, un marché arrivé à maturité, essentiellement contraint par une acceptabilité limitée. Enfin, le gros problème des énergies renouvelables est celui de leur intermittence qui ne peut être résolu que par la mise en œuvre de nouvelles technologies bon marché et efficaces de stockage de l'énergie, non disponibles à l'heure actuelle. C'est cette intermittence et le manque de solutions de stockage d'énergie qui limiteront leur part dans la production électrique et qui expliquent pourquoi un accroissement des énergies renouvelables ne se traduit pas par une baisse

significative de la combustion d'énergies fossiles, comme on peut le voir en Allemagne et au Danemark.

Les nouvelles technologies de l'énergie nécessitent un recours massif à une soixantaine de métaux dont beaucoup n'avaient pas d'applications importantes jusqu'à présent. L'exploitation des ressources minières, concentrées dans quelques pays, n'est pas sans conséquences pour l'environnement. Le prix des énergies doit donc intégrer tous les coûts, y compris les « externalités » liées à la dégradation de l'environnement et de la santé. Il est donc indispensable de mener une analyse du cycle de vie de l'ensemble des matériaux utilisés par les nouvelles technologies de l'énergie.

Il n'y aura pas de transition énergétique sans une politique compréhensible qui se donne un objectif prioritaire clair, à savoir la réduction des émissions de CO<sub>2</sub>. Cela nécessite de sortir des postures idéologiques, notamment vis-à-vis de l'énergie nucléaire, et de bien expliquer à nos concitoyens que ceci sera possible si :

- les coûts de cette transition énergétique sont équitablement partagés, entre riches et pauvres, villes et campagnes, etc. ;
- des efforts sont faits par chacun pour changer ses comportements et ses habitudes en matière de dépenses énergétiques, et plus particulièrement dans le domaine des transports ;
- des investissements massifs aussi bien en recherche fondamentale qu'en recherche appliquée sont consentis dans les domaines des énergies renouvelables ;

- des matériaux abondants et peu coûteux pour le bâtiment, le stockage chimique et électrochimique de l'énergie sont disponibles ;

- il y a une coopération toujours plus forte entre recherche publique et recherche industrielle.

Le citoyen doit aussi comprendre que, malgré l'urgence, il s'agit d'un effort de longue haleine, qui prendra du temps. La transition énergétique nécessaire sera le fruit d'une combinaison de changements de comportements et d'innovations technologiques, donc ne sera pas une révolution (comme certains le pensent), mais une suite d'avancées (les « petits pas ») significatives. Il faut s'en réjouir et soutenir toutes les mesures qui vont dans le sens d'une transition bas carbone.

**« ...malgré l'urgence,  
il s'agit d'un effort de longue  
haleine... »**

**Marc FONTECAVE,**

professeur au Collège de France, membre de l'Académie des sciences.

**Stanislas POMMERET,**

président de l'interdivision Énergie de la Société Chimique de France.

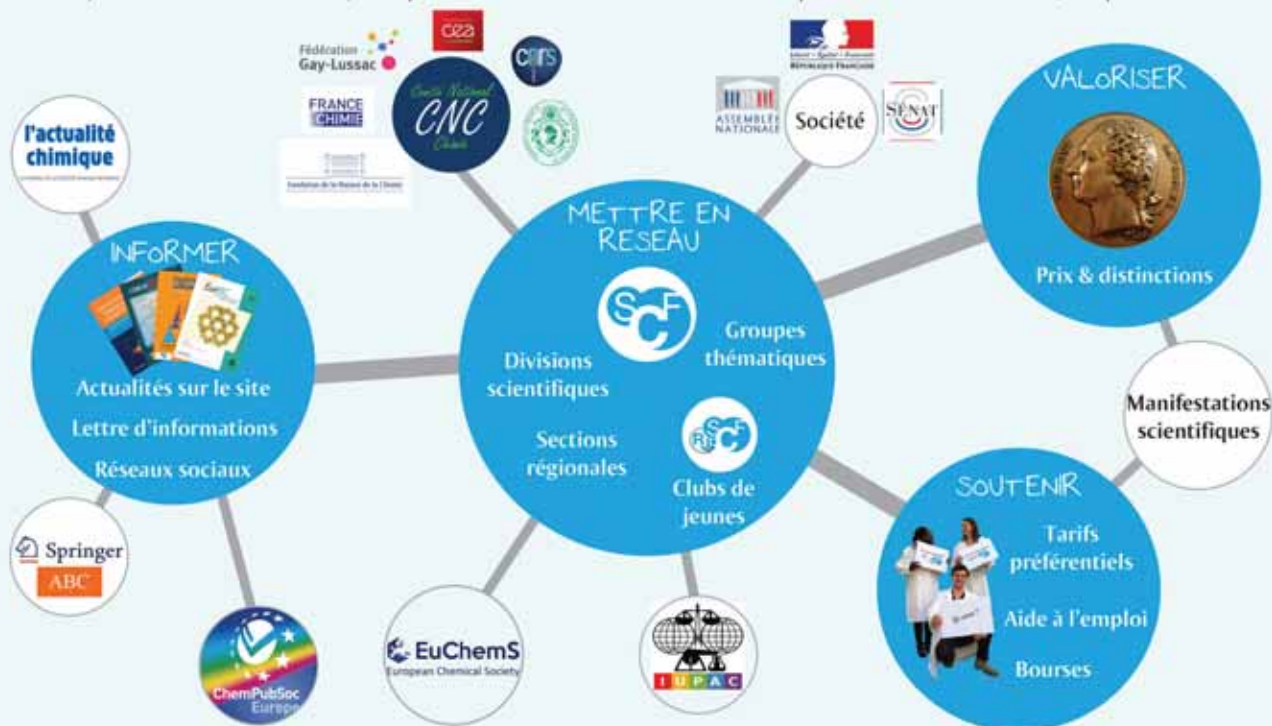
**Jacques PERCEBOIS,**

professeur émérite à l'Université de Montpellier (CREDEN).

\* Courriels : [marc.fontecave@college-de-france.fr](mailto:marc.fontecave@college-de-france.fr) ;  
[stanislas.pommeret@societechimiquedefrance.fr](mailto:stanislas.pommeret@societechimiquedefrance.fr) ;  
[jacques.percebois@umontpellier.fr](mailto:jacques.percebois@umontpellier.fr)

## La SCF au coeur du monde de la chimie

La SCF représente les chimistes français auprès des différentes instances avec une triple mission institutionnelle, d'expertise et de réseau



Etudiants, chercheurs, enseignants, industriels,  
la SCF est votre association !



## D'une vision scientifique à une vision sociétale

Le rapport de l'Observatoire des Sciences et Techniques du Hcéres (Haut conseil de l'évaluation de la recherche et de l'enseignement supérieur) publié en 2018 [1], qui pointe le recul de la France du cinquième au septième rang international pour la production scientifique sur la période 2000-2015, a suscité deux questions qui jettent la lumière sur la complexification qu'a connu l'espace de l'enseignement supérieur et de la recherche (ESR) depuis une décennie en France. Faut-il voir ce recul de la France comme un artefact de la montée en puissance des pays dits « émergents » qui investissent massivement dans la recherche et le développement de l'enseignement supérieur ? Ou bien est-ce aussi un signal inquiétant marquant l'échec des réformes de l'ESR qui se sont succédées depuis une quinzaine d'années, toutes marquées par la stagnation de la part du produit intérieur brut dédiée à la recherche publique ?

Dans ce contexte, et devant la tâche que représentait la rédaction du rapport de prospective du Conseil scientifique de l'Institut de chimie du CNRS (INC) [2], les travaux destinés à documenter notre rapport de prospective ont soulevé une série de questions connexes. Au-delà des enjeux sociétaux de la recherche scientifique, activité humaine ouvrant de futures perspectives de développement socioéconomique et culturel, de nouvelles interrogations émergent : comment continuer à susciter la rupture conceptuelle ? Comment encore déceler les recherches émergentes et mieux les accompagner ? En d'autres termes, comment employer le potentiel intellectuel et structurel de l'édifice de recherche existant pour accroître son potentiel d'innovation, sa faculté à réaliser de nouvelles percées scientifiques ?

Nous souhaitons ici alerter la communauté plus largement sur les risques que nous avons identifiés qui limitent aujourd'hui l'impact des efforts de la communauté de l'ESR, tels que la complexité nouvelle et l'incertitude associée aux sources de financement, l'évolution des métiers et les contributions et expertises des personnels, la distorsion du lien entre enseignement et recherche, les verrous des relations industrielles, et rappeler quelques-unes des recommandations que nous avons faites suite au mandat 2014-2018 (voir encadré).

### L'évolution du financement de la recherche : un état des lieux

Le paysage national de la recherche scientifique a connu de vastes et profonds changements tant dans l'organisation des organismes publics de la recherche scientifique et des universités que dans les modes de financement de la recherche publique. À partir de la loi sur la recherche promulguée en 2005, le financement récurrent des laboratoires n'a cessé de baisser, alors que celui soumis au principe compétitif des appels à projets (AAP) gérés par diverses agences (par exemple l'Agence nationale de la recherche, ANR) s'est – dans un premier temps au moins – renforcé. En parallèle, de nouveaux modes de financement, nationaux et internationaux, sont apparus.

Au niveau national, la politique dite « d'excellence » mise en place avec les Programmes Investissements d'Avenir (PIA) s'est traduite par des investissements en échange de regroupements forcés localisés sur des sites spécifiques et sélectionnés. Les dotations de ces instruments de financement multipliant les acronymes en « EX » (pour excellence) se situent entre quelques millions à quelques dizaines de millions par an.

Avec la mise en place de ces nouvelles structures, ainsi que par la définition d'une stratégie nationale pour la recherche scientifique, l'État a montré sa volonté d'avoir un regard sur la recherche scientifique au travers du prisme de défis sociétaux lisibles et identifiables par les citoyens, devant constituer les bases d'un « contrat social » liant les scientifiques à la société. En pratique, cette évolution traduit une volonté de la classe politique de piloter l'évolution de l'ESR, en particulier la valorisation de la recherche et de l'innovation, sans s'appuyer sur les instances et les institutions scientifiques pilotées par des scientifiques et caractérisées par un fonctionnement démocratique et transparent.

La force de frappe de ces nouveaux dispositifs fait que les financements contournent les organismes (dont le CNRS) et forcent une évolution importante des politiques de site avec l'émergence d'une hiérarchie entre universités et instituts de recherche. Les financements en « EX » ont en effet permis de transférer l'effort de l'État de sa mission de dotation en moyens récurrents des établissements vers des actions contractuelles qui ne visent plus explicitement les missions de l'État. Ces structures ne sont pas réparties sur le territoire national équitablement. La disparité actuelle de la distribution territoriale de ces « instruments » de financement dans le paysage de l'ESR met à mal le principe d'égalité qui, jusqu'au

### Recommandations

Au regard de cet état de faits, le Conseil scientifique de l'INC a formulé les recommandations suivantes :

- Préserver le CNRS comme lieu de liberté créative de recherche, comme lieu de prise de risque scientifique.
- Ne pas réduire le pilotage de la recherche à des appels d'offres compétitifs, mais rendre des marges de manœuvre de politique scientifique aux unités de recherche et favoriser tous les outils collaboratifs et interdisciplinaires (mission pour l'interdisciplinarité, groupements de recherche, etc.) qui suscitent la créativité du chercheur.
- Mettre toujours plus en avant les grands succès des partenariats du CNRS avec l'industrie dans la création de valeur et d'emploi.
- Renforcer l'implication du CNRS sur les sites, et notamment dans la définition de la politique scientifique.
- Maintenir un flux d'emplois scientifiques statutaires suffisant pour le maintien de l'attractivité des métiers de chercheur, ingénieur et technicien, pour éviter le décrochage de la recherche française au niveau international.
- Assurer une veille sur les disciplines en péril et mettre en place des outils pour préserver et développer les compétences.

tournant des années 2000, régressait un tant soit peu les politiques gouvernementales. La distinction entre « grandes universités de recherche » et « universités de proximité » ou encore « de masse », si elle est la traduction d'une quête de visibilité dans la logique de concentration de moyens, est surtout l'affirmation de la recherche de compétitivité internationale dans un « marché du savoir » régulé par les classements internationaux considérés aujourd'hui, malgré leurs biais reconnus, comme des outils d'évaluation des performances des établissements d'ESR. Ces distinctions entre universités françaises révèlent la marchandisation des missions de formation supérieure de l'État et l'abandon d'une volonté de développement territorial équitable et pérenne de l'ESR sur le territoire national.

D'autre part, la nette diminution des dotations de base des établissements, actuellement combinée avec une politique de baisse programmée (mais pas assumée dans les discours gouvernementaux) du nombre de chercheurs [3], ne permet presque plus aux personnels de l'ESR de développer des activités sans l'apport de financements sur contrats, impliquant une volonté politique d'orientation de la recherche, et menaçant de fait les libertés académiques. De plus, le court terme des financements sur projet pose la question de la temporalité consentie à la recherche fondamentale, ou plus précisément à la pérennisation de programmes de recherche de longue haleine dont les résultats imprévisibles par nature sont pourtant nécessaires au développement de toute recherche appliquée innovante. L'histoire des sciences est riche d'exemples de découvertes qui ont nécessité de nombreuses années de maturation. Pour illustrer cette évidence, il est utile de rappeler un exemple que tout le monde comprendra : la technologie des diodes électroluminescentes « éocompatibles » n'est pas la conséquence de l'amélioration des lampes à filament ; elle est issue d'une longue rupture conceptuelle dont le résultat était simplement imprévisible à la fin des années 1940. La recherche fondamentale et son impact s'inscrivent dans le temps long que seuls des financements récurrents suffisants et souples de l'État, aujourd'hui insuffisants, pourraient préserver en parallèle d'une politique de l'emploi scientifique plus ambitieuse qui serait réanimée par l'ouverture de bien plus de postes de titulaires au concours pour endiguer le décrochage de la recherche française qui s'amorce.

Enfin, la multiplication des AAP et des mesures incitatives pour orienter la recherche publique conduit à une complexification de l'accès aux financements, à des temps réduits pour les recrutements, etc. Dès lors, une crainte légitime d'émiettement de la liberté de recherche due à sa contractualisation fait jour. Ceci pose la question impérieuse du rééquilibrage des modes de soutien à la recherche ainsi que de sa continuité pour que les chercheurs se recentrent sur leur cœur de métier, qui doit laisser un espace suffisant à la prise de risque scientifique dont seul un financement pérenne peut garantir l'exercice libre. Au contraire, seuls les projets prétendus innovants et en rupture sont pris en considération. De plus, leur organisation et leur sélection se font sur la base de défis scientifiques et sociétaux. La prise en compte des disciplines et sous-disciplines serait vraisemblablement plus pertinente pour la rédaction des

## Les métiers de la recherche : de nouvelles contraintes et plus de précarité

Le métier de chercheur a beaucoup évolué ces dernières décennies, en lien avec le changement de l'environnement de travail au laboratoire et les sources de financement. La diversification de ces dernières a entraîné la modification des modes de fonctionnement et du quotidien des chercheurs. Les ressources et les partenariats rythment la vie des thématiques de recherche dont les perspectives ne se projettent plus qu'à court ou moyen terme. La recherche de financement est devenue une tâche extrêmement chronophage. Le temps consacré au montage de projets et à la préparation de dossiers pour répondre aux AAP, avec des taux de succès relativement faibles, ainsi que celui consacré à la gestion administrative et financière des projets, sont pris sur la part précédemment réservée à l'activité scientifique, à l'encadrement et à la formation. À défaut de pouvoir confier ces tâches à un personnel dédié, le temps passé à la gestion de projet accroît la distance entre le chercheur et son environnement.

Depuis 2009 et le passage aux responsabilités et compétences élargies (RCE), plusieurs établissements ont bloqué leur masse salariale avec comme conséquence une baisse des recrutements de maîtres de conférences et de professeurs des universités. Très récemment, le CNRS a décidé de baisser de 300 à 250 le nombre de chercheurs recrutés annuellement, toutes disciplines confondues, en assurant ainsi seulement le strict remplacement des départs en retraite prévus, sans prendre en compte les autres départs permanents de l'organisme, ce qui résulte en une baisse globale du nombre de chercheurs [3].

**« ... il est aujourd'hui plus difficile d'obtenir un poste d'ingénieur [...] que d'acheter l'équipement scientifique valant plus d'un million d'euros sur lequel il serait affecté. »**

Concernant les ingénieurs et techniciens (IT), les données publiées sur le site du CNRS montrent qu'après une augmentation d'environ 10 % sur la période 2008-2011, leur nombre pour

la branche professionnelle « sciences chimiques et sciences des matériaux » (BAP B) n'a pas évolué (+ 0,3 % sur les trois dernières années) [4]. Par ailleurs, l'augmentation de la catégorie A par rapport aux corps des techniciens (passant de 3,95 personnels A pour 1 technicien en 2008 à 5,98 en 2011) entraîne une dévalorisation des métiers de niveau catégorie A qui, faute d'avoir des collègues de catégories B et C, doivent faire preuve d'une pluridisciplinarité accrue et exercer tous les métiers, d'ingénieur de recherche à adjoint technique, ce qui est cause d'anomie professionnelle [5].

Les contributions et les expertises des personnels IT ne sont pas toujours visibles. Ils apparaissent peu ou pas dans les présentations et les rapports et ne bénéficient pas toujours de la considération nécessaire, conduisant à pénaliser ceux qui se consacrent principalement à une activité de recherche. Il serait donc nécessaire de procéder à un changement des pratiques au sein des structures, au regard de la place qu'occupent les fonctions administratives par rapport aux fonctions scientifiques et techniques.

Le point marquant concernant l'évolution des métiers des IT ces dernières années est donc la part accrue d'interdisciplinarité et de polyvalence. Si le CNRS est en capacité d'afficher et de recruter des profils interdisciplinaires en concours externe, l'interdisciplinarité toutefois peut constituer un frein à la progression des carrières des agents concernés. L'évaluation telle que proposée actuellement vise essentiellement à valoriser l'expertise technique. L'Observatoire des Métiers et de

l'Emploi Scientifique (OMES) affirme en effet que « *la polyvalence participe grandement au bon fonctionnement du laboratoire, elle tend à se développer en période de pénurie de postes et pour autant elle demeure majoritairement masquée et difficilement prise en compte dans la promotion* » [6].

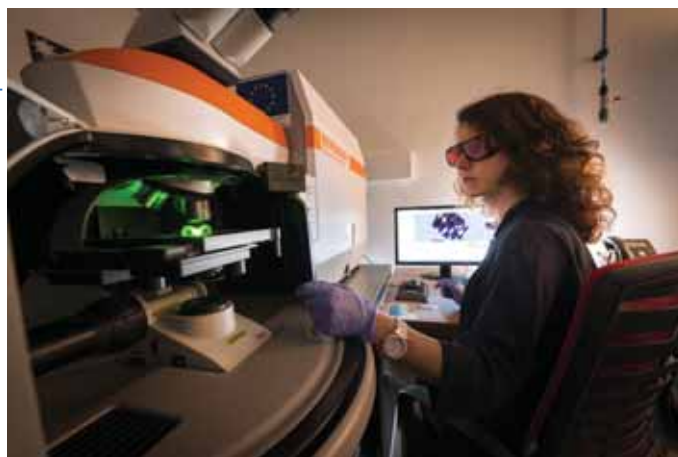
Dans nos domaines d'activité, particulièrement pour les disciplines appliquées, la conjugaison des compétences et des performances des trois constituants de l'activité scientifique, à savoir les chercheurs, les personnels techniques de soutien et les équipements, est gage du succès de nos missions. Les performances des équipements de caractérisation s'améliorent de jour en jour et leur nombre augmente. Leur complexification nécessite des compétences et des expertises adaptées pour aller aux limites de ce que les techniques modernes peuvent offrir pour l'exploitation optimale des résultats expérimentaux. Pourtant le constat est simple et paradoxal, il est aujourd'hui plus difficile d'obtenir un poste d'ingénieur ou de technicien que d'acheter l'équipement scientifique valant plus d'un million d'euros sur lequel il serait affecté.

Conséquence de multiples choix politiques tous guidés par la recherche de performances dans le cadre d'un millefeuille complexe de la politique d'excellence et d'innovation (construction de plateformes, PIA, etc.), les parcs instrumentaux grossissent. La conséquence que l'on peut déplorer est l'exploitation trop partielle et trop superficielle de ces équipements ultra-performants par manque de spécialistes associés. Ce point est d'autant plus accentué par l'augmentation des charges administratives des chercheurs et enseignants-chercheurs au détriment de leurs fonctions d'encadrement et de recherche. La fonction d'encadrement, indispensable pour les doctorants et jeunes chercheurs, l'est tout autant pour les personnels ingénieurs, techniciens et administratifs IT. Leurs contributions, très appréciées, sont peu valorisées et reconnues à leur juste valeur. L'absence de visibilité sur la progression de carrière et les délais imposés, en particulier en début de carrière, lorsque les jeunes recrues sont volontaires et dynamiques, contribue à la démotivation. Les attentes des personnels trouvent difficilement écho dans l'évolution en cours du paysage de l'ESR en France, avec l'avancement d'une politique de plus en plus centrée sur la sélection par ladite excellence et la prolifération de la précarité.

### Évolution des relations avec les universités et l'enseignement supérieur

Dans le cadre des relations entre CNRS et universités, les écoles universitaires de recherche (EUR) récemment introduites sur appel d'offres du Secrétariat général pour l'investissement réservent un volant financier de 300 millions d'euros sur dix ans pour la création d'une version française des « graduate schools » américaines, avec la mise en place de parcours de Master d'Excellence, liés à un nombre réduit d'écoles doctorales sélectionnées. Cela a pour but d'apporter une forme de sélectivité par la labellisation de jurys internationaux censée distinguer ces Masters d'Excellence. La création de tels outils illustre cette tendance à la complexification de l'ESR qui instille subrepticement dans les universités une discrimination entre disciplines, des scissions au sein des unités de recherche et des facultés et entame localement quelque peu la confiance envers les pouvoirs publics des milieux scientifiques exclus de ces programmes sélectifs.

La quasi-absence de structures en « EX » et assimilées dans certaines zones géographiques confirme que l'aménagement du territoire n'est plus une priorité dans la construction du



© Jean-Claude MOSCHETTI/RCER/CNRS Photothèque.

Chercheuse observant la répartition, la taille et la forme des cristaux dans un échantillon de verre à base d'oxyde de tellure avec un spectromètre Raman « inVia Reflex Renishaw » (Institut de Recherche sur les Céramiques, Limoges).

nouveau paysage de l'ESR, et on y voit le risque d'étiollement du lien enseignement-recherche.

### Relations avec l'industrie

La chimie est un secteur propice à des relations fortes avec l'industrie dans de nombreux domaines (pharmacie, énergie, matériaux, agroalimentaire, synthèse, formulation, extraction, instrumentation...). Les opérateurs publics affichent une politique volontariste pour renforcer les collaborations avec les acteurs industriels, y compris au niveau international. Ainsi, l'INC est directement impliqué dans dix unités partagées avec des grands groupes industriels (Solvay, EDF, Safran-CNES, Saint-Gobain...), dont trois unités mixtes internationales (Japon, Chine, États-Unis), dans six groupements de recherche, quinze laboratoires communs de recherche et des fédérations de recherche [7]. Il convient de noter que ces liens formalisés concernent majoritairement des grands groupes industriels, susceptibles de supporter les coûts de l'innovation et de la formation de leurs futurs experts (doctorat, master en alternance). Peu de PME/PMI nouent des relations contractuelles avec la recherche académique, alors qu'elles représentent un potentiel reconnu d'idées novatrices et de croissance économique. On dénombre ainsi un seul laboratoire commun de recherche avec une PME.

D'autres indicateurs intéressants pour mettre en évidence la contribution des laboratoires académiques de recherche en chimie au renouveau industriel français sont la prise de brevets et la création de startups. En 2013, sur les 4 117 brevets portés par le CNRS, 1 704 (soit environ 40 %) concernaient l'INC, avec 309 licences d'exploitation (sur 1 220) et 150 contrats de copropriétés industrielles ou institutionnelles. Depuis 2000, une dizaine de startups sont créées chaque année par des chercheurs en chimie, avec toutefois un rythme plus soutenu depuis 2009. Les données consolidées (1999-2013) indiquent la création de 140 startups en chimie, correspondant à 1 100 nouveaux emplois. On peut citer comme exemples marquants de réussite Graftys, Innoveox, Lactips et Magpie Polymers.

Malgré ces contributions incontestables à l'innovation, le lien entre les secteurs académiques et l'industrie (variable selon les secteurs) reste fragile, outre la grande difficulté à tisser des liens avec les PME/PMI. Les relations les plus solides correspondent à des collaborations anciennes, souvent basées sur des relations « amicales » et de confiance. Elles sont aussi le fait de projets collaboratifs au travers de financements mixtes

académiques/industriels (par exemple les conventions industrielles de formation par la recherche (CIFRE) et les Instituts Carnot). Ces relations peuvent disparaître avec le turnover naturel et les changements profonds dans les pratiques et les fonctionnements : les chercheurs répondent à des AAP (ANR, Europe, Région...), tandis que les grands groupes industriels se recentrent sur la recherche d'innovations très incrémentales, payantes sur le court terme. Les grands groupes possédant souvent l'expertise et les équipements nécessaires pour leurs besoins courants, leur demande se place généralement dans le contexte d'un besoin exceptionnel avec un équipement sophistiqué et l'embauche d'un postdoctorant ou d'un ingénieur, c'est-à-dire soutenu par une expertise de très haut niveau pour répondre à une problématique de façon très rapide. Les PME, bien qu'intéressées à créer des relations avec la recherche, ont de trop grandes difficultés à trouver, gérer et maintenir ces relations (manque de temps, d'outils de veille technologique). Une difficulté reconnue par les industriels est l'identification d'un laboratoire susceptible de répondre à leurs besoins.

Le verrou majeur pour l'établissement de relations effectives, tant du côté académique qu'industriel, demeure la partie contractuelle, avec des temps de négociation et de mise en place bien trop longs, qui se traduisent en coûts élevés, complètement rédhibitoires pour une PME/PMI. L'accord-cadre est une solution à cette lourdeur administrative mais il ne concerne que les grands groupes. La propriété intellectuelle au cœur de ces négociations est souvent un sujet délicat, voire bloquant, notamment lorsqu'un industriel ne souhaite pas breveter, qui se règle au cas par cas. À cela s'ajoute une complexification du paysage académique ces dix dernières années, difficile à appréhender par les industriels et multipliant de fait les interlocuteurs dans la partie contractuelle.

La construction de nouveaux dispositifs tels que les sociétés d'accélération du transfert de technologies (SATT) et les réseaux permettant le transfert de technologie entre université et entreprise a été l'une des nouveautés de ces dernières années. Pour ce qui concerne les réseaux, le principe est de fédérer laboratoires de recherche académiques, établissement public de coopération intercommunale (pour proposer une étape intermédiaire dans le « scale-up », de l'idée au prototype commercial) et groupes industriels pour faciliter et rendre plus rapide le transfert des innovations de l'académie à l'industrie. Le CNRS est l'un des acteurs dans la création de ces réseaux – on peut rappeler le réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie, RS2E. Toutefois, même au sein de ces structures, les accords concernant la gestion de la propriété intellectuelle ne sont pas anodins (souvent peu compréhensibles), et parfois le groupe industriel participe à ces activités de façon incomplète.

Parmi les exonérations fiscales et les aides incitatives de l'État à destination de la recherche privée, le crédit d'impôt recherche (CIR) constitue le dispositif le plus important. Celui-ci a connu une hausse significative de son montant en 2008 et n'a depuis cessé de croître. La nécessité de maintenir une recherche publique de haut niveau justifierait des engagements budgétaires au moins également ambitieux.

## Dédier des efforts à la science

La mutation de la gestion des politiques scientifiques sur le mode disciplinaire et des grands projets en une gestion plus « sociétale », où la recherche scientifique doit chercher sa

justification première dans sa capacité à répondre aux défis du jour (énergie, environnement, santé, etc.), caractérise la situation faite à notre discipline depuis près d'une décennie : la chimie disparaît nommément des grands programmes stratégiques et alliances pour se fondre dans le chœur des « acteurs utiles » des « défis sociétaux » noyés dans la cacophonie des instruments de financements compétitifs. Cette vision politique dominante, utilitariste, de l'activité scientifique devant répondre aux injonctions à l'excellence et à l'innovation est mise en application aujourd'hui avec une priorité budgétaire donnée aux financements sur appels à projets organisés par défis sociétaux. Une part flottante bien modeste reste à la prise de risque et à l'incitation à l'exploration de nouveaux sujets de recherche sur les dotations récurrentes de l'État. D'ailleurs, la structuration de ces appels à projets dans les appels d'offres génériques de l'ANR apparaît quelque peu inquiétante et déroutante de prime abord, car elle contraint les scientifiques à transformer les attentes sociétales souvent vastes et complexes de « l'espace réciproque » (le but ultime – l'éco-éclairage, pour reprendre notre exemple) en problématiques scientifiques concrètes (les questions fondamentales – la chimie des métalloïdes) dans « l'espace réel » du laboratoire. L'incitation à « aller à l'Europe », c'est-à-dire à répondre aux appels d'offres de l'European Research Council devient donc plus prégnante pour sauvegarder certaines positions sur l'échiquier de la concurrence scientifique internationale.

Nous avons cherché ici à montrer comment le pilotage de la recherche par son impact sociétal présumé se confronte orthogonalement à une vision de la recherche fondamentale,

## « La nécessité de maintenir une recherche publique de haut niveau justifierait des engagements budgétaires au moins également ambitieux. »

celle de la chimie « créant son objet » en permanence, parfaitement illustrée par les recherches primées par le prix Nobel de chimie en 2016 décerné à Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart et Bernard L. Feringa [8]. Il nous apparaît évident que la complexité de l'espace de l'ESR français actuel ne contribue pas

constructivement à améliorer le positionnement scientifique de la France, et que l'injonction à l'innovation ou à l'excellence ne peut être utile que si les acteurs scientifiques peuvent réellement dédier leurs efforts à la science.

[1] Observatoire des Sciences et Techniques, *La position scientifique de la France dans le monde 2000-2015*, Hcéres, Paris, 2018, document pdf téléchargeable à partir de [www.hceres.fr/content/download/32260/492585/file/rappScien\\_interieur\\_VF\\_BAT\\_web2b.pdf](http://www.hceres.fr/content/download/32260/492585/file/rappScien_interieur_VF_BAT_web2b.pdf)

[2] Rapport de Prospective, Conseil Scientifique de l'Institut de Chimie, CNRS, 2018, [http://rapports-du-comite-national.cnrs.fr/sites/default/files/uploads/pdf/2018-09-27\\_rapport\\_prospective\\_csi\\_inc\\_version\\_2-171018.pdf](http://rapports-du-comite-national.cnrs.fr/sites/default/files/uploads/pdf/2018-09-27_rapport_prospective_csi_inc_version_2-171018.pdf)

[3] « L'étiollement programmé du CNRS est un symptôme du dédain pour la recherche publique », *Le Monde*, 03/12/2018.

[4] L'étude a été faite sur les bilans sociaux CNRS 2008 à 2016, disponibles sur le site du CNRS : <http://bilansocial.dsi.cnrs.fr>.

[5] Aballéa F, L'anomie professionnelle : déprofessionnalisation et désinstitutionnalisation du travail, *Recherche et Formation*, 2013, 57, p. 15.

[6] Interdisciplinarité des ingénieurs.e.s et techniciens.ne.s au CNRS, *OMES CNRS*, 2017, <http://blog-rh.cnrs.fr/etude-linterdisciplinarite-ingenieur-e-s-technicien-ne-s-cnrs>

[7] Partenariat industriel, inter-organisme et international de l'INC, 2015.

[8] Nobel Prize in chemistry, 2016 ([www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016](http://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016)).

### Le Conseil scientifique de l'Institut de chimie, CNRS

Mandature 2014-2018 : Jean-Pierre DJUKIC\* (président), Lorenzo STIEVANO\* (secrétaire scientifique) et ses membres : Mireille BLANCHARD DESCE, Didier BOURISSOU, Sara CAVALIERE, Bruno CHAUDRET, Evelina COLACINO, Clémence CORMINBOEUF, François-Xavier COUDERT, Jacques DESBRIÈRES, Stéphanie DESCROIX, Gwilherm EVANO, Étienne FLEURY, Marc FOURMIGUÉ, Claire HÉROLD-MARÉCHÉ, Lorena KLEIN, Corinne LAGROST, Solange LAVIELLE, Benoît LIMOGES, William MOTHERWELL, Stéphanie NORSIKIAN-ROLAND, Djar OQUAB, Valérie PRALONG, Jean-Paul RENAUD, Jean-Louis SCHMITT et Alexandre ZIMMER.

\* Contacts : [djukic@unistra.fr](mailto:djukic@unistra.fr) ; [lorenzo.stievano@umontpellier.fr](mailto:lorenzo.stievano@umontpellier.fr)

## Les réactions photochimiques à l'échelle industrielle

**Résumé** L'intérêt des réactions photochimiques pour une chimie durable et pour la synthèse organique est reconnu depuis plus de cent ans. L'absorption de la lumière modifie la configuration électronique d'un composé ; en conséquence, la réactivité chimique est modifiée significativement. Dans le contexte de la synthèse organique, ces réactions permettent de préparer des composés inaccessibles ou difficilement accessibles par les méthodes classiques de la synthèse organique. Dans beaucoup de cas, les transformations sont effectuées sans activation chimique ; le photon est considéré comme un réactif qui ne laisse pas de traces. Depuis quelques années seulement, l'industrie chimique et pharmaceutique s'intéresse fortement à ce domaine dans le but de trouver de nouveaux produits biologiquement actifs. Pour illustrer l'intérêt des réactions photochimiques, une oxydation régiosélective des dérivés du camptothécine ainsi que la photooxygénation (réactions de l'oxygène singulet) et différentes réactions photoredox catalysées sont présentées à titre d'exemples. Les études récentes de ces réactions et les applications en synthèse organique contribuent à la renaissance de la photochimie organique préparative avec des approches visant l'échelle industrielle.

**Mots-clés** Photooxygénation, catalyse photoredox, synthèse organique, procédés industriels, chimie durable, produits biologiquement actifs.

**Abstract** **Photochemical reactions at the industrial scale**  
 Since more than hundred years, the interest in photochemical reactions for sustainable chemistry as well as for organic synthesis has been recognized. Light absorption modifies the electronic configuration of compounds. As a consequence, the chemical reactivity significantly changes. In the context of organic synthesis, these reactions enable the preparation of compounds which are difficultly or not at all accessible by traditional methods of organic synthesis. In many cases, the transformations are performed without chemical activation; the photon is a traceless reagent. Since only few years, chemical and pharmaceutical industry has been highly interested in this research domain for the finding of new biologically active compounds. In order to illustrate the interest in photochemical reactions, a regioselective oxidation of camptothecin derivatives as well as the photooxygenation (reactions with singlet oxygen) and different photoredox catalytic reactions are presented as selected examples. The recent studies of these reactions and their application to organic synthesis contribute to the renaissance of preparative organic photochemistry. Different approaches to the industrial up-scaling of the reactions are also discussed.

**Keywords** Photooxygenation, photoredox catalysis, organic synthesis, industrial processes, sustainable chemistry, biologically active compounds.

### Le photon est considéré comme un réactif qui ne laisse pas de trace

C'est en 1912 que le chimiste italien Giacomo Ciamician publia sa vision pour une industrie chimique durable :

« *On the arid lands there will spring up industrial colonies without smoke and without smokestacks; forests of glass tubes will extent over the plains and glass buildings will rise everywhere; inside of these will take place the photochemical processes that hitherto have been the guarded secret of the plants, but that will have been mastered by human industry which will know how to make them bear even more abundant fruit than nature, for nature is not in a hurry and mankind is* » [1]. [Sur des paysages arides des colonies industrielles apparaîtront sans fumée et sans cheminée ; des forêts de tubes en verre couvriront les plaines ; des édifices en verre vont pousser partout. À l'intérieur de ceux-ci vont se développer des processus photochimiques qui jusqu'ici étaient gardés secrets par les plantes, mais qui vont être maîtrisés par l'industrie des hommes, qui saura même savoir les rendre plus fructueux ; ce qui n'est pas une priorité pour les plantes en devient une pour l'humanité].

Déjà à cette époque, un certain nombre de scientifiques étaient conscients des problèmes liés à la pollution par l'industrie. Pour développer une industrie chimique non polluante, les réactions chimiques sont proposées comme alternative

aux procédés conventionnels. En 1908, lors d'une conférence à la Société Chimique de France, Ciamician a développé pour la première fois l'idée d'effectuer des réactions chimiques comme le font les plantes vertes, c'est-à-dire par catalyse enzymatique et en utilisant la lumière (solaire) comme source d'énergie :

« *Mais, outre les ferments, il y a un autre agent qui est de la plus grande importance, pour les plantes du moins, et dont l'influence sur les processus organiques mérite une étude profonde : c'est la lumière* » [2].

Cette date marque donc la naissance du concept de la chimie durable ou verte [3]. Peu de temps après, en 1909, ces perspectives pour la chimie durable ont été également proposées par Emanuele Paternò [4]. La photosynthèse des plantes vertes est une usine chimique énorme avec une production annuelle d'environ  $2 \times 10^{11}$  tonnes ; 75 % sont des carbohydrates synthétisés à partir du  $\text{CO}_2$ .

L'absorption de la lumière permet en outre une excitation électronique des molécules. Le changement de configuration électronique ainsi induite modifie significativement la réactivité chimique et des transformations qui sont difficiles, voire impossibles à réaliser avec des réactions thermiques peuvent alors être effectuées [5]. Une grande variété de produits ou de nouvelles familles de composés peuvent ainsi être synthétisées. Il en résulte en particulier un grand intérêt pour les

industries chimiques et pharmaceutiques d'appliquer ces réactions en synthèse organique [6]. Ainsi les réactions photochimiques constituent une méthode clé de la chimie durable pour la transformation de la matière [7-8].

Du fait des exigences croissantes de la sécurité et de l'impact environnemental des produits chimiques, surtout dans les domaines pharmaceutiques et agrochimiques, de plus en plus de produits chimiques sont bannis et doivent être remplacés par de nouveaux composés. Souvent, les méthodes classiques de synthèse touchent à leurs limites pour fournir rapidement une grande diversité et une complexité moléculaire. Dans ce contexte, les réactions photochimiques sont les bienvenues. Pour effectuer un grand nombre de réactions photochimiques en même temps, différents types de réacteurs sont proposés.

### Réactions et réacteurs photochimiques

La complémentarité entre la réactivité chimique de l'état fondamental et de l'état électroniquement excité est particulièrement marquante pour les réactions péricycliques. Parmi ces réactions figure un certain nombre des réactions photochimiques des composés hétérocycliques aromatiques comme les dérivés de la pyridine [9], effectuées avec des dérivés du camptothécine (figure 1) [10]. Dans la médecine traditionnelle chinoise, ce composé est isolé de la plante *Camptotheca acuminata* ; il possède des activités inhibitrices de l'ADN topoisomérase I et est utilisé en cancérothérapie. Pour augmenter l'efficacité de ce composé, des dérivés oxydés en position 10 comme la topotécane ou l'irinotécan ont été synthétisés à partir de la camptothécine. Une oxydation facile et sélective de ce dérivé de pyridine est effectuée sur l'atome d'azote de la sous-structure de pyridine et le N-oxyde **1** est obtenu (figure 1).

Pour la mise à l'échelle industrielle, un réacteur à lit plat a été développé (figure 2) [10]. La microstructure, en particulier le faible trajet optique, permet d'augmenter la concentration du produit de départ et ainsi d'économiser du solvant. Dans des réacteurs classiques (batch), ces réactions sont souvent effectuées en dilution car la vitesse de la réaction dépend fortement de la concentration du chromophore et de la longueur du trajet optique (loi de Lambert-Beer). En diminuant ce deuxième paramètre, on peut augmenter la concentration. Ces réacteurs permettent d'effectuer la réaction en flux continu. Si on compare les résultats obtenus avec ce réacteur et un photoréacteur classique (batch), on constate surtout que le rendement est significativement augmenté et que la concentration est multipliée par six (voir tableau). Il est aussi à souligner que la sélectivité est nettement améliorée. Une unité de production (Heraeus, Hanau) est composée de douze de ces réacteurs en parallèle, permettant une production de 2 kg du produit **4** par jour.

### Jouer avec la réactivité de l'oxygène

L'oxygène de l'air est un oxydant abondamment accessible. Cependant, sa réactivité est relativement faible si on la compare à celle des éléments ayant une électronégativité similaire comme le chlore ou le fluor.

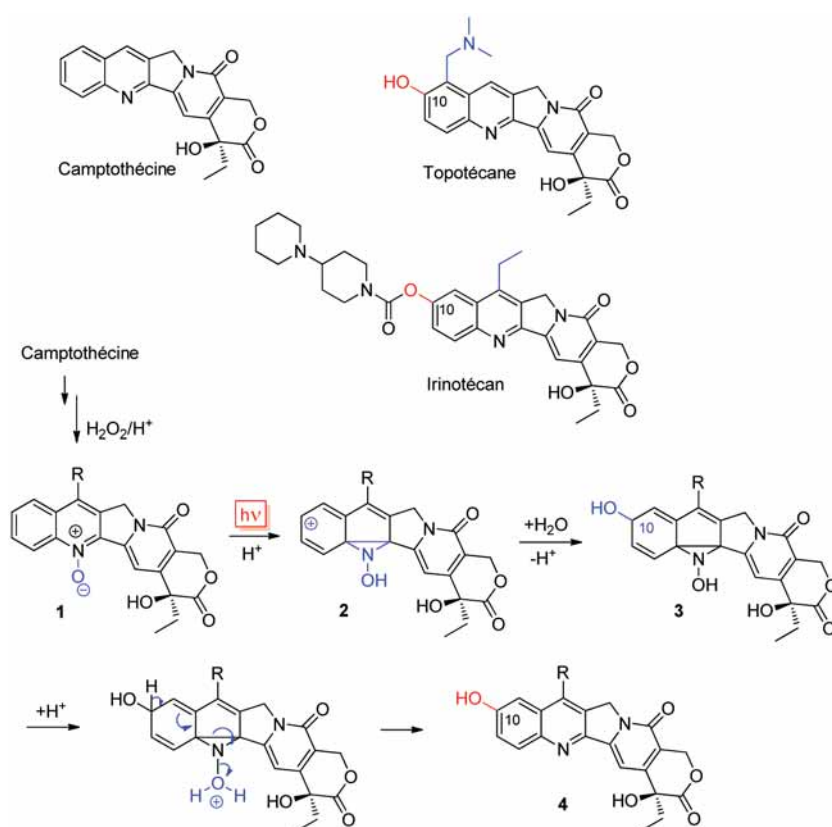


Figure 1 - Oxydation sélective de dérivés de camptothécine en position 10 impliquant une réaction péricyclique photochimique. L'état d'oxydation est transféré de l'atome d'azote du pyridine-N-oxyde en position 10. Par irradiation dans un milieu acide et une réaction péricyclique, l'intermédiaire **2** est généré, possédant une charge positive dans le cycle benzénique. L'hydrolyse de ce dernier permet d'établir une fonction hydroxyle en position 10 (**3**). Dans une étape de réaromatisation, le produit final **4** est obtenu.

La réactivité de l'oxygène est significativement modifiée quand il est électroniquement excité à son état singulet. À l'état fondamental triplet  $T_0$ , l'oxygène possède un caractère diradicalaire. Beaucoup de réactions impliquant un mécanisme radicalaire comme l'autooxydation sont connues. L'oxygène singulet peut être facilement produit par voie photochimique en utilisant des sensibilisateurs (figure 3). Par absorption de la lumière, le sensibilisateur est excité à son état singulet  $S_1$ . Par conversion intersystème (cis), l'état triplet  $T_1$  est généré. Le sensibilisateur possède maintenant la même multiplicité de spin que l'oxygène. Une interaction électronique entre ces molécules est importante et un transfert d'énergie vers l'oxygène a lieu. Pendant ce processus, les deux particules changent leur multiplicité de spin. Le sensibilisateur revient à son état fondamental  $S_0$  et l'oxygène est excité à son état  $S_1$ . L'énergie de l'état  $S_1$  de l'oxygène est relativement faible. Pour cette raison, la réaction est souvent effectuée avec des colorants comme sensibilisateur absorbant de la lumière visible. Les transformations sont facilement effectuées en barbotant de l'air ou de l'oxygène dans la solution réactionnelle irradiée.

Contrairement à l'oxygène triplet, l'oxygène singulet est plus réactif. La photooxygénation (l'insertion d'une entité  $O_2$  par voie photochimique) est une réaction typique. Dans la réaction de l'oxygène singulet avec des dérivés de furane **5**, des endo peroxydes **6** sont formés (figure 4) [11]. Dans un procédé « one pot » (ne nécessitant pas de changement de verrerie) contenant la molécule qui réagit, en présence d'un réducteur et d'une amine primaire comme **7**, ces composés sont transformés en hétérocycles azotés **11**. Les intermédiaires **8**, **9** et **10** sont caractéristiques pour cette transformation. Une réaction

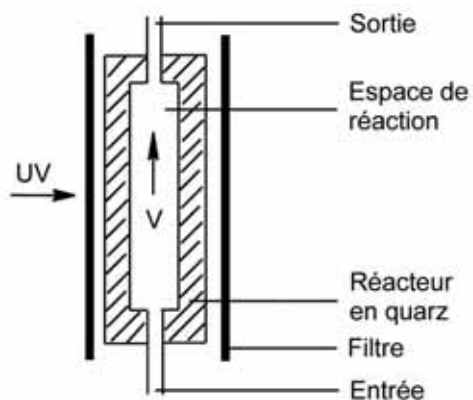


Figure 2 - Réacteur photochimique à lit plat et à flux continu : montage (en haut) et unité de production avec douze réacteurs individuels (en bas).

	Batch	Réacteur à lit plat (flux continu)
Conversion (%)	85	95
Rendement (%)	50	90
Concentration (poids %)	0,1	0,6

Tableau - Comparaison des résultats obtenus dans un photoréacteur conventionnel (batch) et du réacteur à lit plat (flux continu) (figure 2, en haut) pour la réaction photochimique des composés 1 (figure 1).

de Pictet-Spengler, typique dans la chimie des alcaloïdes, est une deuxième étape clé de la synthèse de ces hétérocycles azotés. Ainsi, une grande diversité moléculaire a été générée (figure 5). Les composés synthétisés sont des dérivés des alcaloïdes isoquinolines et indolizidines. Quand la réaction de Pictet-Spengler n'a pas eu lieu, des dérivés de la pyrrolone ont été isolés.

La photooxygénation est une méthode exceptionnelle : uniquement avec de l'air (de l'oxygène), un colorant et de la lumière visible (ou UV), des réactions hautement sélectives peuvent être effectuées à l'échelle du laboratoire comme

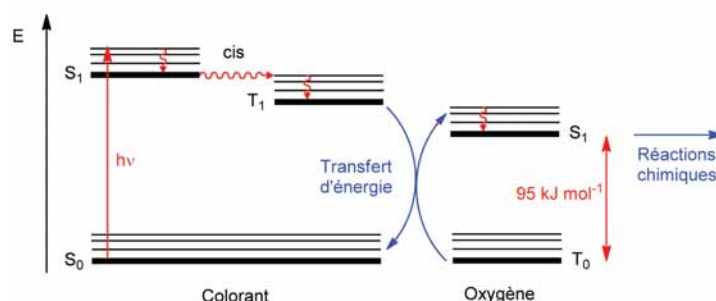
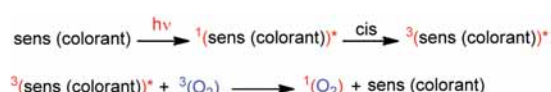


Figure 3 - Production de l'oxygène singlet par photosensibilisation.

à l'échelle industrielle [12]. Des applications dans le domaine de la chimie fine (pharmaceutique et agrochimie) comme dans la chimie des composés plateformes sont développées. Dans le contexte de la chimie verte, l'utilisation de la lumière solaire comme énergie renouvelable, et inépuisable, est un aspect important [13].

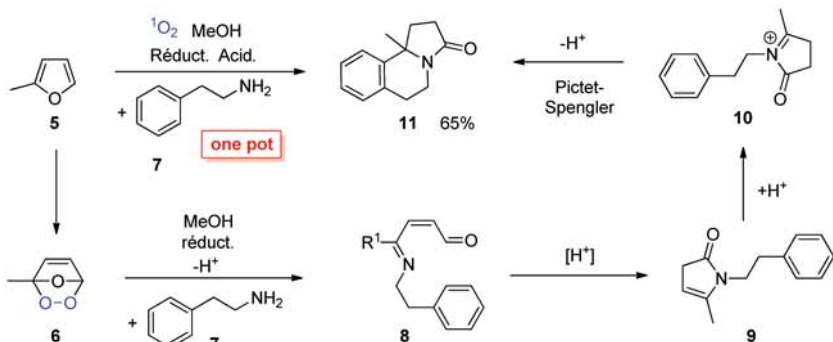


Figure 4 - Synthèse des hétérocycles azotés impliquant une photooxygénation et une réaction de Pictet-Spengler.

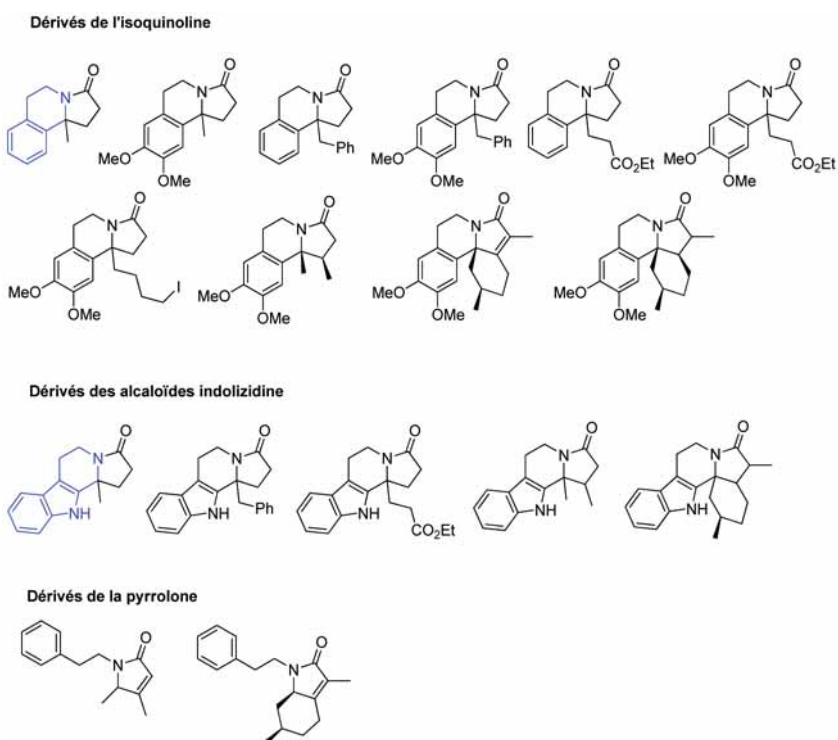


Figure 5 - Diversité moléculaire générée dans des synthèses impliquant une photooxygénation et une réaction de Pictet-Spengler [11].

## La photooxygénation à l'échelle industrielle

La photooxygénation est appliquée à l'échelle industrielle pour la production de l'oxyde de rose à partir du citronellol (figure 6) [14]. Dans le procédé de Dragoco (Symrise), les hydroperoxydes **12** et **13** sont obtenus par addition de l'oxygène singulet généré par sensibilisation avec le rose de bengale. L'oxyde de rose est ensuite obtenu par réduction en alcool et cyclisation en milieu acide de l'isomère **14**. Cette réaction est effectuée dans des réacteurs cylindriques à immersion de 3 mètres de hauteur (figure 6) [15]. Des lampes à vapeur de mercure de 5 000 W placées au centre du réacteur sont utilisées comme source de lumière. Au cours de la réaction, de l'air ou de l'oxygène est introduit à la base du réacteur. La production annuelle par cette méthode est supérieure à cent tonnes. Il est à noter que même quand le procédé photochimique n'est pas optimisé, il est bien compétitif par rapport aux procédés alternatifs d'un point de vue écologique et économique [16]. Par exemple, l'utilisation de lampes émettant de la lumière visible est envisageable. Cependant, ces lampes à puissance élevée étant moins disponibles que les lampes UV sur le marché, l'utilisation de LED est étudiée. La technologie solaire est également intéressante d'un point de vue économique et écologique. L'oxyde de rose est utilisé dans l'industrie des parfums et cosmétiques, mais également dans la fabrication des savons et d'autres produits ménagers.

Un procédé industriel de photooxygénation de l'acide dihydroarthémisque **15** a été développé pour produire de l'artémisinine (figure 7), composé qui joue un rôle clé pour la thérapie du paludisme [17]. L'hydroperoxyde **16** est formé par une réaction éne de l'oxygène singulet. Dans une

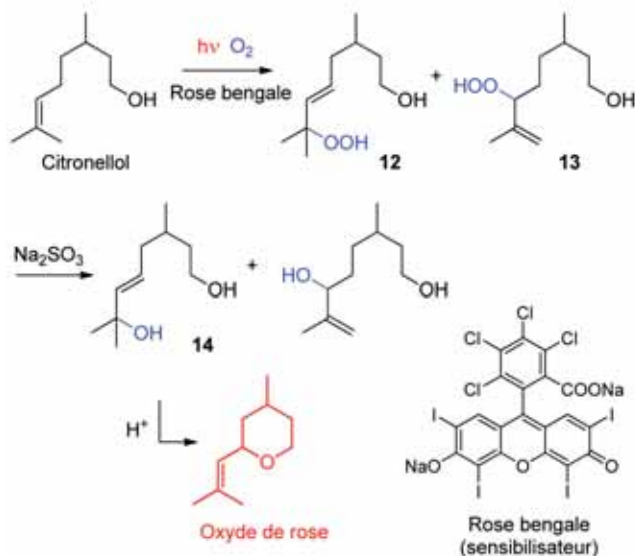


Figure 6 - Production de l'oxyde de rose par photooxygénation du citronellol comme étape clé [14].



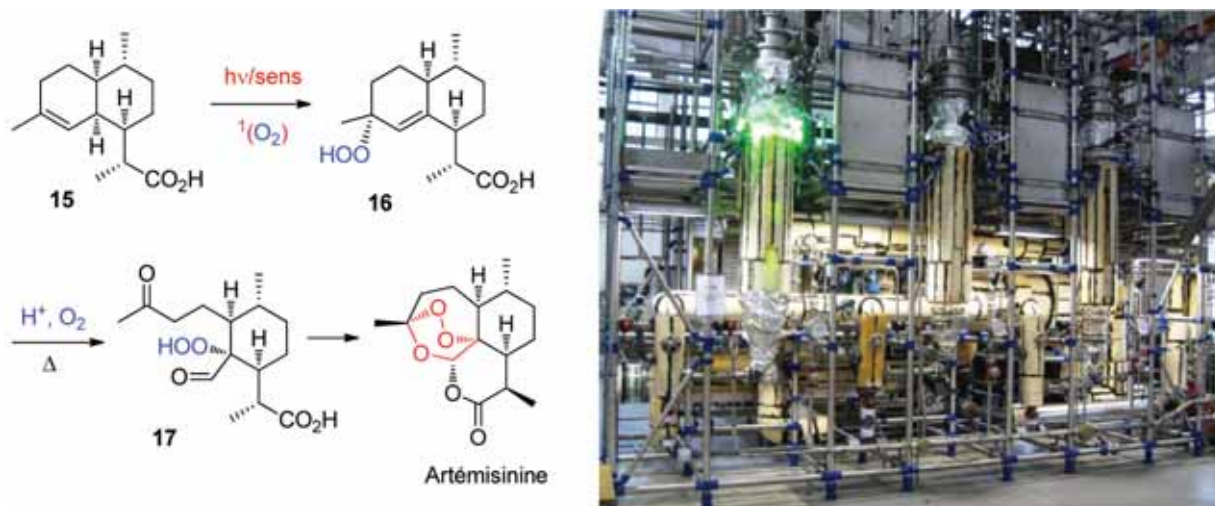


Figure 7 - Synthèse industrielle de l'artémisinine impliquant une réaction de photooxygénation (procédé de Sanofi).

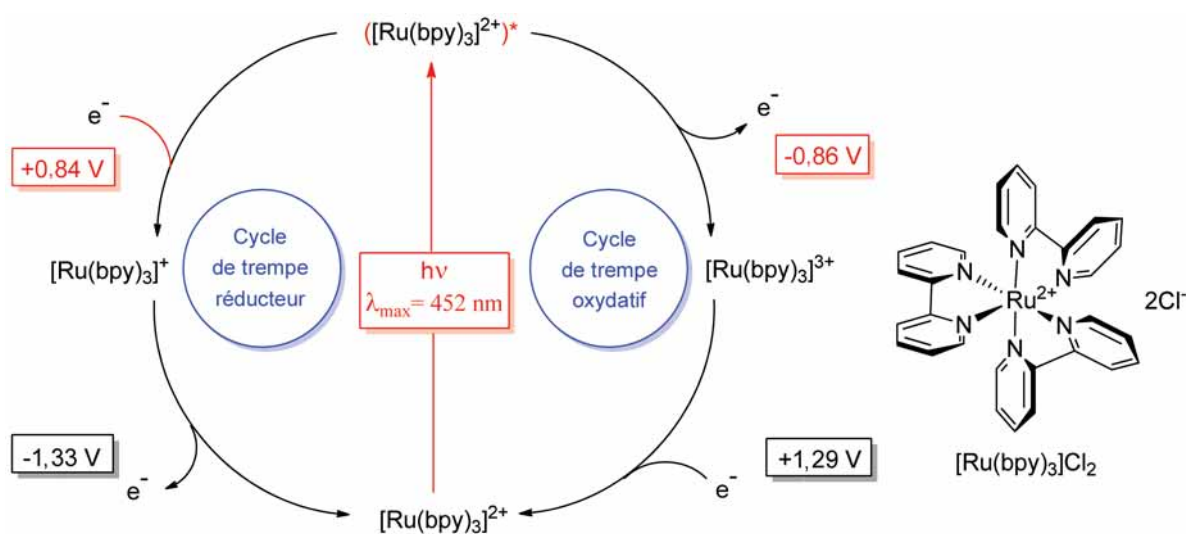


Figure 8 - Potentiels redox du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  à l'état fondamental et à l'état excité.

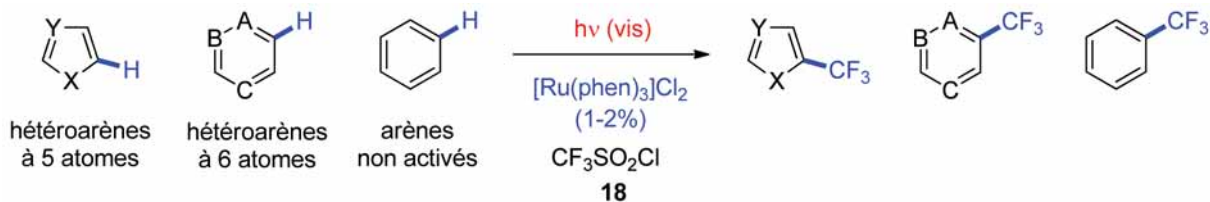
réaction thermique, l'entité cyclohexène est ouverte (clivage de Hock) et par réaction avec de l'oxygène, l'hydroperoxyde **17** est formé, mais ce dernier n'est pas stable. Dans une réaction de cyclisation, l'artémisinine avec la fonction trioxabicyclo[3.2.2]nonane est formée spontanément. Cette synthèse peut être effectuée à l'échelle industrielle pour une production annuelle allant jusqu'à 60 tonnes (figure 7). Des travaux pour améliorer le procédé, par exemple pour effectuer deux étapes dans un seul réacteur, ou pour l'utilisation de sensibilisateurs supportés (photocatalyse hétérogène) sont actuellement en cours de développement.

### Le transfert d'électron à l'aide de la lumière

Les réactions d'oxydation et de réduction impliquant le transfert d'électron comptent parmi les transformations chimiques les plus importantes. Beaucoup de ces réactions sont également facilitées en appliquant des conditions photochimiques. Depuis environ dix ans, la catalyse photoredox contribue significativement à la renaissance fulgurante de l'application des réactions photochimiques en synthèse organique [18]. Alors que ces réactions ont été fréquemment étudiées dans le passé, les activités récentes dans ce domaine ont significativement contribué à cette renaissance. Par absorption de la lumière, les composés chimiques changent aussi leurs

potentiels d'oxydation et de réduction, c'est-à-dire que le transfert d'électron, initialement défavorable, se trouve ainsi facilité. Ceci est montré dans la figure 8 pour le catalyseur  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  qui est utilisé dans de nombreuses réactions de catalyse photoredox [19]. Ils deviennent ainsi des catalyseurs redox efficaces. Actuellement, des complexes métalliques et des colorants sont beaucoup étudiés dans le contexte de la catalyse photoredox avec la lumière visible. De la même façon, un grand nombre de composés absorbant dans l'UV ont été étudiés dans le passé pour une application en synthèse organique. L'utilisation de ces composés permet d'accéder plus facilement à une plus large variété des potentiels redox du catalyseur. Ces réactions de transfert d'électron photoinduit peuvent être combinées avec différentes formes de la catalyse (organocatalyse, catalyse organométallique et catalyse enzymatique).

Actuellement, les réactions de catalyse photoredox sont beaucoup étudiées dans le contexte de la synthèse de composés fluorés ou fluoroalkylés. L'introduction d'atomes de fluor dans les composés potentiellement bioactifs est une stratégie clé pour la recherche de nouveaux principes actifs en industrie pharmaceutique et agrochimique – environ 20 à 25 % des médicaments sur le marché sont fluorés. La substitution avec ces groupements est également utilisée dans le domaine des matériaux, par exemple dans la synthèse de composés



$[Ru(phen)_3]Cl_2$  :

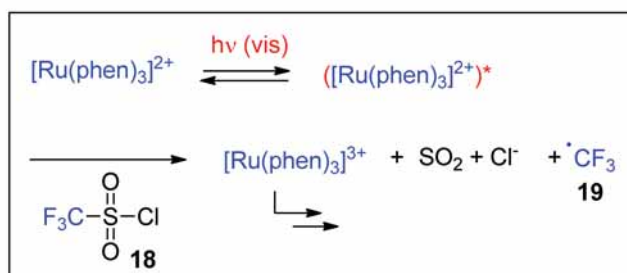
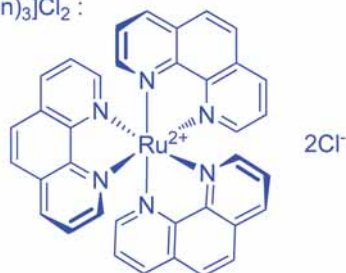


Figure 9 - Trifluorométhylation de composés aromatiques en utilisant la catalyse photoredox comme étape clé du mécanisme réactionnel.

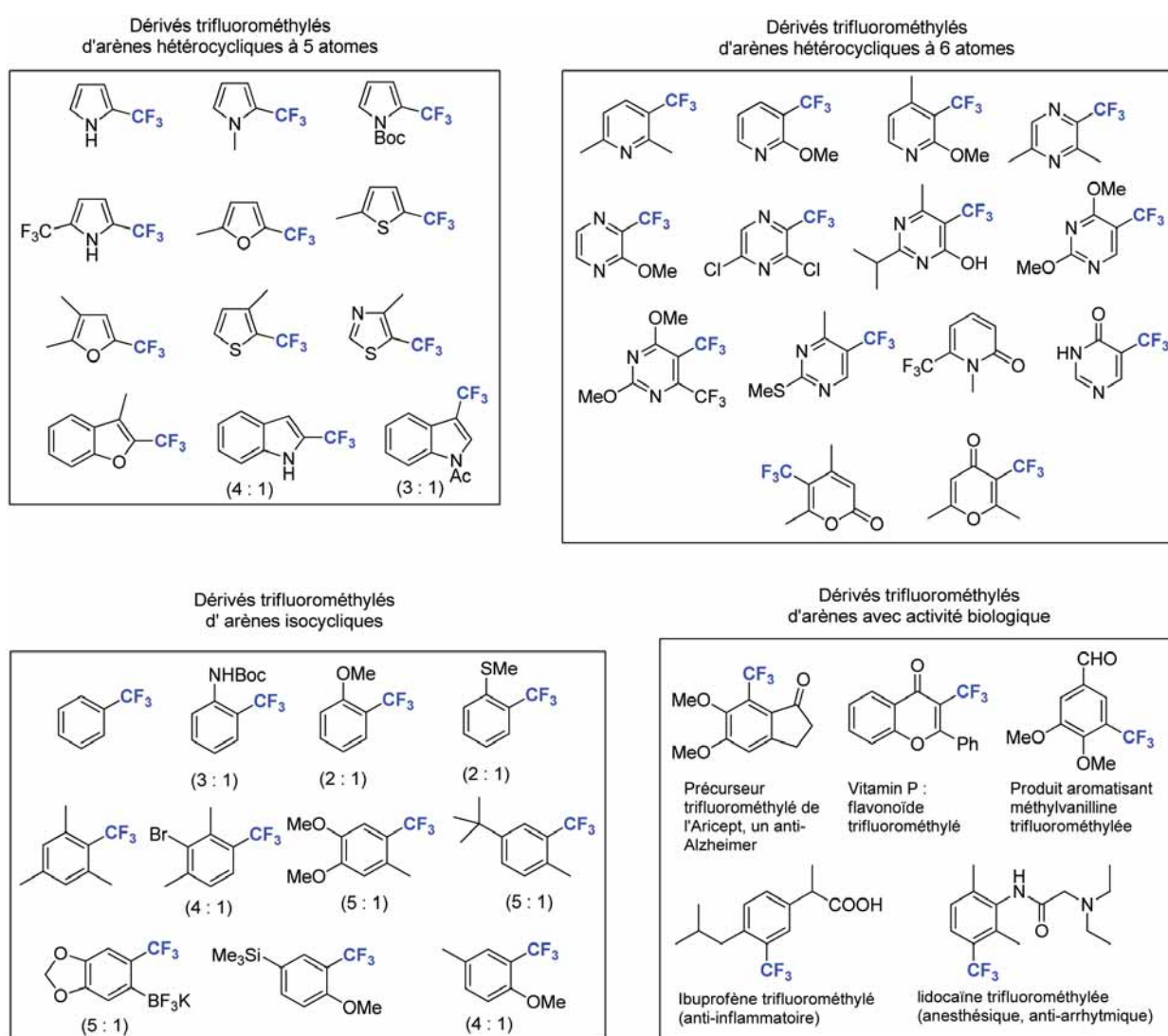


Figure 10 - Dérivés aromatiques trifluorométhylés par catalyse photoredox.

semiconducteurs organiques. Une méthode efficace a été récemment publiée pour additionner un groupement trifluorométhyle aux composés aromatiques en utilisant la catalyse photoredox (figure 9) [20]. Le chlortrifluorométhyle **18** est utilisé comme réactif de trifluorométhylation. Des complexes de ruthénium comme  $[Ru(phen)_3]Cl_2$  sont souvent utilisés comme catalyseur. À l'état fondamental, ces complexes sont

inactifs dans ces réactions. Après absorption de la lumière visible et dans l'étape clé du mécanisme réactionnel,  $[Ru(phen)_3]^{2+}$  transfère un électron sur **18**. Immédiatement, ce dernier fragmente et un radical trifluorométhyle **19** est généré. Le radical **19** réagit avec de nombreux arènes hétérocycliques à cinq ou six atomes ainsi qu'avec des arènes isocycliques (figure 10). Des composés aromatiques possédant une

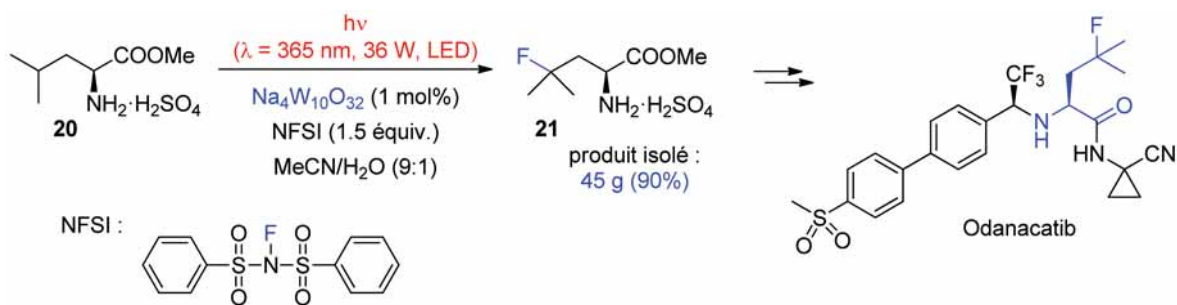


Figure 11 - Fluoration photocatalys\u00e9e d'un d\u00e9riv\u00e9 de la leucine.

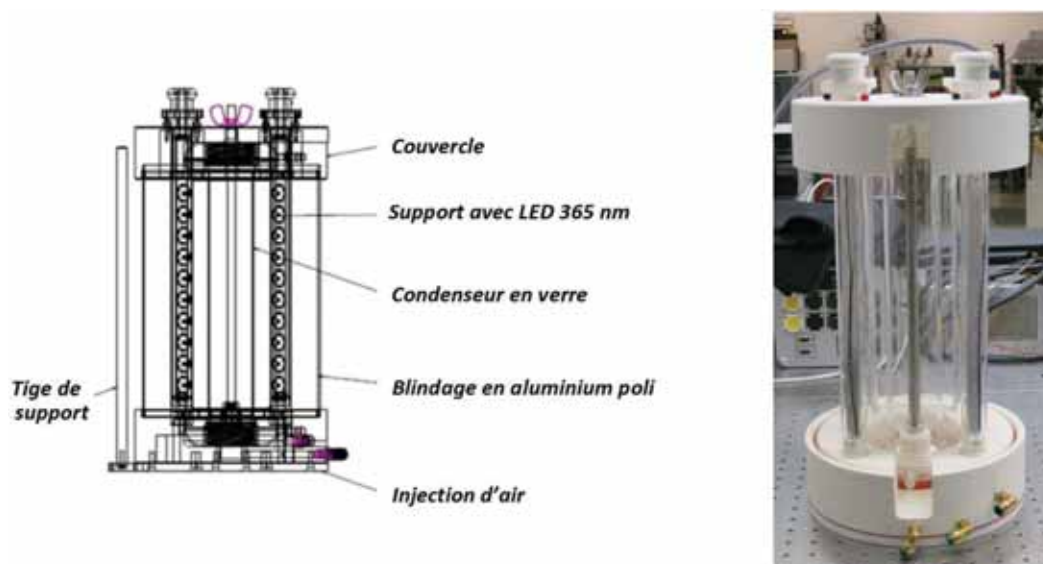


Figure 12 - R\u00e9acteur photochimique en flux continu construit pour la fluoration de la leucine.

activit\u00e9 biologique ont \u00e9galement \u00e9t\u00e9 trifluorom\u00e9thyl\u00e9s par la m\u00eame m\u00e9thode. Beaucoup d'agents de trifluorom\u00e9thylation sont chers ou corrosifs comme **18**.

Le passage \u00e0 grande \u00e9chelle rentable est un probl\u00e8me pour de nombreuses r\u00e9actions de la chimie des compos\u00e9s organofluor\u00e9s. Comme les r\u00e9actions photocatalys\u00e9es jouent un r\u00f4le important dans ce domaine, leur adaptation \u00e0 grande \u00e9chelle est syst\u00e9matiquement \u00e9tudi\u00e9e. La synth\u00e8se du d\u00e9riv\u00e9 fluor\u00e9 **21** de la leucine par simple fluoration photocatalytique de l'ester de la leucine **20** est fortement comp\u00e9titive par rapport aux pr\u00e9parations n'utilisant que des m\u00e9thodes classiques de la synth\u00e8se organique (figure 11) [21]. Le d\u00e9catungstate de sodium ( $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ ) est utilis\u00e9 comme photocatalyseur peu co\u00fbteux. Le compos\u00e9 **21** est un interm\u00e9diaire de synth\u00e8se important dans la synth\u00e8se de l'odanactib qui est utilis\u00e9 pour lutter contre l'ost\u00e9oporose.

Pour effectuer cette r\u00e9action \u00e0 grande \u00e9chelle, un r\u00e9acteur en flux continu a \u00e9t\u00e9 construit (figure 12) [21]. Au centre du r\u00e9acteur se trouve un condenseur en verre ; cette partie est entour\u00e9e d'un tuyau en perfluoroalkoxy (PFA) (300 m de longueur, 1,6 mm de diam\u00e8tre interne et un volume de 60 mL). L'espace r\u00e9actionnel est entour\u00e9 de quatre supports de LED ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ). Par le tuyau, le m\u00e9lange r\u00e9actionnel (191 mmol de **20**, 1 mol% du catalyseur et 1,5 \u00e9quiv. de NFSI dans 1 000 mL) est pomp\u00e9 \u00e0 travers le champ d'irradiation avec un temps de r\u00e9sidence de 2 heures. La productivit\u00e9 en **21** est de  $1 \text{ g h}^{-1}$ . Dans un r\u00e9acteur batch conventionnel, une productivit\u00e9 de  $1 \text{ mg h}^{-1}$  a \u00e9t\u00e9 observ\u00e9e. Cet effet d'acc\u00e9l\u00e9ration d'une r\u00e9action photochimique dans un r\u00e9acteur \u00e0 flux continu est souvent constat\u00e9. En utilisant un syst\u00e8me en flux continu,

l'addition des radicaux trifluoro\u00e9thyle g\u00e9n\u00e9r\u00e9s par catalyse photoredox a \u00e9t\u00e9 \u00e9galement consid\u00e9rablement acc\u00e9l\u00e9r\u00e9e.

Comme dans la plupart des r\u00e9actions photochimiques, la catalyse photoredox permet d'effectuer des transformations difficilement envisageables par des m\u00e9thodes classiques de la synth\u00e8se organique, telles que le couplage de deux esp\u00e8ces nucl\u00e9ophiles. L'addition des amines primaires **23** sur des alcoxybenz\u00e8nes **22** a \u00e9t\u00e9 effectu\u00e9e avec un grand nombre de substrats (figure 13) [22]. Il est \u00e0 noter qu'aucun groupement partant, ni sur le compos\u00e9 aromatique, ni sur l'amine, n'est n\u00e9cessaire pour obtenir les produits **24**. Dans cette r\u00e9action d'activation d'une liaison C-H et pendant la formation d'une liaison C-N, deux atomes d'hydrog\u00e8ne sont lib\u00e9r\u00e9s et oxyd\u00e9s en pr\u00e9sence de l'air dans le milieu r\u00e9actionnel. Dans ce cas, un compos\u00e9 organique, un sel d'acridinium **25**, est utilis\u00e9 comme catalyseur photoredox. Souvent deux ou plusieurs r\u00e9gioisom\u00e8res sont form\u00e9s. Dans cette \u00e9tude, 56 produits du type **24** ont \u00e9t\u00e9 obtenus, dont des produits poss\u00e9dant une activit\u00e9 pharmaceutique. Quelques exemples sont donn\u00e9s dans la figure 13.

### Des applications, encore et encore

La particularit\u00e9 des r\u00e9actions photochimiques et leur importance pour des applications en synth\u00e8se chimique ainsi que le r\u00f4le qu'elles peuvent jouer pour une chimie durable ont \u00e9t\u00e9 d\u00e9crites il y a plus de cent ans. Au cours de d\u00e9cennies, un certain nombre de ces r\u00e9actions ont \u00e9t\u00e9 \u00e9tudi\u00e9es. Pour beaucoup de r\u00e9actions classiques de la chimie organique, des \u00e9tudes syst\u00e9matiques ont \u00e9t\u00e9 effectu\u00e9es,

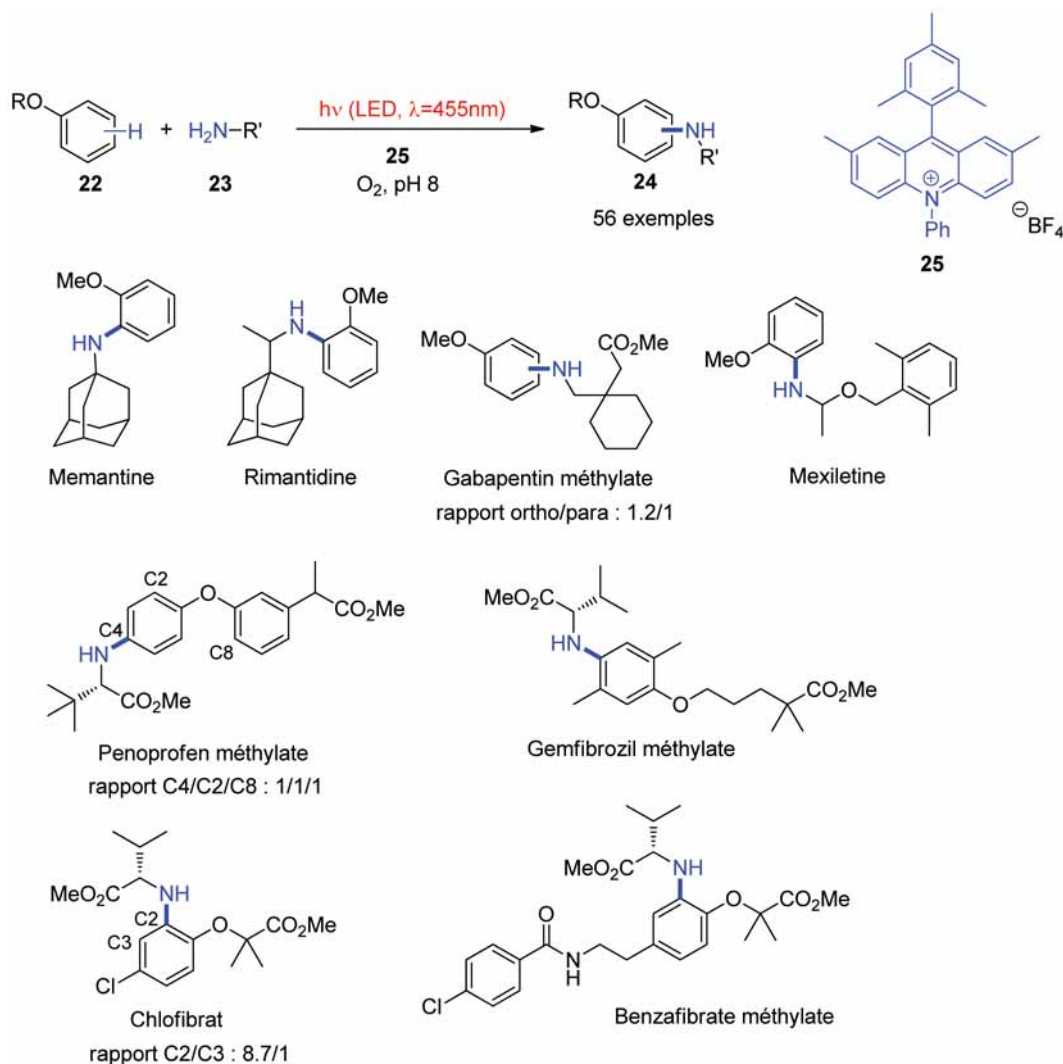


Figure 13 - Couplage d'amines primaires avec des arènes par catalyse photoredox : application à la synthèse de composés d'intérêt pharmaceutique.

en particulier pour déterminer leurs étendues et limites. Ceci a contribué essentiellement à la puissance de la synthèse organique. Pour le cas de nombreuses réactions photochimiques, ceci n'a pas été fait. Dans les cas rares où ces études systématiques ont néanmoins été réalisées pour ces transformations, par exemple les photooxygénations, elles ont été rapidement appliquées en synthèse organique et dans l'industrie chimique. Le potentiel des réactions photochimiques pour la synthèse organique est de nouveau reconnu et de nombreuses activités de recherche ont démarré. Actuellement, les réactions de catalyse photoredox, en particulier avec la lumière visible, jouent un rôle prédominant dans ce domaine. Concernant les aspects industriels, l'intensification des procédés par le développement de micro-réacteurs et de réacteurs à flux continu est une thématique très actuelle dans le domaine du génie chimique [23]. Ces recherches visent également la production de nouvelles molécules pour différentes applications à l'échelle de la tonne.

- [5] Klán P., Wirz J., *Photochemistry of Organic Compounds*, Wiley, **2009**.
- [6] Hoffmann N., Photochemical reactions as key steps in organic synthesis, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, p. 1052; Bach T., Hehn J.P., Photochemical reactions as key steps in natural product synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 1000; Hoffmann N., Gramin J.-C., Bouas-Laurent H., Photochimie en synthèse organique, *L'Act. Chim.*, **2008**, *317*, p. 6; Numéro special "Photochemistry in organic synthesis", *Chem. Rev.*, **2016**, *116*(17).
- [7] Hoffmann N., Photochemical reactions of aromatic compounds and the concept of the photon as a traceless reagent, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2012**, *11*, p. 1613.
- [8] Augé J., Scherrmann C., *Chimie verte, concepts et applications*, EDP Sciences, **2016**.
- [9] Zou J., Mariano P.S., The synthetic potential of pyridinium salt photochemistry, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2008**, *7*, p. 393.
- [10] Sawada S., Okajima S., Aiyama R., Nokata K., Furuta T., Yokokura T., Sugino E., Yamaguchi K., Miyasaka T., Synthesis and antitumor activity of 20(S)-camptothecin derivatives: carbamate-linked, water-soluble derivatives of 7-ethyl-10-hydroxycamptothecin, *Chem. Pharm. Bull.*, **1991**, *39*, p. 1446; Werner S., Seliger R., Rauter H., Wissmann F. (Heraeus GmbH), Quartz glass micro-photoreactors and synthesis of 10-hydroxycamptothecin and 7-alkyl-10-hydroxycamptothecin, EP 2 065 387 A2, **2009**, US 2009/0143588 A1.
- [11] Kalaitzakis D., Montagnon T., Antonatou E., Bardaji N., Vassilikogiannakis G., From simple furans to complex nitrogen-bearing aromatic polycycles by means of a flexible and general reaction sequence initiated by singlet oxygen, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 10119.
- [12] Ghogare A.A., Greer A., Using singlet oxygen to synthesize natural products and drugs, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 9994.
- [13] Oelgemöller M., Solar photochemical synthesis from the beginnings of organic photochemistry to the solar manufacturing of commodity chemicals, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 9664.
- [14] Rojahn W., Warnecke H.U., Die photosensibilisierte Sauerstoffübertragung: eine Methode zur Herstellung hochwertiger Riechstoffe, *Dragoco Rep.*, **1980**, *27*, p. 159; Pickenhagen W., Schatkowski D. (Dragoco Gerberding & Co.), Verfahren zur Herstellung von Rosenoxid (procédé pour la préparation de l'oxyde de rose), EP 0842926 B1, **1997**.

[1] Ciamician G., The photochemistry of the future, *Science*, **1912**, *36*, p. 385.

[2] Ciamician G., Sur les actions de la lumière, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1908**, *3*, p. i.

[3] Albini A., Fagnoni M., 1908 Giacomo Ciamician and the concept of green chemistry, *ChemSusChem*, **2008**, *1*, p. 63; Albini A., Fagnoni M., Green chemistry and photochemistry were born at the same time, *Green Chem.*, **2004**, *6*, p. 1.

[4] Paternò E., I nuovi orizzonti della sintesi in chimica organica, *Inter'l. Cong. Chem. London Rev. Scient.*, **1909**, *801*, p. 37; Paternò E., Les nouveaux horizons de la synthèse en chimie organique, *Rev. Scientifique*, **1909**, *47*, p. 801.

- [15] Braun A., Maurette M.-T., Oliveros E., *Technologie Photochimique*, Presses Polytechniques Romandes, **1986**.
- [16] Ravelli D., Protti S., Neri P., Fagnoni M., Albini A., Photochemical technologies assessed: the case of rose oxide, *Green Chem.*, **2011**, *13*, p. 1876.
- [17] Turconi J., Mackiewicz P., Paludisme et hémisynthèse industrielle de l'artémisinine : du rêve à la réalité !, *L'Act. Chim.*, **2018**, *425*, p. 39.
- [18] Numéros spéciaux des journaux : Photoredox catalysis in organic chemistry, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*; Photocatalysis, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*; Photoredox catalysis, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, *15*; Photocatalysis in organic synthesis, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, *356(13)*; Organic synthesis using photoredox catalysis, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2014** et **2015**.
- [19] Tucker J.W., Stephenson C.R.J., Shining light on photoredox catalysis: theory and synthetic applications, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, p. 1617. Actuellement, ces processus sont discutés dans le contexte plus général de la photosensibilisation et de la photocatalyse : Michelin C., Hoffmann N., Photosensitization and photocatalysis: perspectives in organic synthesis, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, p. 12046.
- [20] Nagib D.A., MacMillan D.W. C., Trifluoromethylation of arenes and heteroarenes by means of photoredox catalysis, *Nature*, **2011**, *480*, p. 224.
- [21] Halperin S.D., Kwon D., Holmes M., Regalado E.L., Campeau L.-C., DiRocco D.A., Britton R., Development of a direct photocatalytic C-H fluorination for the preparative synthesis of odanacatib, *Org. Lett.*, **2015**, *17*, p. 5200.
- [22] Margrey K.A., Levens A., Nicewicz D.A., Direct aryl C-H amination with primary amines using organic photoredox catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, p. 15644.
- [23] Loubière K., Oelgemöller M., Aillet T., Dechy-Cabaret O., Prat L., Continuous-flow photochemistry: a need for chemical engineering, *Chem. Eng. Process.*, **2016**, *104*, p. 120;

Mizuno K., Nishiyama Y., Ogaki T., Terao K., Ikeda H., Kakiuchi K., Utilization of microflow reactors to carry out synthetically useful organic photochemical reactions, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2016**, *29*, p. 107; Elliott L.D., Berry M., Harji B., Klauber D., Leonard J., Booker-Milburn K.I., A small-footprint, high-capacity flow reactor for UV photochemical synthesis on the kilogram scale, *Org. Process Res. Dev.*, **2016**, *20*, p. 1806.

**Clément MICHELIN**,  
maître de conférences (SIGMA Clermont).

**Corentin LEFEBVRE**,  
doctorant à l'ICMR.

**Norbert HOFFMANN\***,  
directeur de recherche au CNRS, Institut de chimie moléculaire  
de Reims (ICMR).

\* CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne, ICMR, Groupe  
de Photochimie, UFR Sciences, BP 1039, F-51687 Reims.  
Courriel : norbert.hoffmann@univ-reims.fr

**Submit to your society's journals**  
[www.chempubsoc.eu](http://www.chempubsoc.eu)

**ChemPubSoc Europe**

**CHEMISTRY**  
A European Journal

**CHEMPLUSCHEM**

**ChemistryOPEN**  
Including Open Access

**Chemistry SELECT**

**ChemViews**  
Magazine of ChemPubSoc Europe

**EurJOC**  
European Journal of Organic Chemistry

**EurJIC**  
European Journal of Inorganic Chemistry

**CHEMPHYSICHEM**

**CHEMELECTROCHEM**

**CHEMPHOTOCHEM**

**BATTERIES SUPERCAPS**  
New Journal

**Open Access Journal**

**Online Magazine**

**Publishing Open Access Articles**

### Les oxysulfures de lanthanides

#### Un terrain de jeu pour la nanochimie

**Résumé** Les oxysulfures de métaux contiennent du soufre à un état d'oxydation négatif. Les oxysulfures de lanthanides cristallins sont utilisés depuis plus de cinquante ans mais les premières synthèses de nanoparticules datent du début du siècle. Cet article discute de la stratégie à adopter pour préparer de telles nanoparticules avec l'exemple de l'oxysulfure de gadolinium. Ces nanoparticules présentent une surface réactive, comme le montre la formation spontanée de sulfates à l'air libre.

**Mots-clés** Oxysulfures, lanthanides, gadolinium, nanoparticules, absorption des rayons X, réactivité de surface.

**Abstract** Lanthanide oxysulfides: a playground for nanochemistry

Metal oxysulfides contain sulfur at a negative oxidation state. Crystalline lanthanide oxysulfides have been used for more than fifty years but the first syntheses of nanoparticles were performed in this century. This article describes an appropriate strategy to obtain such nanoparticles with the example of gadolinium oxysulfide. These nanoparticles exhibit a reactive surface, resulting in the spontaneous formation of sulfates in ambient air.

**Keywords** Oxysulfide, lanthanides, gadolinium, nanoparticles, X-ray absorption spectroscopy, surface reactivity.

#### Les oxysulfures de métaux

##### Définition et nomenclature

Un oxysulfure de métal est un composé qui contient au moins un métal, de l'oxygène et du soufre, et dans lequel l'oxygène et le soufre sont tous deux à des états d'oxydation formels négatifs. Sa formule générique est  $M_xO_yS_z$ , où M est un métal. Il faut distinguer les oxysulfures des sulfates : dans un oxysulfure, le soufre ne forme pas de liaison avec l'oxygène, alors que dans un sulfate, le soufre est oxydé et lié à l'oxygène. Alors que le premier oxysulfure ( $Ce_2O_2S$ ) a été découvert en 1827 par Mosander et que les premières structures cristallographiques datent de la fin des années 1940 [1-2], deux dénominations coexistent encore en 1951 : « thio-oxyde » et « sulfoxyde », selon une distinction défendue par Eastman en 1951 [3]. La dénomination « oxysulfure » n'a été acceptée qu'à partir des années 1960, grâce aux travaux de Jean Flahaut et collègues. Dans un article de 1958, publié en français dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* [4], Jean Flahaut argumenta que les phases d'oxysulfures de lanthanides  $Ln_2O_2S$  cristallisaient dans une même structure et présentaient des propriétés voisines : « Dans une famille aussi homogène que celle que nous avons ici, dans laquelle on rencontre les mêmes propriétés physiques et chimiques d'un bout à l'autre de la série, il n'est évidemment pas logique d'utiliser deux dénominations distinctes. Pour cette raison, nous continuons à les désigner sous le nom habituellement utilisé d'oxysulfure. »

La grande majorité des oxysulfures est d'origine synthétique, et cette famille reste assez peu explorée par comparaison avec les métaux ou les alliages. Même si les premiers travaux remontent à près de deux siècles, ce n'est que dans les années 2000 que des publications mentionnent la synthèse et la caractérisation de nanocristaux d'oxysulfures de métaux. Avant de nous demander pourquoi, analysons un cas d'étude : l'oxysulfure de gadolinium  $Gd_2O_2S$ .

##### Un exemple d'oxysulfure de lanthanide : $Gd_2O_2S$

Le gadolinium est un élément utile dans le domaine biomédical pour son caractère paramagnétique : il est introduit

comme agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) sous forme de complexe organométallique. Pour des raisons d'intolérance à ces molécules, et aussi dans le cadre plus large du développement de l'imagerie multimodale, des nanocristaux de  $Gd_2O_2S$  sont actuellement à l'étude pour les remplacer [5-6].

$Gd_2O_2S$  peut être « construit » à partir de l'oxyde et du sulfure correspondants :  $Gd_2O_3$  et  $Gd_2S_3$  (figure 1). Le soufre est moins électronégatif que l'oxygène ( $\chi_S = 2,58$  et  $\chi_O = 3,44$  sur l'échelle de Pauling), et il est aussi plus volumineux. Dans  $Gd_2O_2S$ , les liaisons Gd-S sont plus longues que les liaisons Gd-O et davantage covalentes. Elles sont cependant légèrement contractées par rapport aux liaisons Gd-S de  $Gd_2S_3$  (figure 1).

$Gd_2O_2S$  adopte une structure hexagonale, dans le groupe d'espace  $P-3m1$ . On peut la décrire comme une alternance de plans  $[Gd_2O_2]^{2+}$  et  $[S^{2-}]$  (figure 2). Toutes les phases analogues pour les autres lanthanides (à l'exception du prométhium) ont été décrites pour les composés macroscopiques [4]. Des nanoparticules calibrées en taille ont été reportées pour un nombre plus limité de lanthanides : du lanthane au terbium (à l'exception du cérium et du prométhium) [7] et, plus récemment, de cérium [8].

##### Pourquoi s'intéresser aux oxysulfures nanométriques ?

Sous forme macroscopique (poudres, films minces), les oxysulfures de lanthanides sont utilisés pour leurs propriétés de luminescence et de phosphorescence, par exemple dans les tubes cathodiques, les scintillateurs, ou encore l'absorption et l'émission laser. La fabrication de nanocristaux ouvre des perspectives dans les domaines des luminophores, de l'IRM et aussi de la catalyse.

Mais il est une raison plus fondamentale qui nous a conduits vers ces composés : si l'on regarde le panorama des nanoparticules dont la synthèse est bien maîtrisée, on trouve au premier chef les oxydes (par exemple  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ) et les métaux (comme l'or), au second rang les chalcogénures et notamment les quantum dots (tels que CdSe), et de façon plus exotique des phases plus covalentes contenant des éléments légers

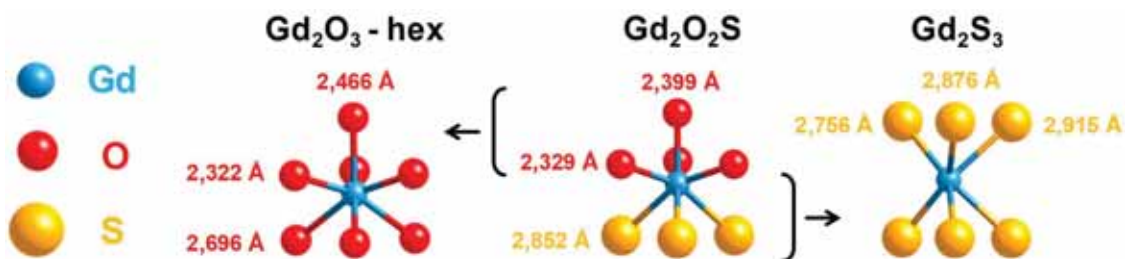


Figure 1 - Environnement local du gadolinium dans  $Gd_2O_3$  (hexagonal, JCPDS 02-1878),  $Gd_2S_3$  (JCPDS 03-2364) et  $Gd_2O_2S$  (JCPDS 06-8819).

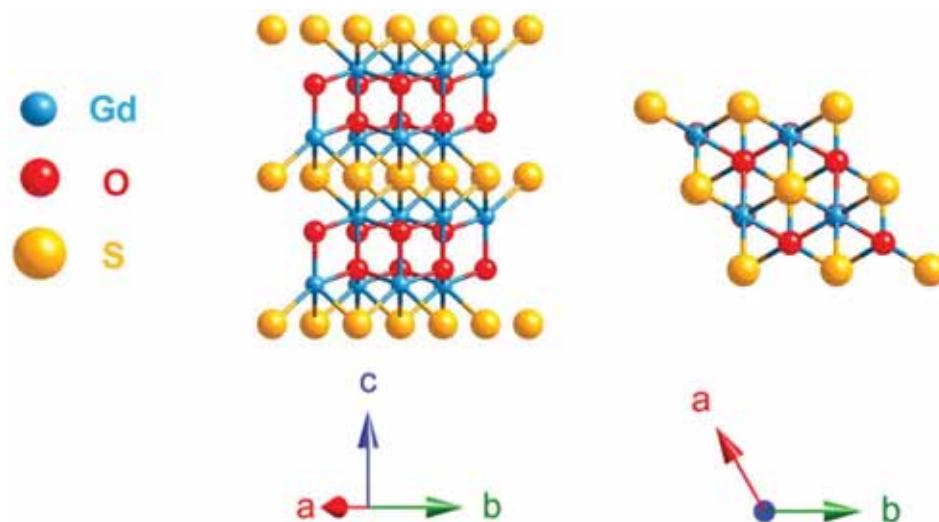


Figure 2 - Structure de la phase  $Gd_2O_2S$ . La succession des plans  $[Gd_2O_2]^{2+}$  et  $[S^{2-}]$  est observée à gauche. La structure hexagonale est observée à droite.

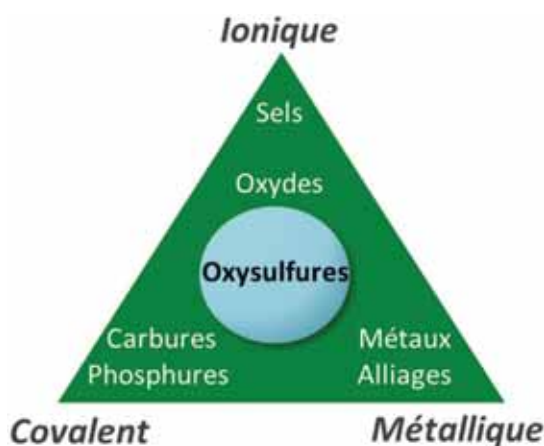


Figure 3 - Représentation simplifiée de la nature des liaisons chimiques dans diverses familles de composés préparés sous forme de nanoparticules.

comme les carbures [9], les phosphures ou les borures de métaux [10].

On peut représenter de façon simplifiée ces différentes familles dans un triangle, en fonction du caractère majoritaire des liaisons chimiques dans les composés (figure 3). Du fait de la présence de deux anions d'électronégativité différente, les oxysulfures apparaissent alors au carrefour de ces composés, c'est-à-dire au centre du triangle. C'est une position privilégiée pour tenter de mettre en lumière l'influence de la composition (par exemple le ratio oxygène/soufre) sur les propriétés des phases. Sur le long terme, nous espérons notamment que celles liées à la surface, comme la réactivité, seront ajustables par ce biais.

Nous nous intéressons dans la suite de cet article aux prémices de ce programme d'étude : la formation de nanocristaux d'oxysulfures de lanthanides. Nous décrirons leur synthèse en solution organique, puis discuterons de leur réactivité

vis-à-vis de l'air à l'aide de spectroscopies disponibles en synchrotron.

### Synthèse d'oxysulfures de lanthanides nanométriques

Les oxysulfures macroscopiques sont traditionnellement préparés par les méthodes de la chimie du solide, à haute température. Celles-ci conduisent à un frittage des poudres, incompatible avec la préparation de nanocristaux. Il a donc fallu inventer d'autres voies, employant des précurseurs plus réactifs et des milieux dilués, afin de former des nanoparticules. Plusieurs synthèses sont aujourd'hui disponibles en milieu aqueux comme en milieu organique. Nous avons choisi d'optimiser un processus décrit par Ding et collègues [7], qui présentait l'avantage d'utiliser le soufre élémentaire ( $S_8$ ), un corps pur, peu coûteux et relativement réactif, comme source de soufre.

#### Synthèse des nanoparticules

Afin d'éviter l'oxydation du soufre, la réaction est réalisée sous atmosphère inerte (figure 4, en haut). Elle est complète en 30 minutes au reflux du solvant (310 °C).

La source de lanthanide est un complexe homoleptique d'acétylacétonate (acac) qui présente le degré d'oxydation III attendu dans la structure finale. Le soufre (solide jaune) est introduit en quantité stœchiométrique vis-à-vis de la phase visée. La réaction est conduite en milieu organique, le 1-octadécène jouant le rôle de solvant. L'oleyamine sert à favoriser la dissolution du soufre et la formation d'intermédiaires sulfures [11]. Elle peut aussi initier la décomposition du précurseur de lanthanide par coordination et condensation sur le ligand acétylacétonate, libérant ainsi  $H_2O$  [12]. Il est probable qu'une partie de cette eau sert de source d'oxygène. L'acide oléique est aussi susceptible de réagir avec le précurseur

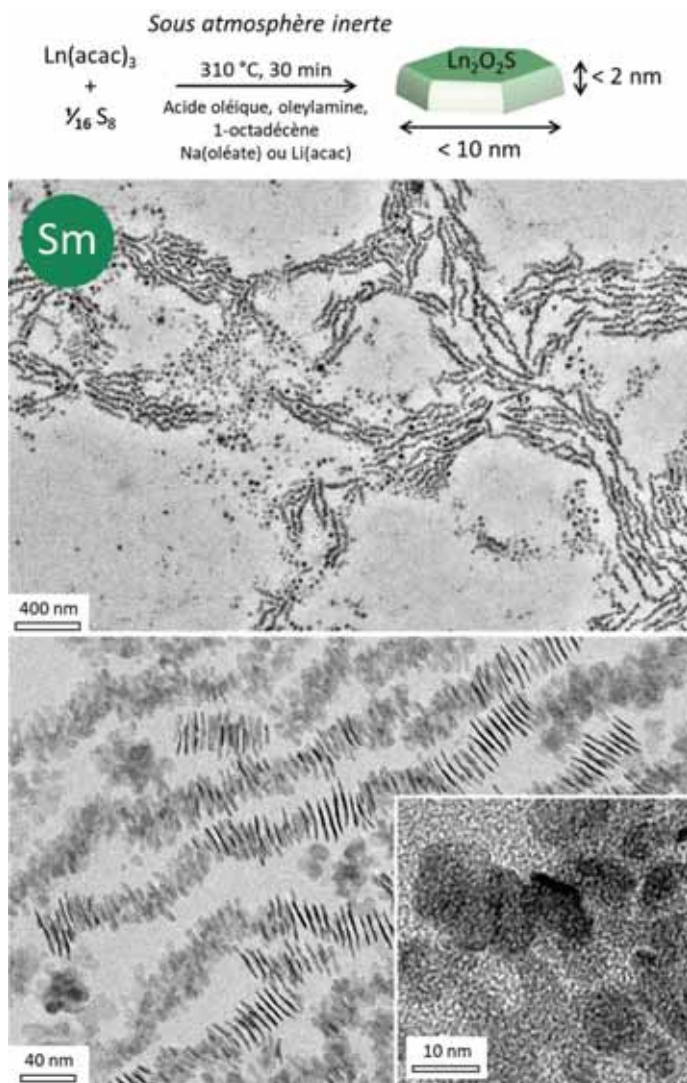


Figure 4 - En haut : synthèse de nanoparticules d'oxysulfures de lanthanides. Sur la nanoplaquette finale, les ligands de surface sont omis. En bas : clichés de microscopie électronique de nanoparticules de  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ . Certaines nanoparticules sont posées sur leur face basale, d'autres sont sur la tranche.

métallique pour former des complexes d'oléate. Nous avons montré par infrarouge et spectrométrie de masse que les nanoparticules formées sont recouvertes de ligands oléates. Un dernier composé s'est révélé empiriquement nécessaire : une source de cations sodium ou lithium. Sans elle, le rendement de la réaction est quasi nul et les nanoparticules ne sont pas bien cristallisées. Le rôle de l'alcalin fait actuellement l'objet d'une étude dédiée.

En fin de réaction, les nanoparticules sont séparées de la solution par centrifugation et lavées dans un mélange de solvants de polarités différentes (par exemple, éthanol/tétrahydrofurane ou éthanol/hexanes). On obtient une poudre de nanoparticules.

#### Caractérisation des poudres de nanocristaux

Pour les lanthanides suivants : Gd, Sm, Pr, Eu et Er, la diffraction des rayons X sur poudre (non présentée ici) a confirmé la cristallinité des nanoparticules ainsi que leur anisotropie [8, 13]. Les nanoparticules présentent en effet une morphologie plaquettaire, en accord avec la structure lamellaire de  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Leur épaisseur est de seulement trois mailles cristallines environ. La microscopie électronique confirme ces caractéristiques (figure 4, en bas) : les nanoplaquettes sont observées sur la tranche ou bien posées à plat. Du fait de la présence des

ligands oléates à leur surface, elles s'auto-assemblent spontanément pour former des nanofils de plusieurs dizaines de nanomètres de longueur, observés à plus faible grossissement au microscope. Ceux-ci sont cependant fragiles et ne résistent pas à plusieurs cycles de lavage des poudres.

D'après l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS en anglais), la composition des poudres révèle la présence de cations alcalins en quantité variable selon les échantillons. Elle montre aussi que les nanoparticules contiennent moins de soufre qu'attendu. Ceci nous a conduit à proposer que les couches terminales des plaquettes sont de type  $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ , la compensation de charge étant assurée par les anions oléates [13].

#### De nouvelles phases à l'échelle nanométrique

En suivant un protocole de synthèse similaire, nous avons étendu le catalogue des nanocristaux d'oxysulfures en y ajoutant  $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$  et  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ , mais aussi des composés bicationiques tels que  $(\text{Gd,Ce})_2\text{O}_2\text{S}$  et  $(\text{Pr,Ce})_2\text{O}_2\text{S}$  [8, 13].

Bien qu'il soit l'élément de la première phase d'oxysulfure jamais fabriquée, le cérium est un cas à part dans la série des lanthanides. En effet, c'est le seul qui forme communément des composés en adoptant le degré d'oxydation IV, comme c'est le cas dans la cérite  $\text{CeO}_2$ . Pour former les nanoparticules de  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ , il a été nécessaire non seulement d'effectuer la synthèse sous atmosphère inerte, mais surtout d'isoler et de stocker les nanoparticules dans les mêmes conditions. Suite à cette observation, nous avons démarré une ligne d'investigation sur la réactivité à l'air des oxysulfures.

#### Réactivité des nanoparticules vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène

Nous avons choisi comme composés modèles la famille  $(\text{Gd,Ce})_2\text{O}_2\text{S}$ , pour laquelle toute la gamme de composition est accessible. Dans ces nanoparticules, le gadolinium et le cérium forment une solution solide [8]. Deux éléments sont particulièrement susceptibles de s'oxyder : le cérium, comme mentionné ci-dessus, mais aussi le soufre, formellement au degré d'oxydation -II dans la structure  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ .

Pour étudier ce phénomène, nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), sensible à l'état d'oxydation. Vu l'épaisseur très réduite des objets, nous considérons que cette technique dite « de surface » sonde en fait l'intégralité de la nanoparticule. L'XPS peut être utilisée en présence d'une phase gazeuse (oxygène ou vapeur d'eau) : on parle alors de NAP-XPS (pour « near-ambient-pressure » XPS ; voir [14] à ce sujet).

Nous avons exposé sur la ligne TEMPO-B du synchrotron SOLEIL des nanoparticules de  $\text{GdCeO}_2\text{S}$  à quelques millibars de vapeur d'eau puis d'oxygène, à température ambiante. L'analyse des spectres a montré l'oxydation partielle du Ce(III) en Ce(IV) et l'oxydation partielle du S(-II) en S(IV) (sulfite) et S(VI) (sulfate). Le gadolinium conserve son degré d'oxydation (III) au cours de l'expérience. Ces changements d'état d'oxydation expliquent la dégradation des nanoparticules exposées à l'air libre.

De façon plus surprenante, la même analyse sur  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ , une phase généralement décrite comme stable à l'air dans la littérature, a révélé la formation significative de sulfites et sulfates. Celle-ci ne s'accompagne pourtant pas d'un changement de structure cristallographique : nous proposons donc que le phénomène se limite à quelques sites de surface et ne remet pas en cause l'intégrité structurale de la nanoparticule.



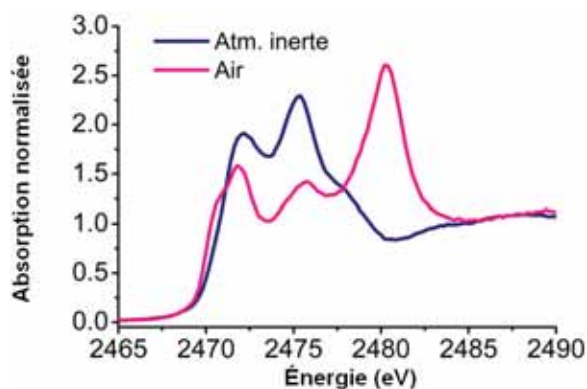


Figure 5 - Spectres d'absorption des rayons X au seuil K du soufre de nanoparticules de  $Gd_2O_2S$ , avant (en bleu) et après (en rose) exposition à l'air.

Afin de vérifier ce résultat, nous avons utilisé une autre spectroscopie : l'absorption des rayons X, dans une gamme spectrale peu usitée, celle des rayons X « tendres » (c'est-à-dire ni « durs », ni « mous », entre 1 500 et 3 000 eV environ). Les mesures ont été réalisées sur la ligne LUCIA à SOLEIL et ont permis d'analyser le seuil K du soufre, vers 2 470 eV.

La figure 5 présente les spectres obtenus sur des nanoparticules de  $Gd_2O_2S$  n'ayant jamais vu l'air, ou y ayant été exposées. On observe comme différence majeure la présence d'une forte absorption vers 2 480 eV dans le spectre du composé exposé à l'air, attribuée à des espèces oxydées du soufre.

Ce résultat confirme ainsi l'observation faite par NAP-XPS. Il incite également à méditer sur la notion de « stabilité à l'air » dans le cas d'objets aussi petits que nos nanoplaquettes : il est presque outrancier de parler de « surface » lorsque « l'intérieur » se limite à une ou deux mailles cristallines. Cet exemple montre aussi à quel point le passage à l'échelle nanométrique force à revisiter la nature même des oxysulfures : non-stœchiométrie et présence de soufre oxydé (probablement en surface ou sur le pourtour des plaquettes) ne sont pas négligeables et auront des conséquences sur les propriétés d'usage des composés.

## Challenges et opportunités

Nous avons décrit le processus de synthèse, de caractérisation et d'analyse *in situ* de nanoparticules d'oxysulfures de lanthanides obtenues par voie colloïdale. Nous nous sommes attachés à discuter des mécanismes en jeu dans la synthèse et l'évolution des composés exposés à l'air : ces travaux ne font que débiter et nous proposerons dans les prochains mois une vision plus aboutie de ces questions.

Nous travaillons désormais dans deux directions : l'étude de la toxicité des nanoparticules, en lien avec leur design, qui engage une réflexion sur le comportement des objets en milieux aqueux et biologiques, et l'ouverture vers les métaux de transition, pour lesquels peu d'oxysulfures macroscopiques sont connus et que nous ciblons directement à l'état de nanoparticules.

De façon plus générale, les nanoparticules d'oxysulfures de lanthanides sont désormais des candidats prometteurs pour l'imagerie médicale bimodale, mais aussi pour le développement de catalyseurs, électrocatalyseurs et photocatalyseurs. Ces opportunités résultent directement de leurs dimensions réduites et ouvrent donc un champ d'exploration nouveau par rapport aux usages traditionnels des oxysulfures macroscopiques. Comme nous l'avons montré, il faudra néanmoins maîtriser la réactivité de surface de ces phases pour en tirer le

meilleur parti. De surcroît, les compositions chimiques des nanoparticules ne sont pas strictement identiques à celles des phases macroscopiques, et la dimension réduite des cristaux autorise certains défauts et distorsions. La quête de phases métastables à cette échelle pourrait s'avérer fructueuse.

Les auteurs remercient les organismes de financement qui ont contribué aux travaux décrits ici : l'ANR, via le Cluster d'excellence MATISSE (Sorbonne Université, ANR-11-IDEX-0004-02) et dans le cadre du projet OxySUN, Sorbonne Université (notamment pour une bourse de thèse dans le programme IPV), le CNRS, le Collège de France, le synchrotron SOLEIL pour des temps de faisceau sur TEMPO et LUCIA.

Sophie Carenco remercie chaleureusement l'ensemble des collègues, au LCMCP, à Sorbonne Université, au synchrotron SOLEIL, et au-delà, sans qui la ligne de recherche décrite ci-dessus n'aurait pas vu le jour et n'aurait pas non plus d'avenir.

- [1] Pitha J.J., Smith A.L., Ward R., The preparation of lanthanum oxysulfide and its properties as a base material for phosphors stimulated by infrared, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, p. 1870.
- [2] Zachariasen W.H., Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. VII. The crystal structure of  $Ce_2O_3$ ,  $La_2O_3$  and  $Pu_2O_3$ , *Acta Crystallogr.*, **1949**, 2, p. 60.
- [3] Eastman E.D., Brewer L., Bromley L.A., Gilles P.W., Lofgren N.L., Preparation and properties of the oxide-sulfides of cerium, zirconium, thorium and uranium, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, p. 3896.
- [4] Flahaut J., Guittard M., Patrie M., Les oxysulfures, des éléments du groupe des terres rares, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1958**, 180, p. 990.
- [5] Rosticher C., Viana B., Fortin M.-A., Lagueux J., Faucher L., Chanéac C., Gadolinium oxysulfide nanoprobes with both persistent luminescent and magnetic properties for multimodal imaging, *RSC Adv.*, **2016**, 6, p. 55472.
- [6] Ajithkumar G., Yoo B., Goral D.E., Hornsby P.J., Lin A.-L., Ladiwala U., Dravid V.P., Sardar D.K., Multimodal bioimaging using rare earth doped  $Gd_2O_3$ : Yb/Er phosphor with upconversion luminescence and magnetic resonance properties, *J. Mater. Chem. B*, **2013**, 1, p. 1561.
- [7] Ding Y., Gu J., Ke J., Zhang Y.-W., Yan C.-H., Sodium doping controlled synthesis of monodisperse lanthanide oxysulfide ultrathin nanoplates guided by density functional calculations, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 12330.
- [8] Larquet C., Nguyen A.-M., Ávila-Gutiérrez M., Tinat L., Lassalle-Kaiser B., Gallet J.-J., Bournel F., Gauzzi A., Sanchez C., Carenco S., Synthesis of  $Ce_2O_3$  and  $Gd_{2(1-y)}Ce_yO_3$  nanoparticles and reactivity from *in situ* X-ray absorption spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, p. 14227.
- [9] Ressnig D., Moldovan S., Ersen O., Beaunier P., Portehault D., Sanchez C., Carenco S., An expeditious synthesis of early transition metal carbide nanoparticles on graphitic carbons, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, p. 9546.
- [10] Carenco S., Portehault D., Boissière C., Mézailles N., Sanchez C., Nanoscaled metal borides and phosphides: recent developments and perspectives, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, p. 7981.
- [11] Thomson J.W., Nagashima K., Macdonald P.M., Ozin G.A., From sulfur-amine solutions to metal sulfide nanocrystals: peering into the oleylamine-sulfur black box, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 5036.
- [12] Carenco S., Labouille S., Bouchonnet S., Boissière C., Le Goff X.-F., Sanchez C., Mézailles N., Revisiting the molecular roots of a ubiquitously successful synthesis: nickel(0) nanoparticles by reduction of  $[Ni(acetylacetonate)_2]$ , *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, p. 14165.
- [13] Larquet C., Thèse de doctorat, Sorbonne Université, **2018**.
- [14] Carenco S., Observer la surface d'une nanoparticule pendant l'acte catalytique, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 93.

**Clément LARQUET** a été doctorant (thèse soutenue en sept. 2018), **Anh-Minh NGUYEN** et **Thi Kim-Chi LE** sont doctorants, et **Mario ÁVILA-GUTIÉRREZ** a été étudiant en master (2015), dans l'équipe de **Sophie CARENCO\***, chargée de recherche au CNRS au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP). **Sophie Carenco a reçu la Médaille de bronze du CNRS et le prix Jeune chercheur de la division Chimie physique en 2018.**

© Délégation PMA/CNRS-Photobibliothèque



S. Carenco

\*LCMCP, Sorbonne Université, CNRS, Collège de France, 75005 Paris.  
sophie.carenco@sorbonne-universite.fr  
www.sophiecarenco.cnrs.fr – @SophieCARENCO

## Comment le caractère dual, macroscopique-microscopique, de la chimie s'incarne-t-il dans son enseignement ?

Cet article\* propose quelques réflexions sur l'enseignement des bases de la chimie. Il met en lumière les difficultés induites par une approche rigoureuse au collège conjuguant la distinction entre transformation chimique et réaction chimique, concepts macroscopiques, et leur interprétation avec un modèle microscopique de la matière. Les résultats d'une enquête récente sur la perception par les élèves du caractère dual des noms et formules chimiques montrent que l'enseignement actuel ne favorise guère la reconnaissance de cette dualité macroscopique-microscopique.

### Une caractéristique de la chimie : la dualité macroscopique-microscopique

La chimie regorge de concepts macroscopiques et microscopiques<sup>(1)</sup>. Dans un article visant à préciser les spécificités épistémologiques et didactiques de la chimie, science et discipline universitaire (ou scolaire), Roger Barlet précise que « *Le chimiste doit posséder la double culture du microscopique et du macroscopique* » et que « *La dualité microscopique-macroscopique constitue l'une des difficultés didactiques majeures de [l'enseignement de] la chimie* » « *Le passage de cette modélisation microscopique à la réalité macroscopique caractérise fortement l'épistémologie de la chimie* » [1]. Le sens de ces propos est clair ; il reprend d'ailleurs ce qu'il a écrit par ailleurs [2] : le macroscopique est observable, tangible, et résulte de ce qui se passe au niveau microscopique inaccessible, qui est modélisable, alors que la réalité macroscopique ne semble pas l'être.

### Transformations chimiques et dualité macroscopique-microscopique

#### Les transformations de la matière

Si l'on considère que la chimie est la science des transformations de la matière, faire comprendre la distinction entre transformations chimiques et transformations physiques (changements d'état physique, réalisations de mélange) est primordial. Toute la difficulté de l'enseignement des bases de la chimie consiste à faire acquérir ces concepts qui se construisent en parallèle avec celui de substance (ou corps pur, ou espèce chimique – on trouve d'ailleurs les trois termes dans le programme de collège). Des études ont montré que si le concept de substance n'est pas construit, celui de transformation chimique ne l'est pas correctement [3-5], et qu'une caractérisation macroscopique des substances (par exemple : température de changement d'état, couleur) ne permet pas aux élèves de reconnaître un changement de substance ; ce changement est cependant reconnu en utilisant un modèle particulière [3-4]. Et quel concept compliqué que celui de substance, puisqu'une substance se caractérise par ses propriétés chimiques invariantes, donc ses relations à d'autres substances, et ses propriétés physiques, dont certaines varient selon l'état physique de la substance (masse volumique par

exemple). Un modèle particulière permet de définir une substance comme un ensemble considérable d'entités identiques en mouvement continu plus ou moins prononcé selon l'état physique. Cependant, commencer à faire modéliser les élèves avec des objets qu'ils ne peuvent percevoir présente des difficultés qui ont été signalées [6] ; il paraît alors préférable d'avoir abordé la notion de modèle avec les élèves avant d'envisager la modélisation de la matière et de ses transformations.

#### Les transformations chimiques : une description macroscopique

L'utilisation du concept de transformation chimique introduit une étape dans la construction des savoirs ; il s'agit de s'attarder sur le repérage des changements de substance avant de passer à la modélisation et à son résultat : la réaction chimique. D'une description en termes d'objets et d'événements (par exemple : au départ le liquide est incolore et le solide est rose-rouge, à la fin le liquide est bleu et on voit un solide gris-blanc fait de petites aiguilles), il faut passer à une description en termes d'espèces chimiques qui seule permet de dire s'il y a transformation chimique ou pas. Pour l'exemple qui vient d'être évoqué, une description chimique mentionnera, pour l'état initial du système, les espèces constituant une solution aqueuse de nitrate d'argent et du cuivre solide. La première description est faite dans la réalité expérimentale telle qu'un observateur la perçoit (la réalité perçue) ; la seconde, le recensement des espèces chimiques, dans une réalité idéalisée, que l'observateur construit avec des savoirs succincts (nom, état physique, couleur) sur les espèces chimiques. La figure 1 donne un exemple de deux transformations chimiques (considérées comme totales) pour des systèmes ayant une composition qualitative initiale identique, mais une composition finale différente, le réactif limitant n'étant pas le même.

#### Modélisation d'une famille de transformations chimiques

En continuant avec l'exemple des transformations chimiques mettant en jeu une solution aqueuse de nitrate d'argent et du cuivre solide, on peut faire varier les proportions, masse du solide et volume de la solution de concentration variée, de façon très importante, de sorte qu'on se trouve face à une véritable famille de transformations chimiques<sup>(2)</sup>. Elles sont différentes quant aux quantités mises en jeu, mais elles ont une caractéristique commune : elles donnent toutes lieu à la formation des mêmes espèces chimiques et dans un rapport qui est toujours le même. Elles sont modélisées par la même réaction chimique qu'on énonce très rarement, et dont on donne la représentation symbolique  $\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{Ag}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$ . Cette réaction chimique a un domaine de validité limité aux mélanges de solution aqueuse de nitrate d'argent et de cuivre solide.

#### Transformation chimique : interprétation microscopique

Le passage de la réalité perçue à la réalité idéalisée nécessite un apprentissage qui se réalise à moyen terme. En effet, cela

peut aller de pair avec la construction d'une carte d'identité des espèces chimiques, à élaborer au long de la scolarité à partir d'activités expérimentales pour que les élèves aient un vécu empirique auquel se raccrocher. Cependant, la notion de substance se construit aussi avec l'introduction d'un modèle particulière élémentaire qui a déjà permis d'interpréter les changements d'état physique au collège [7] et qui donne une définition d'une substance comme constituée d'un nombre gigantesque de molécules ou d'atomes ou d'unités anions-cations, particules dont on n'envisage pas qu'elles puissent se couper. Le programme actuel de collège propose d'interpréter les transformations chimiques « comme une redistribution d'atomes ». Il s'agit donc d'accoler au modèle macroscopique qu'est la réaction chimique, un modèle microscopique de la matière constitué de particules sécables (figure 2) pour interpréter le modèle macroscopique<sup>(3)</sup> et pour interpréter la situation expérimentale dans la réalité idéalisée. La modification du modèle est une conséquence du changement de champ expérimental auquel on s'intéresse [7]. Un modèle est valide pour un champ expérimental délimité.

### Les difficultés d'un double regard macroscopique-microscopique au collège

Il est difficile, pour ne pas dire impossible, de ne pas faire une « lecture microscopique » de l'équation de réaction au collège. En effet, quelle signification donner aux nombres stœchiométriques dans la mesure où le concept de quantité de matière

n'est pas vu ? On ne peut pas dire que l'équation a la signification suivante : lorsque le cuivre réagit avec les ions argent, la quantité de cuivre consommée est toujours égale à la moitié de la quantité d'ions argent consommée, et la quantité d'ions cuivre formée est toujours égale à la moitié de la quantité d'argent formée, qui est elle-même égale à la quantité d'ions argent ayant réagi. Le terme quantité désigne ici la quantité de matière ; il ne peut s'agir des masses. Si on restreint le champ des transformations chimiques étudiées à celles mettant en jeu des gaz, alors il devient possible de parler des nombres stœchiométriques en termes de volumes. Par exemple, un volume de gaz dihydrogène réagit avec un volume égal de gaz dichlore et forme un volume de gaz chlorure d'hydrogène égal au double de chacun des volumes des réactifs.

L'un des attendus du programme est la conservation de la masse lors d'une transformation chimique, l'équation de réaction étant fournie. Quel lien peut-il être fait entre les nombres stœchiométriques de l'équation et les masses ? Aucun puisque les masses molaires et les quantités de matière ne sont pas connues des élèves. Le seul savoir qu'on puisse attendre est que la somme des masses des espèces consommées est égale à la somme des masses des espèces formées. Il est vraisemblable qu'il perdure dans les programmes pour son caractère historique, mais en quoi aide-t-il à la compréhension de l'équation de réaction ? À moins de le « transposer » au niveau atomico-moléculaire et de s'intéresser à la masse des entités en jeu.

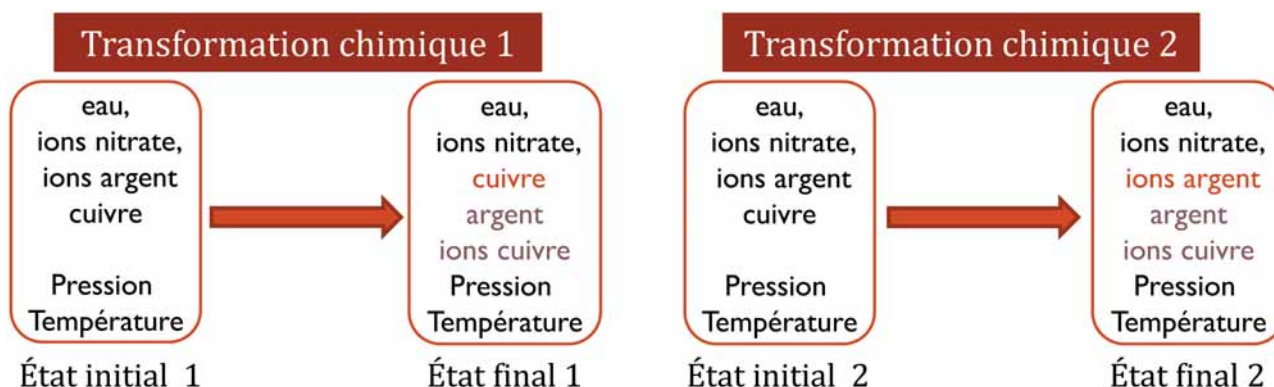


Figure 1 - Deux transformations chimiques mettant en jeu les mêmes espèces initialement, mais conduisant à un résultat final différent (schémas à construire en classe).

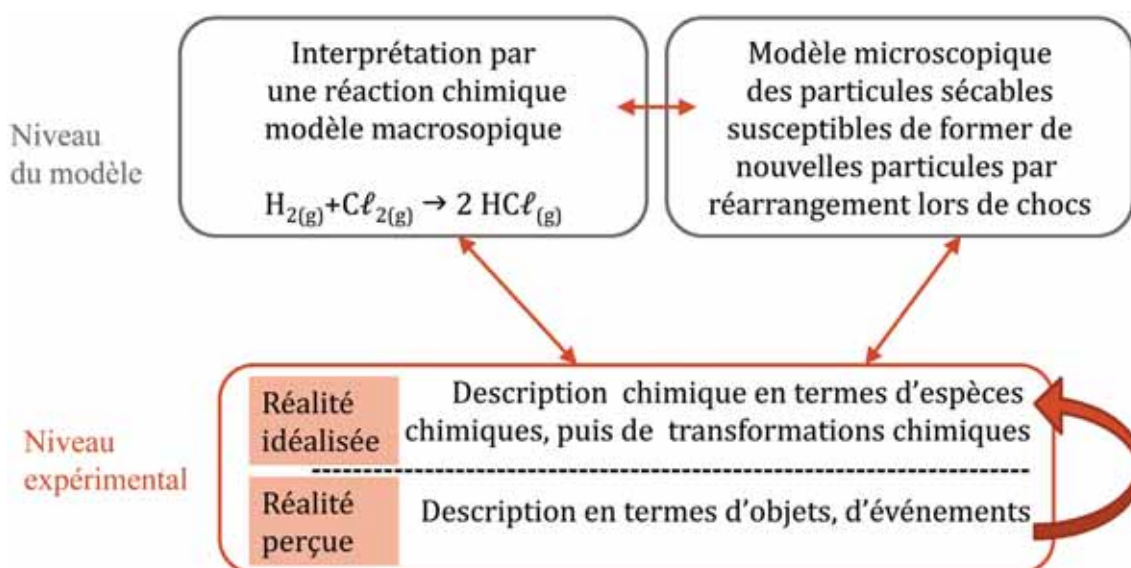


Figure 2 - Articulation des différents niveaux de savoirs : modèle macroscopique, modèle microscopique et niveau expérimental.

Tableau I - Pourcentage de réponses correctes par niveau scolaire pour chaque nom sur l'ensemble des critères (corps pur, mélange, molécule, atome) (N : nombre d'élèves interrogés).

	Collège (N = 233)	Seconde (N = 178)	Première et terminale (N = 147)	Licence 1 (N = 45)
Carbone	9 %	21 %	22 %	40 %
Eau	8 %	19 %	16 %	18 %
Dioxygène	11 %	8 %	14 %	33 %
Dioxyde de carbone	4 %	3 %	5 %	7 %
Méthane	3 %	2 %	7 %	11 %
Cyclohexane	3 %	2 %	4 %	9 %

Plusieurs questions se posent alors :

- Faut-il continuer ainsi et laisser l'interprétation microscopique de la réaction chimique s'imposer au collège alors même qu'il s'agit d'un concept macroscopique ?
- Faut-il interpréter les transformations chimiques au collège en termes de réaction chimique et écrire l'équation de réaction (ou la donner) ?
- Peut-on se contenter d'une interprétation microscopique des transformations chimiques, définies comme des changements de substance, interprétés au niveau particulaire, et ne pas introduire la réaction chimique, modèle d'une famille de transformations ?

### Le caractère dual de la chimie s'incarne aussi dans le langage

La dualité macroscopique-microscopique de la chimie s'exprime à travers les modèles dont elle est constituée, mais aussi à travers la dénomination et la désignation des concepts qui appartiennent à ces modèles. Selon le contexte, un nom tel que dioxyde de carbone peut désigner le gaz ou la molécule, tout comme la formule ; une même représentation désigne donc deux concepts différents : la substance ou la molécule.

#### Que sait-on des acquis des élèves ?

Une recherche récente a déterminé quelle(s) signification(s) les élèves assignent aux noms et aux formules chimiques (formules brutes) [9-10]. Plusieurs noms (dioxygène, eau, cyclohexane, méthane, carbone, dioxyde de carbone) et formules simples ( $O_2$ ,  $H_2O$ , C,  $CO_2$ ,  $C_2H_6O$ , Fe) leur ont été proposés et pour chacun il fallait choisir<sup>(4)</sup> parmi quatre réponses : corps pur, mélange, molécule et atome. Les résultats sont portés dans les *tableaux I et II*. Les réponses correctes sont peu nombreuses et n'augmentent pas de façon significative avec le niveau d'étude.

Par exemple, moins d'un quart des élèves de première et terminale scientifiques interrogés répond correctement pour toutes les formules ou pour tous les noms proposés. Une analyse fine montre que la vision microscopique des formules et des noms augmente avec le niveau d'étude (plus le niveau d'étude augmente, plus un critère microscopique est choisi alors qu'un critère macroscopique l'est moins). Cette difficulté à associer deux concepts (l'espèce et l'entité) à une formule brute avait déjà été repérée à l'étranger [11-12]. Par contre, qu'elle apparaisse aussi pour les noms constitue un résultat nouveau qui montre que le caractère dual du langage

Tableau II - Pourcentage de réponses correctes par niveau scolaire pour chaque formule sur l'ensemble des critères (corps pur, mélange, molécule, atome) (N : nombre d'élèves interrogés).

	Collège (N = 233)	Seconde (N = 178)	Première et terminale (N = 147)	Licence 1 (N = 45)
$C_2H_6O$	2 %	2 %	4 %	7 %
$CO_2$	5 %	3 %	6 %	4 %
$H_2O$	6 %	8 %	12 %	16 %
$O_2$	15 %	15 %	16 %	33 %
Fe	7 %	25 %	22 %	36 %
C	13 %	29 %	22 %	49 %

symbolique (nom et formule) n'est pas spontanément reconnu par les élèves en fin de cursus scientifique. Autant ces difficultés peuvent se concevoir en début d'apprentissage, au collège, autant elles étonnent au lycée. Ces résultats tendent à faire penser que l'enseignement actuel ne permet pas de mobiliser spontanément un double regard macroscopique-microscopique au vu d'une formule brute ou d'un nom, et qu'il en favorise une vision microscopique.

Certaines expressions malheureuses (molécules colorées, synthèse d'une molécule) qu'on peut trouver dans le libellé du programme de première ou de terminale scientifique vont dans le sens d'un accent (involontaire) mis sur une vision microscopique. Ces expressions peuvent peut-être correspondre à des expressions entendues, mais les écrire néglige les difficultés que les élèves éprouvent en phase d'apprentissage à distinguer ce qui relève du macroscopique et ce qui relève du microscopique [13-14]. Pour la matière colorée, il s'agit d'expliquer les propriétés de la matière (macroscopique) par sa structure microscopique, ce qu'on désigne souvent par l'expression « relation structure-propriétés ». L'enjeu de la relation structure-propriétés est de faire comprendre que les propriétés des entités du niveau moléculaire ne sont pas celles des objets du niveau macroscopique, mais qu'elles permettent l'explication de propriétés des substances par la structure des entités du niveau atomico-moléculaire ou par les interactions de celles-ci entre elles ou avec d'autres objets du niveau microscopique (par exemple les photons). Lors de la synthèse d'une substance, pour apprécier qualitativement le degré de pureté de ce que l'on obtient, l'échantillon de matière<sup>(5)</sup>, on mesure une température d'ébullition, ou une température de fusion, ou encore un indice de réfraction, qui sont toutes des grandeurs macroscopiques qui n'ont aucune signification pour une molécule.

#### Renoncer provisoirement, rectifier plus tard

Aux réflexions présentées qui se sont orientées autour de la place des modèles, du langage et de la dualité macroscopique-microscopique dans l'enseignement des bases de la chimie, il convient d'ajouter que l'apprentissage des élèves s'effectue petit à petit. Il est peut-être parfois nécessaire de renoncer provisoirement à une présentation totalement satisfaisante du savoir (réaction chimique modèle macroscopique au collège), quitte à le rectifier plus tard, mais il est souhaitable de ne pas favoriser des amalgames (confusion macroscopique-microscopique) qui risquent de retarder des clarifications ultérieures.

\* Cet article est adapté de la publication de l'auteur parue dans le 1 000<sup>e</sup> numéro du *Bup* (janvier 2018, p. 95), avec l'aimable autorisation de la Rédaction.

## Notes et références

- (1) Le terme submicroscopique serait préférable puisqu'il s'agit de l'échelle atomico-moléculaire. Ce texte se conforme à l'usage qui prévaut dans l'enseignement de la physique-chimie et qui ne correspond pas au microscopique dans les sciences de la vie, par exemple.
- (2) Les transformations chimiques évoquées sont considérées comme totales.
- (3) On peut caractériser un modèle aussi par l'usage que l'on en a. Franck Varenne cite Marvin Minsky ([8], p. 134) : « Pour un observateur B, un objet A\* est un modèle d'un objet A dans la mesure où B peut utiliser A\* pour répondre à des questions qui l'intéressent au sujet de A » ; alors il est tout à fait possible d'interpréter le modèle macroscopique A à l'aide du modèle microscopique A\*.
- (4) Il était spécifié qu'il était possible de cocher une ou plusieurs réponses pour un nom ou une formule.
- (5) Ce qui souligne bien au passage que l'idée de substance ou d'espèce chimique est abstraite : une substance (pure) n'existe pas, il n'y a pour s'en convaincre qu'à regarder les étiquettes des flacons de produits chimiques. Cela nécessite un apprentissage dédié [15].
- [1] Barlet R., L'espace épistémologique et didactique de la chimie, *L'Act. Chim.*, **1999**, 223, p. 23.
- [2] Barlet R., Plouin D., L'équation-bilan en chimie, un concept intégrateur source de difficultés persistantes, *Aster*, **1994**, 18, p. 27.
- [3] Johnson P., Children's understanding of substances - Part 1: Recognizing chemical change, *Int. J. Sci. Educ.*, **2000**, 22, p. 719.
- [4] Johnson P., Children's understanding of substances - Part 2: Explaining chemical change, *Int. J. Sci. Educ.*, **2002**, 24, p. 1037.
- [5] Solomonidou C., Stavridou H., Les transformations des substances, enjeu de l'enseignement de la réaction chimique, *Aster*, **1994**, 18, p. 75.
- [6] Morge L., Doly A.-M., L'enseignement de la notion de modèle : quels modèles pour faire comprendre la distinction entre modèle et réalité ?, *Spirale*, **2013**, 52, p. 149.
- [7] Larcher C., Chomat A., Modélisation de la matière en cycle central du collège : construction de modèles par la production et la discussion de dessins, en référence à des observations communes, *Le Bup*, **2000**, 94(826), p. 1341.

- [8] Varenne F., *Théorie, réalité, modèle*, Éditions Matériologiques, Paris, **2013**.
- [9] Canac S., Kermen I., Exploring the mastery of French students in using basic notions of the language of chemistry, *Chem. Educ. Res. Pract.*, May **2016**, p. 452.
- [10] Canac S., Kermen I., Les difficultés des élèves face au langage du chimiste, Actes des 9<sup>e</sup> Rencontres de l'Ardist (Lens, 30 mars-1<sup>er</sup> avril 2016), **2016**, p.1 (<https://ardist2016lens.sciencesconf.org/81456/document>).
- [11] Mzoughi-Khadhraoui I., Dumon A., L'appropriation par des élèves tunisiens débutants du langage permettant de représenter la réaction chimique, *Recherches en didactique des sciences et des technologies*, **2012**, 6, p. 89.
- [12] Taskin V., Bernholt S., Students' understanding of chemical formulae: a review of empirical research, *Int. J. Sci. Educ.*, **2014**, 36, p. 157.
- [13] Ben-Zvi R., Eylon B.-S., Silberstein J., Is an atom of copper malleable?, *J. Chem. Educ.*, **1986**, 63, p. 64.
- [14] Harrison A.G., Treagust D.F., The particulate nature of matter: challenges in understanding the submicroscopic world, in *Chemical Education: Towards Research-Based Practice*, J.K. Gilbert, O. de Jong, R. Justi, D.F. Treagust, J.H. Van Driel (eds), Kluwer Academic Publishers, **2002**, p. 189-212.
- [15] Le Maréchal J.-F., Barbe E., Roux M., Jean-Marie O., Roue B., Vincent D., Difficultés des élèves sur l'utilisation des ions dans le cadre des nouveaux programmes, *Le Bup*, **2004**, 98(867), p. 1399.

### Isabelle KERMEN,

maîtresse de conférences en sciences de l'éducation à l'Université d'Artois, où elle enseigne la chimie, et chercheuse au sein du Laboratoire de Didactique André Revuz (LDAR).

Elle est l'auteure de *Enseigner l'évolution des systèmes chimiques au lycée - Savoirs et modèles, raisonnements d'élèves, pratiques enseignantes*, paru en juin 2018 aux éditions des Presses universitaires de Rennes.

\* [isabelle.kermen@univ-artois.fr](mailto:isabelle.kermen@univ-artois.fr)



## 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 → 2014
- ◆ Pour les abonnés : 2015 → 2019



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)

## TIPE : synthèses de dérivés du stilbène par réaction de Wittig en milieu aqueux

**Résumé** Cet article présente des protocoles expérimentaux permettant d'illustrer la réaction de Wittig en milieu aqueux avec des réactifs peu volatils utilisables dans le cadre d'un lycée. Les synthèses nécessitent la préparation préalable d'un sel de phosphonium, qui réagit ensuite par réaction de Wittig avec des dérivés du benzaldéhyde en présence de soude. Après traitement et purification, les produits obtenus sont principalement caractérisés par spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$ , qui révèle que tous les alcènes isolés sont de configuration Z. Ces protocoles ont été mis au point avec des élèves de CPGE dans le cadre de leur TIPE (travail d'initiative personnelle encadré) et peuvent être largement utilisés dans des séances de travaux pratiques en 2<sup>e</sup> année de CPGE, en BTS, IUT ou pour des étudiants de niveau L2-L3 à l'université.

**Mots-clés** Enseignement, TIPE, synthèse organique, chimie en milieu aqueux, Wittig, alcènes Z.

**Abstract** **Synthesis of substituted stilbenes by aqueous Wittig reactions: experimental protocols resulting from student self-managed works followed by a teacher**

This paper describes experimental protocols using aqueous Wittig reactions. The synthesis of a phosphonium salt, followed by reaction with substituted benzaldehydes in the presence of sodium hydroxide, gave several Z-alkenes characterized by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. These experimental protocols are the result of self-managed works followed by a teacher (« travail d'initiative personnelle encadré », TIPE) and achieved by students during a second year of « classe préparatoire » (similar to second year Licence). This article could be widely used in other experimental works.

**Keywords** Teaching, TIPE, organic synthesis, aqueous solution chemistry, Wittig, Z-alkenes.

### Objectifs d'un TIPE

Les travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE) concernent les étudiants des classes préparatoires aux grandes écoles scientifiques (CPGE). Ces étudiants doivent aborder une problématique concrète en lien avec un thème qui change chaque année, ce qui les amène très souvent à prendre contact avec des laboratoires de recherche ou des sites industriels, à collecter des informations disponibles dans la littérature, à réaliser des expériences, des modélisations, etc.

Cet article montre un exemple de résultat obtenu à l'issue d'un TIPE et permet de compléter quelques précédentes publications sur ce type de démarche scientifique [1-2].

Afin d'illustrer le thème « milieux » valable pour l'année 2017-2018, trois élèves de 2<sup>e</sup> année de la classe préparatoire PC du lycée Corneille de Rouen ont choisi de mettre au point au lycée des protocoles expérimentaux pour réaliser des synthèses organiques utilisant la réaction de Wittig en milieu aqueux, afin d'éviter l'utilisation de solvants organiques toxiques et polluants. Au « tétraconcours » qui regroupe les principales écoles d'ingénieurs, le TIPE est ensuite évalué sous forme d'une présentation orale de 15 minutes, suivie d'un entretien de 15 minutes avec le jury [3].

### La réaction de Wittig en milieu aqueux dans un laboratoire de lycée

Enseignée au niveau licence ou équivalent, la réaction de Wittig est très utilisée en synthèse organique pour former des alcènes à partir d'aldéhydes ou de cétones [4]. Elle contribue à la construction de la chaîne carbonée dans de nombreuses synthèses totales de molécules complexes comme le rétinol (vitamine A<sub>1</sub>) [5], des phéromones (bombykol, disparlure,

frontaline) ou des antibiotiques (vermiculine, calichéamicine, épéthilone A) [6-7].

La réaction de Wittig nécessite souvent l'utilisation de réactifs toxiques, difficiles à manipuler dans le cadre d'un lycée, ainsi que de solvants organiques qui ne répondent pas aux principes d'une chimie durable. Certaines publications montrent des exemples de réaction de Wittig en milieu aqueux, mais utilisent des réactifs toxiques et volatils comme le méthanal, voire lacrymogènes comme le bromoéthanoate d'éthyle [4, 8]. Ces réactifs doivent alors être manipulés avec précaution sous des hottes bien ventilées, matériel pas forcément disponible en quantité suffisante dans un lycée.

Les synthèses mises au point dans le cadre de ce TIPE (figure 1) utilisent des réactifs organiques solides ou liquides peu

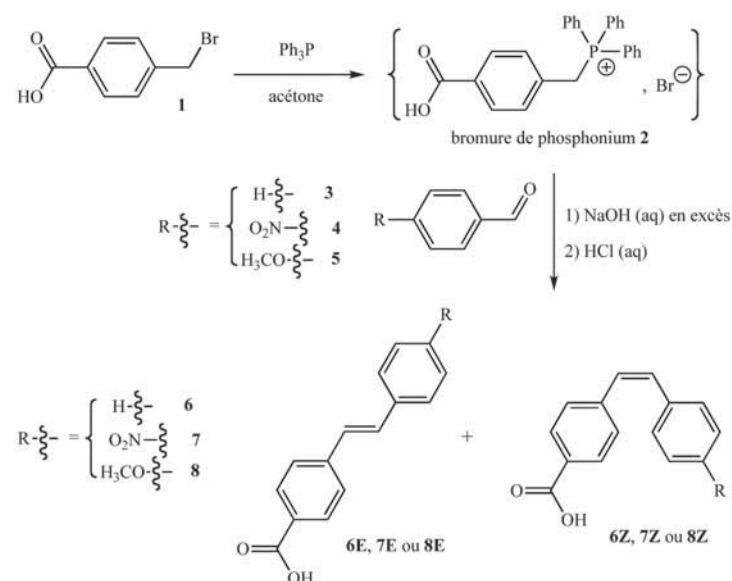


Figure 1 - Séquences réactionnelles envisagées.



Figure 2 - Bromure de phosphonium **2** brut obtenu (poudre incolore) et mesure de son point de fusion.

volatils et moins nocifs, qui permettent de s'affranchir des contraintes liées à la toxicité dans un laboratoire de lycée.

### Synthèse du bromure de phosphonium **2**

Les synthèses de Wittig étudiées nécessitent la préparation *ex situ* du bromure de phosphonium **2** à partir de l'acide 4-bromométhylbenzoïque **1** commercial, selon un protocole adapté de la littérature [8].

Un mélange d'acide 4-bromométhylbenzoïque **1** commercial (3,2 g, 15 mmol) et de triphénylphosphine (3,9 g, 15 mmol) dissous dans 45 mL d'acétone est chauffé à reflux et sous agitation pendant 40 min. Après refroidissement, le solide ionique **2** est filtré sous vide et lavé avec deux fois 15 mL d'éther pour obtenir 6,3 g (88 %) de poudre incolore (figure 2). Les étudiants ont enregistré le spectre de RMN  $^1\text{H}$  du sel **2** dissous dans le DMSO deutérié ( $\text{D}_3\text{C}$ ) $_2\text{SO}$  à 300 MHz et ont obtenu les signaux suivants: 13,1 ppm (s large, 1H); 7,0-8,0 ppm (m, 19H, ArH); 5,27 ppm (d, 2H,  $^2J_{\text{PH}} = 16,4$  Hz,  $-\text{CH}_2-\text{P}^+$ ).

La température de fusion élevée du solide ionique **2**, mesurée avec un appareil à capillaires (figure 2), est comprise entre 299,5 et 301 °C.

### Synthèse des alcènes **6**, **7** et **8** par réaction de Wittig en milieu aqueux

Les protocoles expérimentaux mis au point et améliorés par les étudiants utilisent le benzaldéhyde **3**, le 4-nitrobenzaldéhyde **4** ou le 4-méthoxybenzaldéhyde **5** (anisaldéhyde), introduits en présence d'un léger excès de sel de phosphonium **2** (1,05 à 1,2 éq.) de manière à suivre plus facilement la réaction par CCM (chromatographie sur couche mince) par disparition de l'aldéhyde, espèce qui migre le plus vite dans des mélanges acétate d'éthyle/cyclohexane de proportions comprises entre 20 et 50 % d'acétate d'éthyle (V/V) (figure 3).



Figure 3 - Suivis par CCM de la synthèse des composés **7** (à gauche) et **8** (à droite) par réaction de Wittig à reflux de l'eau. À gauche : l'éluant est un mélange acétate d'éthyle/cyclohexane 40/60, le 4-nitrobenzaldéhyde commercial sert de référence (dépôt à gauche de la plaque) et les dépôts suivants correspondent au milieu réactionnel après 10, 20 puis 30 min de reflux. À droite : l'éluant est un mélange acétate d'éthyle/cyclohexane 30/70, le 4-méthoxybenzaldéhyde commercial sert de référence (à gauche de la plaque) et les dépôts suivants correspondent au milieu réactionnel après 15, 33 puis 60 min de reflux.

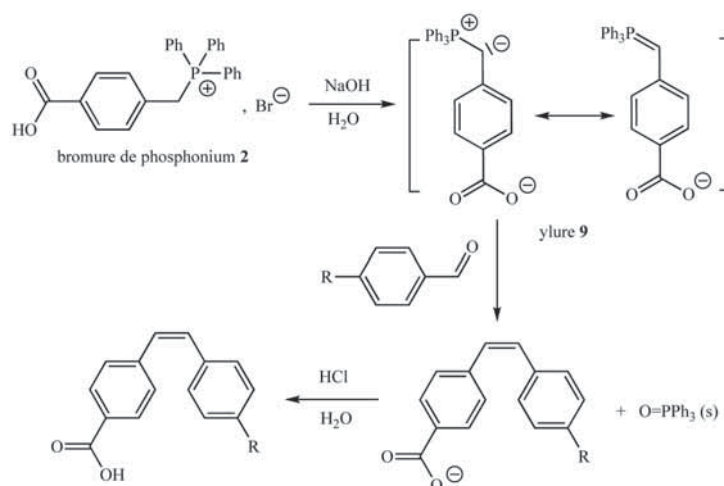


Figure 4 - Schéma réactionnel des réactions de Wittig étudiées.

L'addition progressive d'un large excès de soude (plus de 8 éq.) permet de déprotoner à la fois la fonction acide carboxylique et le proton en  $\alpha$  du phosphore du sel de phosphonium **2** pour conduire *in situ* à l'ylure de phosphore **9**, lequel réagit ensuite avec l'aldéhyde présent par réaction de Wittig pour conduire au sel sodique de l'alcène souhaité accompagné d'oxyde de triphénylphosphine (figure 4).

La séparation des produits du milieu réactionnel est obtenue par simple filtration sous vide, puisque le sel sodique de l'alcène obtenu, soluble dans le milieu réactionnel basique, se retrouve dans le filtrat alors que l'oxyde de triphénylphosphine est très peu soluble en phase aqueuse (figure 5). L'acidification du filtrat conduit à la précipitation de l'acide carboxylique final souhaité (figure 6), qui est enfin purifié par recristallisation dans l'éthanol, ou dans un mélange eau/éthanol, ou encore dans un mélange acétate d'éthyle/cyclohexane.

### Caractérisation des alcènes **6**, **7** et **8** obtenus

Les produits recristallisés obtenus sont essentiellement identifiés par spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$  (les spectres obtenus

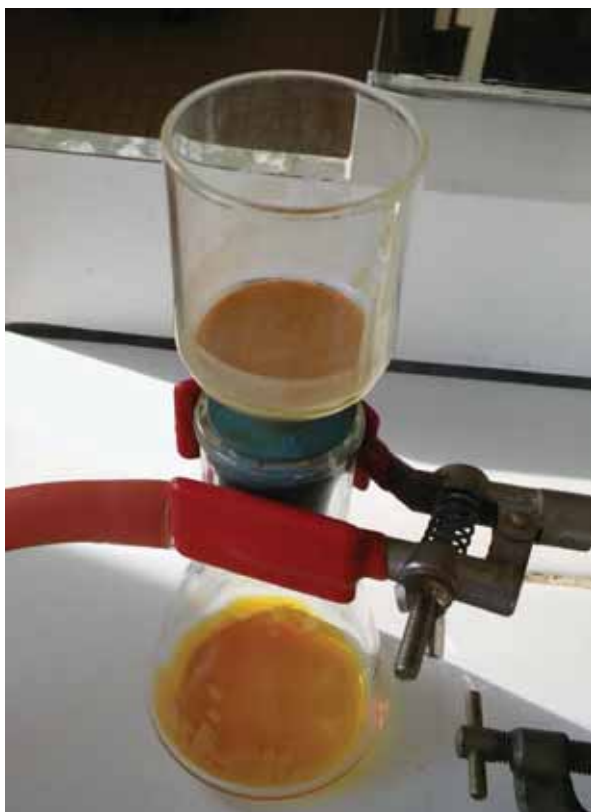


Figure 5 - Filtration de l'oxyde de triphénylphosphine formé lors de la synthèse de **7Z**.

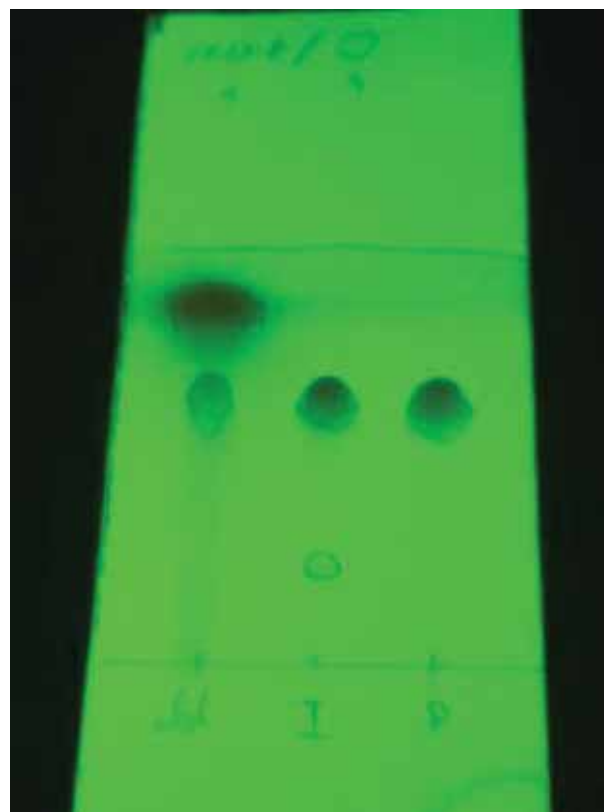


Figure 7 - CCM sur silice du composé **6Z** brut (au milieu) et du composé **6Z** recristallisé (à droite). L'éluant est un mélange acétate d'éthyle/cyclohexane 50/50. Le benzaldéhyde sert de référence (dépôt à gauche).



Figure 6 - Précipitation de l'acide carboxylique **8Z** par acidification du filtrat.

sont disponibles en *annexe*\*). L'analyse de la constante de couplage entre les protons éthyléniques ( $^3J_{cis} \approx 12$  Hz) indique que la fonction alcène est de configuration *Z* pour les trois dérivés **6**, **7** et **8** isolés et purifiés. Les spectres montrent que les produits **6Z**, **7Z** et **8Z** ainsi caractérisés sont relativement purs. Aucune trace significative d'autre composé n'est visible sur les spectres des produits **6Z** et **8Z**, en particulier aucune des diastéréoisomères **6E** et **8E**, dont les protons présentent *a priori* des déplacements chimiques différents et des constantes de couplage entre protons éthyléniques  $^3J_{trans}$  plus élevées, de l'ordre de 16 Hz [9]. En revanche, il reste quelques traces d'impuretés pour le composé **7Z** malgré plusieurs tentatives de purification dans différents solvants de recristallisation.

### Choix des paramètres expérimentaux par les étudiants

Les étudiants ont remarqué que le benzaldéhyde **3** et l'anisalaldéhyde **5** s'oxydent lentement au contact de l'air en acide benzoïque et acide 4-méthoxybenzoïque, mis en évidence sur les plaques de CCM par la présence d'une deuxième tache de rapport frontal plus faible que l'aldéhyde (*figures 3 et 7*). L'acide benzoïque et l'acide 4-méthoxybenzoïque formés ne sont pas gênants lors de la réaction de Wittig puisqu'ils sont notamment éliminés dans le solvant de recristallisation lors de la purification des alcènes **6Z** et **8Z**. Il peut être néanmoins souhaitable d'utiliser du benzaldéhyde ou de l'anisalaldéhyde neufs pour obtenir des rendements satisfaisants et pour suivre plus facilement la réaction par CCM (l'acide benzoïque et l'acide 4-méthoxybenzoïque possèdent des rapports frontaux proches des produits de réaction correspondants **6Z** et **8Z**). Il est également possible d'éliminer les traces d'acide benzoïque ou d'acide 4-méthoxybenzoïque par dilution dans l'éther, suivie de plusieurs lavages à la soude, lavage à l'eau distillée, séchage de la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre et enfin évaporation de l'éther sous vide. Les étudiants ont cherché à déterminer la température et la durée de réaction optimales pour la réaction de Wittig. Ils ont utilisé le montage de la *figure 8* pour contrôler la température du milieu réactionnel et pouvoir en prélever facilement quelques gouttes pour le suivi de la réaction par CCM. Les réactions étudiées se sont révélées toutes relativement lentes à température ambiante (entre 20 et 25 °C) malgré une agitation vigoureuse du milieu réactionnel, *a priori* hétérogène en raison de la faible solubilité des aldéhydes **3**, **4** et **5** en solution aqueuse. La présence d'aldéhyde dans le milieu réactionnel est encore observée par CCM même après plusieurs heures





Figure 8 - Montage réactionnel utilisé par les étudiants.

de réaction à température ambiante. Les étudiants ont alors choisi de chauffer le milieu réactionnel à reflux sous agitation vigoureuse pour accélérer les réactions (température proche de 100 °C). La disparition totale de l'aldéhyde est observée au bout de 20 à 25 minutes dans le cas du benzaldéhyde **3**, dix minutes dans le cas du 4-nitrobenzaldéhyde **4**, alors qu'elle est achevée après deux heures de reflux pour le 4-méthoxybenzaldéhyde **5** (figure 3).

Les étudiants ont également dû choisir un solvant de recristallisation lors de l'étape de purification. L'éthanol à 95 % s'est révélé être un bon choix dans le cas du composé **6Z**, puisque les impuretés visibles par CCM pour le produit brut ont disparu pour le produit recristallisé (figure 7). Dans le cas des composés **7Z** et **8Z**, il a fallu utiliser un mélange éthanol/eau ou acétate d'éthyle/cyclohexane dont les proportions et les quantités ont été choisies pour permettre une bonne purification (contrôlée par CCM) tout en assurant un rendement correct de recristallisation. La spectroscopie de RMN <sup>1</sup>H confirme ensuite la relative pureté des composés **6Z** et **8Z** obtenus. En revanche, elle révèle que le composé **7Z** contient encore quelques traces d'impuretés (non détectées par CCM), difficiles à éliminer malgré plusieurs tentatives de purification par recristallisation.

Les températures de fusion des composés **6Z** et **8Z** obtenus sont nettement inférieures à celles de leurs diastéréoisomères correspondants **6E** et **8E**. En effet, la température de fusion du composé **6Z** recristallisé a été mesurée à 157 °C alors que celle du composé **6E** commercial est de 248-253 °C [10], et la température de fusion du composé **8Z** recristallisé a été mesurée à 130 °C alors que celle du composé **8E** est de 270 °C [9]. Ces constatations expérimentales semblent cohérentes avec la grande différence de température de fusion entre les deux diastéréoisomères du stilbène, - 5 °C pour le *cis*-stilbène et 125 °C pour le *trans*-stilbène [11].

### Partie expérimentale : synthèse des dérivés du stilbène **6Z**, **7Z** et **8Z**

Les spectres de RMN <sup>1</sup>H des composés **6Z**, **7Z** et **8Z** obtenus sont disponibles en *annexe\**.

#### Synthèse du (Z)-4-carboxystilbène **6Z**

Le benzaldéhyde (0,42 g, 3,96 mmol), le sel de phosphonium **2** (2,0 g, 4,19 mmol) et 10 mL d'eau distillée sont introduits dans un ballon tricol. Une solution d'hydroxyde de sodium (1,4 g, 35 mmol) dissous dans 10 mL d'eau est alors additionnée goutte à goutte à température ambiante et sous agitation. Le milieu réactionnel est agité vigoureusement et chauffé à reflux pendant 20 min. Après refroidissement, le précipité d'oxyde de triphénylphosphine est filtré sous vide et lavé à l'eau. Le filtrat obtenu est alors acidifié lentement à froid avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentrée jusqu'à un pH inférieur à 1. Le précipité obtenu est filtré sous vide, lavé à l'eau distillée froide et essoré pour conduire à 0,85 g de poudre jaunâtre ( $T_{fus}$  brut = 145 °C). La purification par recristallisation dans l'éthanol conduit finalement à **6Z** (0,70 g, 3,1 mmol, rdt = 79 %) sous forme de cristaux incolores ( $T_{fus}$  = 157 °C).

Rf sur silice (acétate d'éthyle/cyclohexane 1/1 V/V) = 0,60 ; Rf sur silice (acétate d'éthyle/cyclohexane 30/70 V/V) = 0,20 ; RMN <sup>1</sup>H  $\delta$  (ppm) dans CDCl<sub>3</sub> à 300 MHz : 6,65 (1H, doublet AB, J = 12,1 Hz, =CH), 6,77 (1H, doublet AB, J = 12,1 Hz, =CH), 7,2-7,3 (5H, m, ArH), 7,36 et 7,99 (2 x 2H, 2 doublets AA'XX', J = 8,1 Hz, ArH), 12 (1H, s large très peu visible, RCOOH) ; RMN <sup>1</sup>H  $\delta$  (ppm) dans DMSO-d<sub>6</sub> à 300 MHz : 6,69 (1H, doublet AB, J = 12,3 Hz, =CH), 6,76 (1H, doublet AB, J = 12,3 Hz, =CH), 7,19-7,34 (7H, m, ArH), 7,80 (2H, doublet, J = 8,3 Hz, ArH), 12,91 (1H, s large, RCOOH).

#### Synthèse du (Z)-4-carboxy-4'-nitrostilbène **7Z**

Le 4-nitrobenzaldéhyde (0,70 g, 4,6 mmol), le sel de phosphonium **2** (2,63 g, 5,5 mmol) et 10 mL d'eau distillée sont introduits dans un ballon tricol. Une solution d'hydroxyde de sodium (1,6 g, 40 mmol) dissous dans 10 mL d'eau est alors additionnée goutte à goutte à température ambiante et sous agitation. Le milieu réactionnel est agité vigoureusement et chauffé à reflux pendant 15 min. Le traitement du milieu réactionnel pour isoler le produit **7Z** brut est identique à celui du composé **6Z** brut. On obtient 1,15 g de poudre orange ( $T_{fus}$  brut = 150 °C). La purification par recristallisation dans un mélange acétate d'éthyle/cyclohexane 1/1 V/V (ou eau/éthanol 1/1 V/V) conduit finalement à **7Z** (0,35 g, 1,3 mmol, rdt = 28 %) sous forme de cristaux orangés ( $T_{fus}$  = 303-306 °C). Rf sur silice (acétate d'éthyle/cyclohexane 40/60 V/V) = 0,10 ; Rf sur silice (acétate d'éthyle/cyclohexane 1/1 V/V) = 0,20 ; RMN <sup>1</sup>H  $\delta$  (ppm) dans CDCl<sub>3</sub> à 300 MHz : 6,79 (1H, AB, J = 12,0 Hz, =CH), 6,89 (1H, AB, J = 12,0 Hz, =CH), 7,34 et 8,04 (2 x 2H, AA'XX', J = 7,8 Hz, ArH), 7,39 et 8,14 (2 x 2H, AA'XX', J = 7,6 Hz, ArH) ; RMN <sup>1</sup>H  $\delta$  (ppm) dans DMSO-d<sub>6</sub>

à 400 MHz : 6,86 (1H, AB, J = 12,4 Hz, =CH), 6,94 (1H, AB, J = 12,4 Hz, =CH), 7,32 et 7,85 (2 x 2H, AA'XX', J = 8,0 Hz, ArH), 7,45 et 8,13 (2 x 2H, AA'XX', J = 8,6 Hz, ArH), 12,99 (1H, s large, RCOOH).

### Synthèse du (Z)-4-carboxy-4'-méthoxystilbène **8Z**

Le 4-méthoxybenzaldéhyde (0,64 g, 4,7 mmol), le sel de phosphonium **2** (2,48 g, 5,2 mmol) et 10 mL d'eau distillée sont introduits dans un ballon tricol. Une solution d'hydroxyde de sodium (1,7 g, 43 mmol) dissous dans 10 mL d'eau est alors additionnée goutte à goutte à température ambiante et sous agitation. Le milieu réactionnel est agité vigoureusement et chauffé à reflux pendant 2 h. Le traitement du milieu réactionnel pour isoler le produit **8Z** brut est identique à celui du composé **6Z** brut. On obtient 1,51 g de poudre jaunâtre ( $T_{fus}$  brut = 90 °C). La purification par recristallisation dans un mélange eau/éthanol 1/2 conduit finalement à **8Z** (0,60 g, 2,37 mmol, rdt = 49 %) sous forme de cristaux incolores ( $T_{fus}$  = 130 °C).

Rf sur silice (acétate d'éthyle/cyclohexane 1/1) = 0,55 ; Rf sur silice (acétate d'éthyle/cyclohexane 40/60) = 0,15 ; RMN  $^1H$   $\delta$  (ppm) dans  $CDCl_3$  à 300 MHz : 3,82 (3H, s,  $OCH_3$ ), 6,55 (1H, AB, J = 11,9 Hz, =CH), 6,68 (1H, AB, J = 11,9 Hz, =CH), 6,79 et 7,19 (2 x 2H, AA'XX', J = 7,9 Hz, ArH), 7,39 et 8,00 (2 x 2H, AA'XX', J = 7,8 Hz, ArH), 12 (1H, s large très peu visible, RCOOH).

### Apprentissage de la démarche scientifique

Les protocoles expérimentaux mis au point avec les élèves de CPGE dans le cadre de leur TIPE utilisent de nombreuses techniques classiques de synthèse et de traitement de milieu réactionnel. Ce travail a mobilisé de nombreuses compétences liées à la démarche scientifique. Pour atteindre leur objectif, les étudiants ont par exemple mis à profit l'influence du pH sur la solubilité en phase aqueuse lors de l'isolement de l'alcène brut, exploité la technique de chromatographie sur couche mince pour le suivi de réaction et le contrôle de pureté, puis analysé les résultats expérimentaux afin d'améliorer les conditions expérimentales de synthèse, de suivi de réaction et de purification.

Les protocoles décrits dans cet article peuvent être largement utilisés dans des séances de travaux pratiques de deuxième année de classe préparatoire, pour illustrer la réaction de Wittig avec le matériel disponible dans le cadre d'un lycée. Ils peuvent également être proposés en BTS, IUT ou dans le cadre universitaire pour la formation d'étudiants de niveau L2-L3.

Les auteurs remercient Antoine Joosten, Muriel Sebban, l'UMR 6014 COBRA et ses partenaires (CNRS, Normandie Université, INSA de Rouen) pour avoir permis l'enregistrement des spectres de RMN  $^1H$  sur des spectromètres Brücker de 300 MHz et 400 MHz de l'IRCOF (Institut de Recherche en Chimie Organique Fine) à Mont-Saint-Aignan.

\* Annexes disponibles en téléchargement libre sur [www.lactulitechimique.org](http://www.lactulitechimique.org) (page liée à cet article).

[1] Fajerweg K., Lalande J., Zhu S., Les nanoparticules d'or : un sujet pour les travaux pratiques d'initiative personnelle encadrés (TIPE), *L'Act. Chim.*, **2009**, 335, p. 39.

[2] Heinrich L., Heinrich A., Détermination expérimentale de l'épaisseur d'une couche de zinc d'un acier zingué : un protocole mis au point dans le cadre d'un travail d'initiative personnelle encadré (TIPE), *L'Act. Chim.*, **2011**, 351, p. 42, et *Le Bup*, **2011**, 931, p. 195.

[3] [www.scei-concours.fr/tipe.php](http://www.scei-concours.fr/tipe.php)

[4] Kelly M.J.B., Falloot L.B., Gustafson J.L., Bergdahl B.M., Water mediated Wittig reactions of aldehydes in the teaching laboratory: using sodium bicarbonate for the in situ formation of stabilized ylides, *J. Chem. Educ.*, **2016**, 93, p. 1631 et réf. citées.

[5] Parker G.L., Smith L.K., Baxendale I.R., Development of the industrial synthesis of vitamin A, *Tetrahedron*, **2016**, 72, p. 1645.

[6] Buri K.F., Cardone R.A., Chen W.Y., Rosen P., Preparation of macrolides via the Wittig reaction: a total synthesis of (-)-vermiculine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, p. 7069.

[7] Voir par exemple : Nicolaou K.C., Vourmoulis D., Winssinger N., Baran P.S., Der Stand der Totalsynthese zu Beginn des 21. Jahrhunderts, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, p. 46.

[8] Broos R., Tavernier D., Anteunis M., p-carboxystyrene: a Wittig procedure in aqueous medium, *J. Chem. Educ.*, **1978**, 55, p. 813.

[9] Voir par exemple : Osterod F. *et al.*, Luminescent supramolecular assemblies based on hydrogen-bonded complexes of stilbenecarboxylic acids and dithieno[3,2-b:2',3'-d] thiophene-2-carboxylic acids with a tris(imidazoline) base, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, p. 1625 et informations supplémentaires liées à l'article, disponibles sur [www.rsc.org/suppdata/jm/b0/b0094060](http://www.rsc.org/suppdata/jm/b0/b0094060)

[10] Voir par exemple : 4-stilbenecarboxylic acid ou 4-(2-phenylethenyl)benzoic acid ou 4-styrylbenzoic acid (n° CAS : 7329-77-3) commercialisé chez Sigma-Aldrich.

[11] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95<sup>th</sup> Edition, W.M. Haynes (ed.), **2014**, p. 3-488.

**Laurent HEINRICH\***, professeur de classes préparatoires, **Mohammed BENASKAR**, technicien, **Romain LIGNON**, **Mathilde RAYEUR** et **Alexis ROULON** anciens élèves de la classe de PC, au lycée Corneille de Rouen.

\*Lycée Pierre Corneille, 4 rue du Maulévrier, F-76044 Rouen.  
Courriel : [heinrich.laurent@wanadoo.fr](mailto:heinrich.laurent@wanadoo.fr)

45 **Sc** Culture **iencesChimie**  
21

ENS

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>

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

## La naissance des concepts de la cinétique chimique au XIX<sup>e</sup> siècle

**Résumé** L'enseignement de l'évolution temporelle des systèmes chimiques au lycée passe par la formulation des lois de vitesse faisant intervenir la concentration des réactifs, l'influence de la température, l'interprétation des phénomènes cinétiques à l'échelle moléculaire en considérant les collisions efficaces entre molécules, et les phénomènes catalytiques. Cet article montre comment ces différentes notions ont évolué au cours du XIX<sup>e</sup> siècle.

**Mots-clés** Histoire, cinétique, catalyse, activation.

**Abstract** **The birth of the concepts of chemical kinetics in the 19<sup>th</sup> century**

The study of the temporal evolution of the chemical systems in high school goes through the formulations of speed laws involving the concentration of reactants and temperature, the interpretation of kinetic phenomena to the molecular scale by considering the effective collisions between molecules, the catalytic phenomena. This paper shows how these different concepts have evolved during the 19<sup>th</sup> century.

**Keywords** History, kinetic, catalysis, activation.

### Le temps des transformations : émergence de l'aspect cinétique

Dans une époque ancienne, un changement rapide signifiait un changement facile ; ces observations étaient liées aux changements physiques et aux transformations des substances inorganiques [1]. Pour Otto Theodor Benfey, c'est vers le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle que les chimistes se sont préoccupés du temps dans les phénomènes chimiques. En 1833, un physicien de la Faculté des sciences de Paris, Jean-Baptiste Biot (1774-1862), et un chimiste de l'École de pharmacie de Strasbourg ayant été formé à Paris, Jean-François Persoz (1805-1868), ont montré que l'on peut suivre la transformation du sucre en ses produits d'hydrolyse sans toucher aux corps mis en jeu, tout simplement en observant la rotation du plan de polarisation dans une solution additionnée d'acide. Le développement de la cinétique chimique débute en 1850 avec les travaux de Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812-1864) concernant le suivi par polarimétrie de l'hydrolyse du sucre de canne par les acides, qui propose une première loi quantitative empirique d'une vitesse de réaction [3]. Les champs empiriques étudiés sont alors les transformations de la chimie organique, principalement l'estérification, et les quelques transformations de la chimie inorganique permettant une mesure aisée de l'évolution des concentrations en fonction du temps. Cependant, d'après Wilhelm Ostwald, le rôle du temps avait déjà été lié à celui de l'affinité par Karl Friedrich Wenzel (1740-1793) en 1777 ([4], p.252-254). Celui-ci avait constaté que les acides réagissent avec des métaux plus énergiquement s'ils sont plus concentrés, ce qui se traduit aujourd'hui par une vitesse de réaction proportionnelle à leur concentration.

Le caractère lent des réactions de synthèse et des réactions entre substances organiques rend possible l'étude du rôle du temps et par conséquent l'étude de la vitesse d'une réaction. Par ailleurs, le caractère limité des réactions permet la détermination des quantités de substances présentes en fin de réaction. Ce sont les travaux en 1862-63 de Marcelin Berthelot (1827-1907), alors professeur de chimie à l'École supérieure de pharmacie, et Léon Péan de Saint-Gilles (1832-1862) qui attirent l'attention des chimistes sur la vitesse de la réaction. Ces travaux portent non seulement sur la vitesse de la

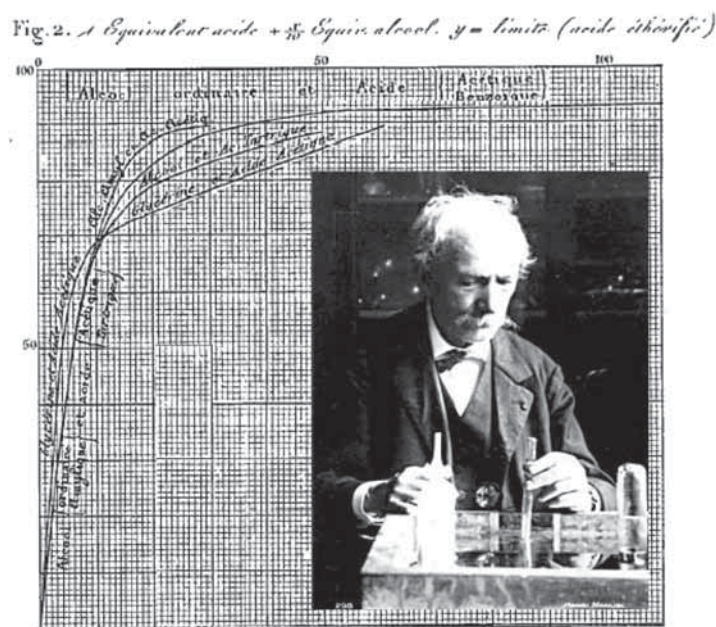


Figure 1 - Marcelin Berthelot et la mise en évidence de la limite d'estérification (extrait de [16]).

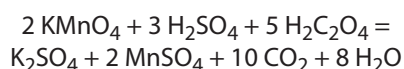
réaction mais également sur la limite de la réaction ; ainsi le problème de la vitesse de la réaction se trouve lié à celui de l'équilibre chimique. Ils étudient la réaction d'« éthérification » (aujourd'hui estérification) entre un alcool et un acide organique qui donne un ester et de l'eau. Cette réaction est très lente et s'arrête avant que la totalité des réactifs employés soit combinée en produits. Ils mettent en évidence une limite bien déterminée à la réaction (figure 1).

Par exemple, pour la réaction entre l'acide acétique et « l'alcool ordinaire », cette limite où le milieu réactionnel est constitué par la coexistence des quatre corps – alcool, acide (substances initiales), ester et eau (produits de la réaction) – est estimée à un rendement de 66,5 %. Dans les mêmes conditions expérimentales, la réaction inverse se produit aussi : il y a antagonisme, compétition entre deux réactions, ce qui conduit à l'état stationnaire. Pour Berthelot, la limite atteinte est un état d'équilibre, un état de stabilité où les proportions des quatre corps présents sont définies et où on n'observe plus de changement. La limite est indépendante de la température et de la pression, mais peut être atteinte

après un temps plus ou moins long selon la température. La limite est influencée par les quantités initiales de l'acide et de l'alcool et on peut obtenir un meilleur rendement par excès de l'une ou de l'autre substance initiale. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont montré que la réaction d'« éthérification », réaction limitée, peut être rendue totale lorsque l'eau est éliminée du milieu réactionnel. Une loi, énoncée sous forme mathématique, lie la vitesse de la réaction aux quantités de substances présentes :  $dy = K(1 - y/l)^2 dx$  (Berthelot, 1862).

## Les lois de la cinétique

En 1865, un chimiste et un mathématicien anglais de l'Université d'Oxford, Augustus Harcourt (1834-1919) et William Esson (1839-1916), s'intéressent également à l'évolution des systèmes chimiques. Pour des raisons de commodités de réalisation expérimentale et de mesure, ils étudient la réaction entre le permanganate de potassium et l'acide oxalique en milieu acide sulfurique. Ils émettent l'idée que l'équation de la réaction :



ne représente que le « résultat net » de la transformation (aujourd'hui : l'équation de réaction). En fait, le déroulement de la réaction est plus complexe et se produit en plusieurs étapes (de plus, la réaction est autocatalysée). Ils en déduisent que la vitesse d'une réaction chimique est déterminée par le mécanisme suivant lequel la réaction a lieu.

Dans un mémoire de 1867 [5], deux Norvégiens de l'Université d'Oslo, Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) et Peter Waage (1833-1900) envisagent une approche de la loi d'action de masse qu'ils nomment dynamique. Ils y expriment une loi de variation de la vitesse d'une réaction en solution du type  $\alpha A + \beta B + \gamma C = \delta D + \epsilon E$  qui s'écrit, en notation actuelle, pour la réaction directe :  $v = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$ , où  $k$  est un facteur empirique dépendant de la température et de la proportion de molécules susceptible de donner lieu à une réaction ; les exposants sont explicitement identifiés ici aux nombres stœchiométriques de l'équation de réaction.

Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), de l'Université d'Amsterdam, utilise aussi en 1877 une approche cinétique pour établir les lois de l'équilibre. Il en donne la description suivante en 1896 dans les *Leçons de chimie physique* [6] : « Dans la méthode cinétique, l'équilibre est considéré comme la conséquence de deux réactions inverses s'effectuant avec la même vitesse. Cette vitesse est mesurée par la quantité qui est transformée pendant l'unité de temps dans l'unité de volume (m.cube) ; elle est proportionnelle à la quantité du corps transformable (en moléc.-kgr.) contenue dans l'unité de volume, pourvu que la transformation soit intérieure à la molécule (transformation unimoléculaire). Si des actions réciproques sont nécessaires pour l'accomplissement de la réaction, la vitesse de transformation dans des conditions données (de température, etc.), est proportionnelle au nombre de collisions ou de chocs des molécules nécessaires pour la réaction. Pour une dilution suffisante, ce nombre est proportionnel aux deux concentrations, et dans le cas de l'éthérification, la vitesse de formation de l'éther  $dC_e/dt$  est déterminée par l'équation :  $dC_e/dt = k_1 C_a C_s$ , dans laquelle  $k_1$  est une constante qui représente la quantité d'éther qui se formerait dans l'unité de volume, pendant l'unité de temps, pour des concentrations égales à l'unité. De même la vitesse de transformation de l'éther est :  $dc_e/dt = k_2 C_e C_w$  et la condition d'équilibre devient :  $k_1 C_a C_s = k_2 C_e C_w$ . » Ce souci de prendre en compte la

molécularité des réactions apparaît également en 1884 dans un ouvrage publié en français : *Études de dynamique chimique* [7]. Sa méthode pour étudier « la marche de la transformation chimique » repose à la fois sur des considérations empiriques et des démonstrations théoriques fondées sur la thermodynamique. Il étudie successivement les réactions mono-, bi- et trimoléculaires et en conclut que les différentes formes des équations trouvées pour les relations entre les concentrations initiales et à l'instant  $t$  et le temps (par exemple :  $\text{Lg } C_0/C_t = k.t$  pour une réaction monomoléculaire) peuvent être utilisées pour déterminer « le nombre de molécules réagissant » quand ce nombre est inconnu.

Dans l'ouvrage de 1896 [6] apparaît également une explication de la cause des vitesses des réactions : « Le fait qu'une réaction a besoin d'un certain temps pour s'accomplir démontre qu'à côté de la cause qui la produit, et que nous nommerons la force impulsive ou l'affinité, il y a une force retardatrice qui entre en jeu. » Parmi les facteurs explicatifs de cette force retardatrice, outre la probabilité de rencontre des molécules (autrement dit les chocs efficaces), on trouve l'orientation des molécules, la vitesse de déplacement des molécules dans le solvant et le déplacement (l'échange) d'atomes. Certains corps ou mélanges de corps peuvent ainsi exister dans un « état d'équilibre apparent ».

Le chimiste germano-balte Wilhelm Ostwald (1853-1932) s'intéressera lui aussi aux phénomènes cinétiques. Cependant, ses premiers travaux publiés dans *Journal für Praktische Chemie* ne concerneront pas l'étude des équations de la cinétique, mais la comparaison des affinités de différents acides en regardant comparer les vitesses de leur réaction avec diverses substances [8]. Van't Hoff et Ostwald (*figure 2*) fonderont en 1887 la revue *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. C'est en présentant les travaux de van't Hoff dans le second volume du *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* en 1887, qu'Ostwald va différencier de façon explicite la molécularité et l'ordre d'une réaction [9]. En fait, lorsque van't Hoff parle de réactions *monomoléculaires* ou *bimoléculaires*, ces expressions ne font pas nécessairement référence au nombre de molécules entrant en réaction, mais plutôt à l'exposant des concentrations qui apparaissent dans l'équation de vitesse empirique. Ostwald propose d'utiliser le terme d'« ordre de réaction » pour dénommer ces exposants : une réaction est du premier ordre si sa vitesse est proportionnelle à la concentration d'un réactif ; elle est du deuxième ordre si elle est proportionnelle au carré de cette concentration ou au produit des

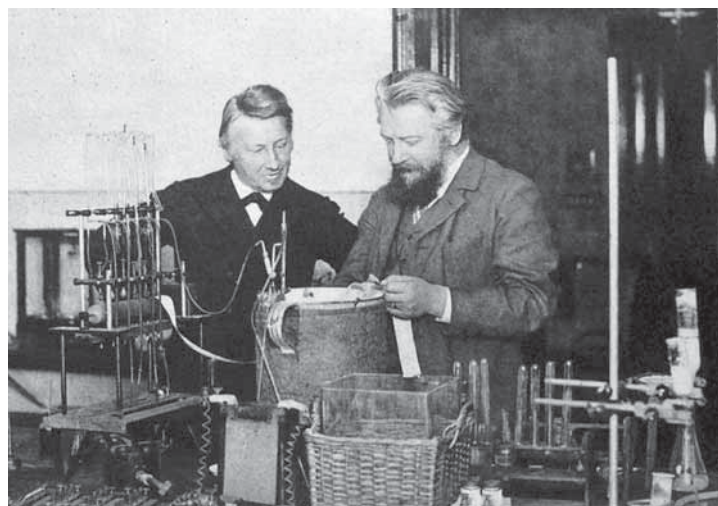


Figure 2 - J.H. van't Hoff et W. Ostwald (source : *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 50, 1905).



Figure 3 - S. Arrhenius dans son laboratoire, 1909 (extrait de [17]).



Figure 4 - J.J. Berzelius représenté dans son cabinet.

concentrations de deux réactifs. Ostwald a aussi introduit diverses méthodes d'étude des phénomènes cinétiques.

### L'influence de la température sur la vitesse de réaction

En 1850, dans son second mémoire, Wilhelmy avait suggéré que la température exerçait une influence sur la vitesse d'une transformation chimique et proposé une équation de la forme  $M = K\beta^t(1-\alpha t)$ , où  $K$ ,  $\beta$  et  $\alpha$  sont des constantes expérimentales et  $t$  la température. Berthelot propose en 1862 une relation à laquelle doit obéir le coefficient fonction de la température dans la constante  $K$ :  $m = nA^t$  ou  $m = a + nA^t$ , dans laquelle  $t$  exprime la température,  $A$  et  $a$  des constantes communes à tous les éthers et  $n$  une constante spécifique à chaque système. Van't Hoff est le premier à donner, en 1884, une formulation de l'influence de la température sur la vitesse de réaction à partir de considérations thermodynamiques (avec  $k_1$  et  $k_2$ , les constantes de vitesse des réactions directes et inverses) [7]:

$$dLgk_2/dT - dLgk_1/dT = q/2T^2$$

À la suite d'un voyage d'étude chez van't Hoff à Amsterdam, Svante Arrhenius (1859-1927) (figure 3), constate en 1889, comme celui-ci, que la vitesse d'une réaction augmente de façon très importante sous l'influence de la température (de 10 à 15 % par degré). Il en conclut que la simple prise en considération de l'augmentation de la fréquence des collisions par accroissement de la température est insuffisante pour expliquer ce phénomène et émet l'hypothèse de la formation d'une hypothétique « substance active » dont la quantité augmenterait rapidement avec la température aux dépens de la substance inactive. L'originalité d'Arrhenius consiste à introduire dans le processus de réaction un stade intermédiaire, l'état d'activation, acquis au prix d'une certaine absorption d'énergie.

### Certains corps peuvent agir sur l'évolution des systèmes chimiques : la catalyse ?

Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, de nombreux travaux mettent en évidence que certaines réactions sont favorisées par la présence

de substances étrangères au système réactionnel. En 1806, Nicolas Clément (1778-1841) et son ami et beau-père Charles Desormes (1771-1862), de l'École Polytechnique, proposent une explication de l'action du nitre dans le procédé de préparation de l'acide sulfurique dans les « chambres de plomb » : le nitre ne fournit pas l'oxygène nécessaire à l'oxydation, mais conduit à la formation d'oxydes d'azote qui interviennent dans les transformations. En 1811, Constantin Kirchhoff (1764-1833), directeur de la pharmacie centrale de Saint-Petersbourg, observe que l'amidon, chauffé avec des acides étendus, se transforme en dextrine et en sucre, sans que les acides utilisés ne subissent de transformations (cité par [4] et [10]). D'autres études portant sur la décomposition ou la combinaison de substances gazeuses montrent que ces réactions sont favorisées par la présence de certains métaux. Pour expliquer ces phénomènes, Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) (figure 4) fait appel à une force « qui peut éveiller les affinités assoupies » et introduit en 1836 le terme de catalyse [10] (du grec *κατά*, et *λύσις*, action de dissoudre, délier, décomposer).

Cette force catalytique sera utilisée en 1854 par Alexander William Williamson (1824-1904) [11] pour interpréter le rôle de l'acide sulfurique dans les réactions d'éthérification : « La formation des deux produits de décomposition de l'alcool, l'éther et l'eau, se présente comme un phénomène si peu en rapport avec les propriétés générales de l'acide sulfurique, que, pour expliquer la réaction dont il s'agit, on a fait intervenir une force particulière différente de l'affinité, et qui a été désignée sous le nom de force catalytique. »

Les premières tentatives d'explication, découlant vraisemblablement de l'engouement porté à cette époque sur la découverte de Volta et son application à l'électrolyse, ont fait intervenir la force électrique. Cette intervention d'une attraction électrique sera rejetée en 1834 par Michaël Faraday (1791-1867), alors professeur de chimie à la Royal Institution de Londres [12], qui se base sur ses propres travaux relatifs à l'influence de l'électricité, et par Justus Liebig (1803-1873), professeur de chimie de l'Université de Giessen. Par exemple, Liebig écrit en 1847 [13] : « Les pores, les surfaces des corps

## Le briquet de Döbereiner sème le doute



Un chimiste allemand de l'Université d'Iéna, Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849), observe que lorsqu'un jet d'hydrogène est dirigé sur une éponge de platine après avoir été mélangé avec de l'air, le platine est porté au rouge et la combustion est spontanément initiée. Cette découverte, qui a été publiée dans différentes revues internationales et immédiatement communiquée à différents chimistes (par exemple Berzelius, Liebig et Thenard), a donné naissance à une invention : le « briquet

de Döbereiner ». Elle a également conduit plusieurs chimistes à tester sa reproduction avec différents métaux (Dulong et Thenard, 1823 ; de la Rive et Marcet, 1828 ; Liebig, 1829 ; Faraday, 1834 ; Henry, 1835) dans le but d'en trouver une explication.

Dans le briquet, le dihydrogène généré par l'action du zinc sur l'acide sulfurique dans le récipient intérieur se déplace vers une ouverture étroite de la partie supérieure où est placée une éponge de platine ; l'hydrogène s'enflamme spontanément au contact du platine. Lorsque le robinet est fermé, la surpression d'hydrogène repousse l'acide contenu dans le récipient interne, ce qui arrête la réaction. À l'inverse, lorsque le robinet est ouvert, la pression dans le récipient interne baisse et le zinc est de nouveau en contact avec l'acide sulfurique, ce qui entraîne une nouvelle production d'hydrogène (d'après [15]).

*solides neutralisent donc la force répulsive des molécules, et alors leur activité chimique peut se manifester dans toute son intensité. Plusieurs combinaisons ou décompositions que l'oxygène n'effectue pas dans les circonstances ordinaires, s'accomplissent avec la plus grande facilité dans les pores du platine renfermant de l'oxygène condensé. »*

C'est en tenant compte, entre autres, des travaux précédemment cités que Berzelius va introduire en 1836 sa « force catalytique » et rassembler ces différents phénomènes sous le terme de « catalyse » : « *Il est donc prouvé que plusieurs corps simples et composés, solubles et insolubles, ont la propriété d'exercer sur d'autres corps une action très différente de l'affinité chimique. Au moyen de cette action, ils produisent dans ces corps des décompositions de leurs éléments et des recompositions différentes de ces mêmes éléments auxquelles ils restent étrangers.* » Mais cette force catalytique va être l'objet de controverses. En particulier, l'opposition de Liebig à la force catalytique sera ferme. Il a plutôt une interprétation mécanique résultant de chocs moléculaires de la catalyse [13]. Les critiques contre la force catalytique vont être si efficaces qu'elles vont conduire à une désaffection, voire à un oubli de la catalyse dans la deuxième partie du XIX<sup>e</sup> siècle.

## La catalyse : après la controverse, le renouveau

Alors que la catalyse est rejetée comme une science, elle trouve des applications dans la synthèse de produits chimiques. En 1838, Frédéric Kuhlmann (1803-1881), chimiste et industriel français, découvre qu'il est possible d'obtenir

l'acide nitrique par oxydation de l'ammoniac en présence de platine. En 1871 est développé le procédé Deacon, utilisé pour l'oxydation de l'acide chlorhydrique en chlore, avec un catalyseur à base de briques en argile imprégnées de sels de cuivre. En 1877, Charles Friedel (1832-1899), professeur à la Faculté des sciences de Paris, et James Mason Crafts (1839-1917), chimiste américain en poste au MIT ayant obtenu un congé sabbatique pour mener des recherches avec Friedel, réalisent ensemble des réactions de substitution électrophile aromatique (alkylation ou acylation) en utilisant le chlorure d'aluminium.

C'est à Ostwald que l'on doit le regain d'intérêt pour la catalyse. Elle deviendra une science, trouvant sa place dans le cadre de la chimie physique. Ostwald va réhabiliter Berzelius et la définition qu'il a donnée de la catalyse : « *Ainsi la définition de Berzelius contient ce principe important : la catalyse ne réalise jamais de phénomènes chimiques qui seraient impossibles sans elle, elle ne produit que des réactions possibles en principe, mais qui, pour une cause ou pour une autre, ne prendraient pas naissance* » [4, p. 278]. Il critique ensuite l'hypothèse mécanique des chocs moléculaires de Liebig en relevant qu'elle se heurte à deux problèmes : l'absence de généralité et l'absence de possibilité de vérification expérimentale et de prédiction d'événements encore inconnus. Puis à la suite des travaux de Clément Georges Lemoine (1841-1922) sur la décomposition de l'iodure d'hydrogène (1877) et de ceux de Berthelot sur les réactions d'estérification et d'hydrolyse ayant montré que l'état final d'équilibre est le même avec ou sans catalyseur, Ostwald attire dès 1894 l'attention sur le fait que la catalyse n'affecte pas la thermodynamique du système, mais seulement la cinétique des réactions chimiques. Il en découlera la définition qu'il donne en 1902 d'un catalyseur : « *En d'autres termes, seules les réactions qui seraient possibles sans catalyseur peuvent être produites par l'action des catalyseurs, et cette influence ne peut se rapporter à l'équilibre lui-même, mais seulement à la vitesse avec laquelle il est atteint. Un catalyseur est un corps qui modifie la vitesse d'une réaction chimique, sans apparaître, lui-même, dans les produits résultant de cette réaction* » [14, p. 248-262].

Keith J. Laidler signale que les premiers travaux d'Ostwald sur la catalyse ont porté sur ce qu'il a lui-même nommé en 1890 « autocatalyse », terme qui s'applique à des réactions catalysées par un ou des produits de la réaction et qui sont ainsi accélérées au fur et à mesure que la réaction se produit [9]. Ostwald a introduit également un des concepts les plus fondamentaux de la catalyse moderne, la « sélectivité cinétique » [4, p. 295] : « *Ainsi, parmi toutes les réactions possibles dans un système un peu compliqué, la nature du catalyseur fait prédominer l'une ou l'autre et pratiquement la rend unique.* » En 1901, Ostwald suggère pour la première fois une classification des réactions catalysées en fonction du système réactionnel : catalyse dans les systèmes homogènes, dans les systèmes hétérogènes, dans les systèmes biologiques, ou catalyse enzymatique.

Sur le plan de la théorie explicative des phénomènes catalytiques, Ostwald (figure 5) propose, pour remplacer la théorie des chocs moléculaires de Liebig et Faraday, une théorie des réactions intermédiaires : « *Ici en somme (mais ce n'est pas toujours le cas) les phénomènes se passent plus rapidement que par la voie directe, grâce à la réaction intermédiaire qui agissant comme accélérateur, représente une catalyse* » [4, p. 299-301]. Ostwald est cependant conscient que sa théorie peut ne pas devenir une théorie générale de la catalyse : « *Nous avons donc*

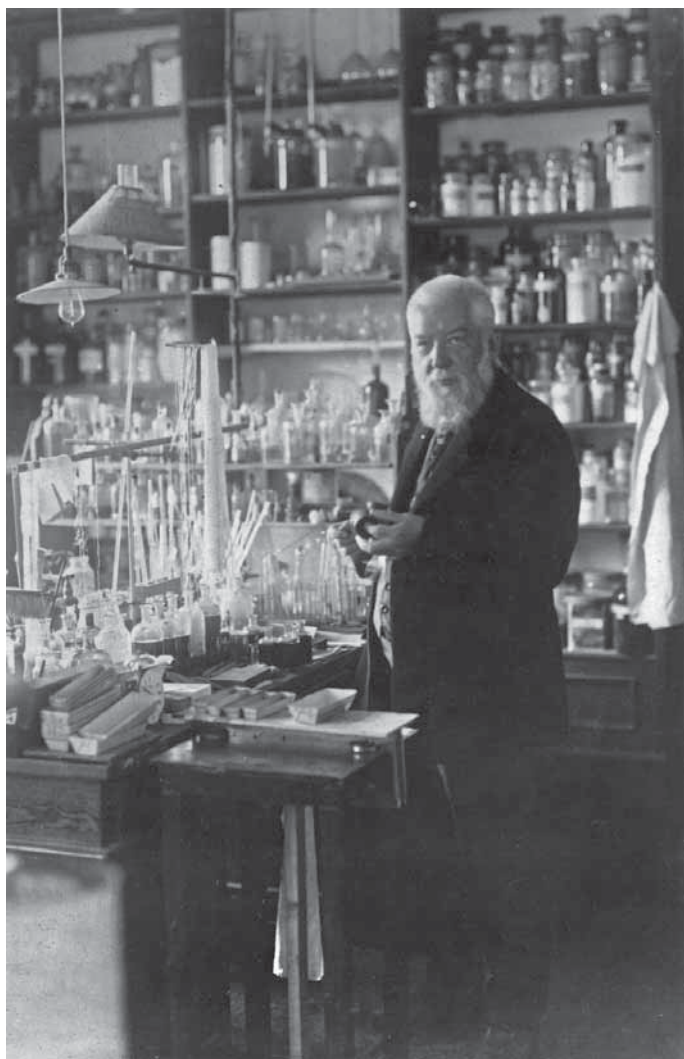


Figure 5 - W. Ostwald dans son laboratoire (© Encyclopædia Britannica, Inc., 2010).

le droit de conclure qu'une théorie unique ne suffira vraisemblablement pas pour décrire scientifiquement toutes les influences catalytiques. Il faut d'abord étudier les différentes catalyses dans ce qu'elles présentent de particulier... » Il recevra le prix Nobel de chimie en 1909 pour l'ensemble de ses travaux sur la catalyse.

## Le XX<sup>e</sup> siècle interprétera les processus de la transformation chimique

À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, les lois de vitesse ainsi que les notions d'ordre de réaction et de molécularité ont été établies sur des bases expérimentales et admises par la communauté des chimistes. Van't Hoff puis Arrhenius, qui ont adopté l'hypothèse atomique, commencent à modéliser à l'échelle moléculaire en considérant que la vitesse d'une réaction est liée aux collisions ou chocs entre les molécules. Lors de l'étude de l'influence de la température sur la vitesse d'une réaction, Arrhenius introduit dans le processus de réaction un stade intermédiaire, l'état d'activation, dans lequel certaines molécules, au prix d'une certaine absorption d'énergie, se trouvent dans un état exceptionnel différent de l'état moyen des molécules normales. Entre les deux états règne un équilibre qui est

régi par les lois de l'équilibre. À la suite des travaux expérimentaux d'Ostwald, ce sont les concepts de catalyse homogène ou hétérogène, d'autocatalyse, de sélectivité cinétique des catalyseurs qui voient le jour, et une amorce de théorie explicative apparaît : les réactions intermédiaires. Il reste à expliquer pour quelles raisons certaines molécules prennent la forme active et d'autres pas, à trouver une (ou des) théorie explicative des phénomènes catalytiques, et à interpréter le déroulement des processus de la transformation chimique. Ce sont les outils fournis par les nouvelles théories prenant naissance au début du XX<sup>e</sup> siècle qui vont permettre cela.

La liste complète des références relatives aux auteurs cités est disponible auprès de l'auteur. Seules sont données ici les références d'ouvrages et de publications à caractère historique ayant été consultés pour la rédaction de l'article et les adresses électroniques des sites où les publications ou biographies sont accessibles en ligne (par exemple : Gallica pour <http://gallica.bnf.fr/default.htm>).

- [1] Mierzecki R., *The historical development of chemical concepts*, Kluwer, Academic Publishers, **1991**, p. 229.
- [2] Benfey O.T., Concepts of time in chemistry, *J. Chem. Educ.*, **1963**, *40*, p. 574.
- [3] Farber E., Early studies concerning time in chemical reactions, *Chymia*, **1961**, p. 135.
- [4] Ostwald W., *L'évolution d'une science - la chimie*, Flammarion, Paris, **1909** (Gallica).
- [5] Guldberg C.M., Waage P., *Études sur les affinités*, Programme de l'Université pour le premier semestre, Christiana (aujourd'hui Oslo) (Google Book).
- [6] Van't Hoff J.H. (1896), *Leçons de chimie physique professées à l'Université de Berlin*, Traduction française de M. Corvisy, Hermann, Paris, **1898** (Gallica).
- [7] Van't Hoff J.H., *Études de dynamique chimique*, Muller, Amsterdam, **1884**.
- [8] Pattison-Muir M.M., *A treatise on the principles of chemistry*, Cambridge University Press, **1884**, p. 417 (Gallica).
- [9] Laidler K.J., Chemical kinetics and the origins of physical chemistry, *Archive for History of Exact Sciences*, **1985**, *32*, p. 43.
- [10] Berzelius J. (1836), Quelques idées sur une nouvelle force agissant dans les combinaisons des corps organiques, *Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France*, t. 13, p. 437 ; et *Annales de chimie et de physique*, *61*, 2<sup>e</sup> série, p. 146 (Google Book et iris.univ-lille1.fr).
- [11] Williamson A.W. (1851-1854), Suggestions for the dynamics of chemistry derived from the theory of etherification, In *Notice of the proceeding at the meetings of the members of the Royal Institution*, 1, p. 90 (Internet Archive).
- [12] Faraday M., Experimental research in electricity – Sixth series, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **1834**, *124*, p. 55.
- [13] Liebig J., *Lettres sur la chimie*, Traduction française par C. Gerhardt, Charpentier et Masson, Paris, **1847** (Gallica).
- [14] Ostwald W., *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, 2<sup>e</sup> éd., vol. 2, part 1., W. Engelmann, Leipzig, **1893**, p. 574 (Internet Archive).
- [15] Kauffman G.B., Johann Wolfgang Döbereiner's Feuerzeug: on the sesquicentennial anniversary of his death, *Platinum Metals Review*, **1999**, *43*, p. 122 ([platinummetalsreview.com](http://platinummetalsreview.com)) ; Batis H., Le développement des idées sur la combustion catalytique sans flamme au XIX<sup>e</sup> siècle, *L'Act. Chim.*, **2013**, *375*, p. 104.
- [16] Ganaras K., Dumon A., La construction du concept d'équilibre, *L'Act. Chim.*, **2003**, *266*, p. 38.
- [17] Ouertatani L., Dumon A., Évolution historique des concepts d'acide et de base, *L'Act. Chim.*, **2007**, *306*, p. 40.

**Alain DUMON**,  
professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

\*Courriel : [alain.dumon@neuf.fr](mailto:alain.dumon@neuf.fr)

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



### Tables rondes « Naturellement chimiques... » Palais de la découverte, Paris, janvier 2019

Une des principales incompréhensions entre les chimistes et les citoyens provient de l'usage du mot chimique. Pour les chimistes, la nature est « naturellement chimique » car la matière qui nous entoure est constituée de molécules et d'atomes. Pour l'opinion publique, le terme chimique qualifie le plus souvent les produits fabriqués par l'industrie chimique. Ce clivage, entretenu dans les médias, entre produits naturels et produits synthétiques se justifie-t-il ? Que peuvent nous apporter la recherche et l'innovation technologique en chimie dans trois domaines de la vie quotidienne : l'alimentation, le bien-être et les médicaments ?

Pour répondre à ces questions, trois tables rondes, proposées dans le cadre de « l'Année de la chimie de l'école à l'université », sont organisées en partenariat avec la Commission Chimie & Société de la Fondation de la Maison de la Chimie, et seront animées par Guillaume Tixier, journaliste scientifique :

- Mercredi 16 janvier, 19 h : « ... nos aliments et leurs additifs ? »
- Mercredi 23 janvier, 19 h : « ... les molécules du bien-être ? » (avec la participation de Patricia Pineau, rédactrice en chef de *L'Actualité Chimique*)
- Mercredi 30 janvier, 19 h : « ... la formulation des médicaments ? »

• [www.palais-decouverte.fr/fr/au-programme/activites/conferences/thema-en-lien-avec-les-expositions-et-lactualite/naturellement-chimiques/](http://www.palais-decouverte.fr/fr/au-programme/activites/conferences/thema-en-lien-avec-les-expositions-et-lactualite/naturellement-chimiques/)

### Prix Potier des lycéens : six projets nominés pour la deuxième phase



Inspiré du « Goncourt des lycéens », le prix Pierre Potier des lycéens est une déclinaison du prix Pierre Potier qui met chaque année en lumière des initiatives d'entreprises de la chimie en faveur du développement durable. À l'occasion de l'Année de la chimie de l'école à l'université, le ministère de l'Éducation nationale, France Chimie, la Fondation de la Maison de la Chimie et la Société Chimique de France ont organisé la première édition du prix Pierre Potier des lycéens. 174 classes représentant plus de 4 800 lycéens se sont mobilisées dans le cadre de cet événement pour découvrir des projets et désigner parmi eux celui qui leur semble le plus innovant. Dans un premier temps, les lycéens ont étudié en classe les dossiers soumis par les quatorze entreprises candidates et ont désigné les six projets qu'ils souhaitent étudier et approfondir en classe, dont la liste a été dévoilée fin novembre. On y trouve un tamis moléculaire pour les concentrateurs d'oxygène portables d'Arkema, un produit

de traitement de semences d'origine biosourcée de Solvay, des nanopoudres de silicium enrobées de carbone pour les batteries lithium-ion de Nanomakers, un ergol vert pour propulsion spatiale du CNES, un procédé de fabrication écoresponsable d'un médicament de Minakem, et des sels et oxydes de nickel biosourcés d'Econick.

Pour Jean-Marc Serdel, professeur au lycée Frédéric Mistral de Fresnes (94), qui a proposé à ses 35 élèves de Terminale S de prendre part au concours, c'est une très bonne approche pour les lycéens : « *Je leur ai parlé du concours en leur précisant que cela leur demanderait un travail supplémentaire et ils ont tous choisi librement de participer au projet, ce qui montre leur grande motivation. Ils ont fait un travail préparatoire sur le chapitre de la chimie verte que nous n'abordons normalement qu'en fin d'année afin d'avoir les notions de base avant d'étudier les quatorze dossiers. Cela leur a permis de traiter de sujets d'actualité, novateurs, et ils sont flattés qu'on leur ait demandé leur avis, d'autant plus que cinq des projets qu'ils avaient retenus font partie des six finalistes.* »

La deuxième phase du projet a débuté : une phase de rencontre et d'échanges organisés en classe en présence d'un représentant du département innovation d'une entreprise de la chimie et d'un membre du Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France (RJ-SCF). La deuxième session de vote pour désigner le lauréat aura lieu en février et la cérémonie de remise du prix se tiendra en mai à Paris, en présence des ministres de l'Éducation nationale et de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, de l'entreprise lauréate et de l'ensemble des entreprises nominées. Les classes de lycéens qui le souhaitent ont la possibilité d'assister à cette cérémonie et auront l'occasion de vivre une journée spécialement conçue pour eux.

• En savoir plus sur le concours et les projets candidats :  
[www.anneedelachimie.fr/le-prix-pierre-potier-des-lyceens](http://www.anneedelachimie.fr/le-prix-pierre-potier-des-lyceens)

### Les MOF sur un air de révolution industrielle

C'est le sujet du nouveau post du blog « Matières à penser » du CNRS dans lequel David Farrusseng, directeur de recherche CNRS à l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (Ircelyon), nous en dit plus sur ces matériaux qui font l'objet d'une dizaine de publications scientifiques par jour. Un rythme effréné qui reflète bien leur enjeu pour l'énergie, l'environnement et la santé. Une étape clé vers l'industrialisation vient d'être franchie.

• <https://lejournal.cnrs.fr/nos-blogs/matieres-a-penser/les-mofs-sur-un-air-de-revolution-industrielle-0>

### Janine Cossy - Nature et chimie, amies pour la vie

Dans le cadre du partenariat entre l'Académie des sciences et l'hebdomadaire *L'Humanité Dimanche* visant à présenter un éclairage sur l'actualité de la recherche scientifique à travers l'expérience personnelle d'académiciens nouvellement élus,



dans toutes les disciplines, c'est Janine Cossy, spécialiste de la synthèse de molécules complexes, naturelles et/ou biologiquement actives, membre de l'Académie depuis 2017, qui s'est prêtée à l'exercice fin 2018. Dans le numéro du 13 décembre, elle expose dans un bel article de trois pages comment la nature inspire les chimistes pour mettre au point de nouveaux médicaments, évoquant notamment Pierre Potier et le Taxotère® issu des ifs, mais aussi le travail de son équipe à l'ESPCI Paris sur des antitumoraux.

• À lire sur [www.academie-sciences.fr/fr/Articles-en-partenariat/janine-cossy-humanite-dimanche.html](http://www.academie-sciences.fr/fr/Articles-en-partenariat/janine-cossy-humanite-dimanche.html)

### « 118 élèves pour 118 éléments ! »

Le lycée Leclerc de Saverne (Académie de Strasbourg) a lancé le projet « 118 élèves pour 118 éléments ! » le 10 décembre dernier. L'objectif est de transformer le couloir de physique-chimie du lycée en « galerie Mendeleïev » en créant un espace dédié au scientifique avec un tableau périodique interactif de 25 mètres. Chaque élève se voit attribuer un élément par tirage au sort et a pour mission d'illustrer sa case en format A4. Suite attendue début février !

• Suivre le projet sur Twitter : @leclerc\_saverne

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

## Industrie

### Signature du Contrat de filière « Chimie et Matériaux »

Signé en octobre dernier avec des représentants de cette filière industrielle, ce contrat comporte des engagements réciproques avec l'État dans les domaines de la transition écologique et énergétique, des compétences et du développement de plateformes industrielles.

La première priorité concerne la production de chaleur décarbonée à des prix compétitifs. La filière chimie consomme en effet beaucoup de chaleur (jusqu'à 25 % de ses coûts) et est l'un des premiers émetteurs industriels de CO<sub>2</sub>. Le contrat lance donc une étude qui identifiera dès mars 2019 des solutions techniques et des projets pilotes en la matière.

Concernant les PME, il comporte le lancement d'un « accélérateur PME » avec Bpifrance, qui permettra dès cette année à trente PME de la filière chimique de bénéficier d'un accompagnement intensif pour accélérer leur croissance et les aider à devenir des ETI. Le lancement d'un nouvel accélérateur PME dans le domaine de la plasturgie a également été annoncé.

Le contrat prévoit aussi le lancement d'un engagement de développement de l'emploi et des compétences (EDEC), qui vise à mieux anticiper les besoins de la filière et à mettre en place les actions de formation adaptées pour les salariés, notamment dans les domaines de la transformation numérique et énergétique.

Enfin, le contrat permet d'approfondir la démarche engagée par l'État et les industriels concernant le développement des plateformes chimiques. La définition juridique de ces plateformes dans le projet de loi PACTE est une première

étape qui permettra de mettre en place une réglementation plus adaptée aux spécificités de ces sites industriels majeurs. La filière, avec l'appui de l'État et de Business France, continuera de promouvoir ces plateformes pour y attirer des investissements créateurs d'emplois.

• Source : Ministère de l'Économie et des Finances, 26/10/2018.

### Nouveau centre de R & D Elkem Silicones à Saint-Fons



© Elkem Silicones.

L'industrie des silicones connaît une croissance forte (> 5 % par an) portée par l'urbanisation, l'électrification des moyens de transports, les énergies renouvelables et les besoins croissants en soins et qualité de vie... C'est une chimie jeune et dynamique qui nécessite un effort d'innovation important pour accompagner sa croissance.

Afin de renforcer son ancrage dans l'un de ses deux berceaux historiques (la France et la Chine) et pérenniser son activité en Europe, le groupe norvégien Elkem Silicones\*, un des leaders mondiaux du secteur, a décidé la construction d'un nouveau centre de R & D sur son site de Saint-Fons.

Opérationnel fin 2020, ce nouveau centre de 6 000 m<sup>2</sup>, situé au cœur de la Vallée de la Chimie et de la Métropole lyonnaise, permettra d'accueillir de nouveaux projets de recherche, de valoriser les équipements des laboratoires ou encore de repenser l'ergonomie des postes de travail. Depuis quatre ans, les effectifs R & D d'Elkem Silicones ont augmenté de 11 % en France et de plus de 20 % sur le plan mondial. Au total, ce sont près de 130 personnes qui intégreront ce nouveau centre, avec près de 60 % de techniciens pour une parité hommes-femmes respectée à tous les postes. Des équipes chinoises, américaines et européennes viendront profiter de tous les équipements pour partager leurs travaux et expertises.

• Source : Elkem, 06/12/2018.

\*Elkem Silicones, la plus importante division du groupe Elkem, est l'un des premiers fabricants mondiaux de silicones totalement intégrés, avec neuf sites de fabrication et onze centres de R & D à travers le monde. Basée à Lyon (3 100 emplois), Elkem Silicones offre une gamme complète de technologies silicones adaptées aux différents marchés de spécialités dans de multiples domaines (aéronautique, automobile, construction, produits de consommation, énergie, santé, papeterie, hygiène corporelle, textile).

### Préservation de la qualité de l'air avec Air Liquide

Dans l'industrie de la chimie, les COV, qui regroupent une multitude de substances (solvants et hydrocarbures) sont utilisés dans différents procédés en qualité de solvant, dégraissant, agent de nettoyage... Les industriels, soumis au

## L'industrie vue du ciel



Cheminée de Pont-à-Mousson Saint-Gobain. Fondée en 1851, l'usine métallurgique de Pont-à-Mousson, en Lorraine, est l'une des quatre usines françaises de production de fonte dans les hauts fourneaux. © Saint-Gobain.

À l'occasion de son 125<sup>e</sup> anniversaire, le magazine *L'Usine Nouvelle* présente « L'industrie vue du ciel », une exposition de 80 photos destinée à (re)donner aux jeunes l'envie de se lancer dans l'aventure industrielle en suscitant de nouvelles vocations.

Quatre-vingts clichés de très grand format de photographes talentueux (Yann Arthus-Bertrand, Edward Burtynsky, Stéphane Chapin, Vincent Laforet...) mettent en lumière des réalisations et des sites prestigieux, en France et à l'étranger, avec l'objectif de magnifier les réalisations de l'industrie française (avions, voitures, parcs photovoltaïques...) ou de sites industriels (usines, carrières, entrepôts...) en les présentant vues du ciel ou en surplomb. En 2019, vingt photos d'art exceptionnelles feront un tour de France, en particulier dans les grandes écoles d'ingénieurs (Mines Paris, 7 janv.-15 fév.), EPITA (21 fév.-26 mars), UTC (28 mars-10 mai), ISAE SupAéro (10 sept.-13 oct.), Centrale Nantes (15 oct.-29 nov.), IMT Paris-Telecom Paris-Tech (3 déc.-10 janv. 2020). Et de mars à juillet 2020, les 80 photos seront exposées à Paris sur les grilles du jardin du Luxembourg.

• Source : *L'Usine Nouvelle*, 13/12/2018.

## The Cosmetic Victories

### Appel à candidatures

Lancé en 2015 par le pôle de compétitivité Cosmetic Valley et soutenu par le fonds de dotation mis en place en partenariat avec l'ESSEC, ce concours international a pour objectifs de détecter les jeunes pousses innovantes, de soutenir leurs projets et favoriser la recherche dans le domaine des parfums et des cosmétiques. Il est ouvert à tout porteur de projet innovant en lien avec la filière parfumerie-cosmétique (ingrédients, formulation, test, process, packaging, chimie, biotechnologie, digital, distribution, nouveaux produits et services).

Deux prix (chacun de 10 000 €) seront remis en juin 2019 :

- Prix académique (jeunes diplômés, doctorants, post-doctorants, chercheurs) ;
- Prix industrie (entrepreneurs, startups et PME innovantes).

**Date limite pour candidater : 31 mars 2019.**

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

respect des réglementations environnementales, peuvent utiliser différentes méthodes de traitement des COV, dont la condensation cryogénique. Ce procédé, qui utilise de l'azote liquide, consiste à transformer les COV par abaissement de la température pour les faire passer de l'état gazeux à l'état liquide. Cette technique affiche un taux de récupération de 99 %. Les COV ainsi récupérés peuvent être réutilisés par les industriels dans leurs procédés de fabrication.

C'est ainsi qu'en France, Air Liquide a signé un contrat pluriannuel avec l'usine de Dow dans le Nord, qui produit des résines échangeuses d'ions et adsorbantes utilisées notamment dans le traitement de l'eau, la fabrication de produits pharmaceutiques, l'énergie, les bioprocédés, la formulation chimique... ainsi qu'avec Norchim, fabricant de principes actifs utilisés par les laboratoires pharmaceutiques pour la fourniture d'azote liquide alimentant leur unité de traitement des COV. En Italie, un contrat a été signé avec Donau Carbon Technologies, société spécialisée dans la conception, la fabrication et l'installation d'unités de traitement de COV avec adsorption sur charbons actifs.

En fournissant l'azote liquide pour alimenter les unités de traitement de COV, Air Liquide accompagne l'industrie de la chimie dans leur démarche de préservation de la qualité de l'air.

• Source : Air Liquide, 14/12/2018.

## Un nouveau président pour Plastics Europe



**Javier Constante**, vice-président commercial EMEA (Europe, Moyen Orient et Afrique) de Dow Europe pour les activités emballages et plastiques de spécialités a été élu président de

PlasticsEurope\*, l'association européenne des fabricants de matières plastiques, dont il était vice-président depuis 2015. Il est par ailleurs membre du World Plastics Council depuis cette même année. Il remplace Daniele Ferrari, PDG de Versalis (Eni) qui a été élu à la présidence du CEFIC (Conseil européen pour l'industrie chimique) fin octobre 2018.

La collaboration avec l'ensemble des partenaires de la chaîne de valeur ainsi que le développement d'emballages de plus en plus performants et durables sont au cœur de la politique de Javier Constante qui a déclaré : « *Je suis heureux de prendre ces fonctions à un moment particulièrement stratégique pour notre secteur. Tout challenge est source de nouvelles opportunités, et je mettrai toute mon énergie au service de nos engagements afin d'atteindre le plus haut taux possible de réutilisation, de recyclage et/ou de valorisation pour tous les emballages plastiques. L'ensemble de la chaîne de valeur s'est engagée début 2018 à atteindre cet objectif ambitieux ; en témoigne l'engagement volontaire de PlasticsEurope. Ma priorité sera de poursuivre ces efforts pour apporter des solutions durables au service de notre futur.* »

• Source : PlasticsEurope, 22/11/2018.

\*Les membres de PlasticsEurope fournissent plus de 90 % en volume des matières plastiques de l'Union européenne, ainsi que de la Norvège, la Suisse et la Turquie. Leur chiffre d'affaires avoisine les cent milliards d'euros.

Dans le cadre de l'« Année internationale du tableau périodique des éléments », la Rédaction a sélectionné deux ouvrages « grand public » :



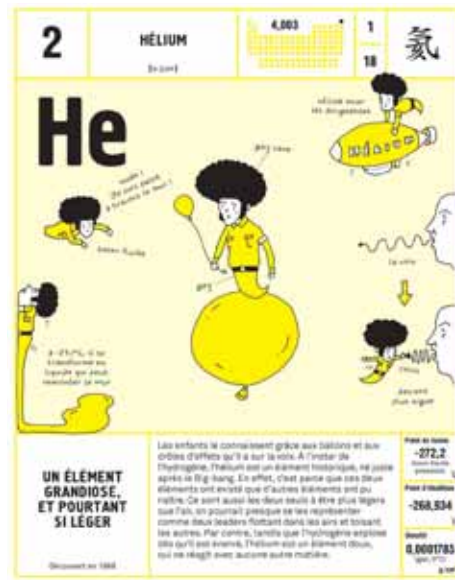
**La vie merveilleuse des éléments**

B. Yorifuji  
216 p., 24 €  
Éditions B42, 2018

L'année 2019 a été désignée « Année internationale du tableau périodique des éléments », dit tableau de Mendeleïev, du nom du moine russe Dmitri Ivanovitch Mendeleïev qui a organisé ce tableau l'ayant rendu célèbre. On peut rappeler – soyons chauvin – qu'en 1789, le Français Antoine Lavoisier avait publié son *Traité élémentaire de chimie*, présentée dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes dans lequel il précisait le concept d'élément chimique, substance simple ne pouvant, avec les techniques de l'époque et en l'absence de la notion de radioactivité, être décomposé en d'autres substances. La position dans le tableau est, de fait, reliée aux propriétés de chacun des éléments et a permis de rechercher certains d'entre eux qui « devaient exister » mais n'avaient pas encore été découverts. Ce manga fait le pari d'incarner dans des figurines (relativement) faciles à reconnaître chacun des éléments, ou tout le moins leurs points communs, voire leurs principales propriétés. Par exemple, l'identification peut passer par la coupe de cheveux. Plutôt astucieux, mais moins simplifié qu'il n'y paraît au premier

regard. La classification proposée comporte treize catégories plus une (avec le « roi hydrogène », unique bien évidemment, mais aussi les « unums », éléments connus ou pas encore découverts, mais de toute manière instables, dont le numéro atomique est supérieur à 119). À titre d'exemple, le groupe du carbone avec son bonnet de jeune diplômé est sous-titré « *compétent, coupe d'intello* », et les actinides sont presque toujours figurés avec une coupe « robot » puisqu'artificiels, c'est-à-dire ne se trouvant pas dans la nature mais créés par l'homme. Le visage de la figurine est censé représenter l'atome (dans lequel le nez symbolise le noyau).

Un résumé (sous forme de tableau, en hommage à Mendeleïev ?) permet de se repérer, à peu près. Les figurines, une double page par élément, nous disent si les corps sont solides, liquides ou gazeux (à température ambiante), et leur corpulence (léger, moyen, lourd) est corrélée à leur masse atomique. Une indication de la période de leur découverte apparaît (de vieux barbu, Antiquité, à nourrisson, XX<sup>e</sup> siècle). On trouve un « vestiaire » supposé symboliser leurs principaux usages (industriel, quotidien...). Des particularités sont citées, comme le sang des pieuvres, des araignées et des escargots qui contient du cuivre, par exemple. Il n'est pas précisé sous quelle forme (une sorte d'hémoglobine ?) et s'il est transporteur d'oxygène. Plus rare, le rubidium (Rb), métal alcalin, se retrouve dans le verre des tubes cathodiques, est employé pour dater les roches et est un constituant de l'horloge atomique utilisée par la télévision japonaise pour indiquer l'heure



avec une marge d'erreur de 0,1 s/an. Pour chaque élément, de petits encarts précisent quelques usages particuliers, par exemple les composés du sodium « *de la cuisine à la lessive, l'ami de la maison* »... bien qu'explosif au contact de l'eau. Les lampes à sodium des tunnels routiers sont évoquées de même que les sels de bain ! Les points de fusion, d'ébullition, la densité... sont spécifiés. Ces quelques exemples, pris au hasard, démontrent la richesse des informations, leur caractère inattendu qui permettrait au lecteur de briller en société (sociologues s'abstenir, mais les historiens y trouveront du grain à moudre). Un tableau détaché, le « super tableau périodique des éléments », résume l'ensemble des informations du texte, et se lit à l'envers comme tout manga qui se respecte.

Pour des chimistes d'obéissance ancienne, l'ensemble est un peu surprenant. Mais certaines trouvailles – l'auteur a dû s'amuser comme un petit fou – sont de bon aloi et même particulièrement réussies. Dans l'esprit populaire d'ailleurs, les savants sont gentiment qualifiés de fous et/ou de dangereux. Les dessins et commentaires n'aideront pas nécessairement à redresser cette opinion, mais ils ne peuvent que donner « un coup de jeune » à l'enseignement de la chimie, la physico-chimie, etc.

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

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



**N° 1009 (décembre 2018)**

- La couleur: un thème riche et pluridisciplinaire pour expérimenter, raisonner, découvrir les sciences, à tout âge et tout niveau scientifique, par S. Zanier et J. Delahaye.
- Durée de vie d'un état excité... au lycée I, par K. Médjahdi.
- Une approche expérimentale de la corrosion, par A. Susset.
- Projet d'ajustement et de clarification des programmes (cycle 4) : comparaison du programme de 2015 avec le projet de 2018, par F. Goitia.

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

En extrayant les informations pertinentes, ce livre peut ainsi servir d'instrument pédagogique pour des étudiants peu motivés *a priori* par la chimie... pour peu qu'ils aient le sens de l'humour. En conclusion, sauf à être effarouché par l'inattendu, voire le non-conventionnel, *La vie merveilleuse des éléments* peut être une bonne introduction et même un bon accompagnement à la fois dans l'enseignement et aussi, pourquoi pas, dans les TP, les exercices, et même pour les chercheurs, en particulier pour se rafraîchir la mémoire sans consulter Wikipédia ou plus anciennement le rébarbatif Beilstein.

**Rose Agnès Jacquesy**



**Le dernier alchimiste à Paris,  
et autres excursions historiques  
dans le tableau périodique  
des éléments**

L. Öhrström  
264 p., 19 €  
EDP Sciences, 2016

Ce n'est pas d'alchimie dont il est question ici, le titre ne faisant référence qu'à un des chapitres de ce petit livre relativement inclassable, mais des relations qui peuvent exister entre l'histoire, les hommes et... les éléments chimiques qui nous entourent, comme le précise le sous-titre.

Après une courte introduction sur la complexité du tableau périodique des éléments, faisant notamment référence au *Da Vinci Code* et au *Guide du Voyageur Intergalactique*, l'auteur, ingénieur-chimiste et professeur de chimie suédois, nous entraîne tout au long de vingt-deux courts chapitres à travers différentes époques et régions du monde (même si du fait de ses origines, on est souvent ramenés vers les pays nordiques), où un des éléments du tableau joue un rôle majeur.

Le livre s'ouvre sur l'histoire d'un mariage mixte au Botswana en juin 1949 – en pleine Guerre froide et montée de l'apartheid dans l'Afrique du sud voisine – entre un futur chef de tribu ayant étudié en Europe et une jeune anglaise. Ce « mariage qui dérange » fut l'un des enjeux des négociations

sur l'uranium entre l'Afrique du sud (où avait été découverte la première mine) et le gouvernement britannique. Comme pour tous les récits suivants, on y navigue entre l'histoire de départ, une mine d'anecdotes, de références cinématographiques et/ou littéraires et un mini cours de chimie.

Les récits suivants parlent d'accidents de dirigeables dans les années 1930 – ce qui amène l'auteur à comparer l'hélium et l'hydrogène et à introduire la loi des gaz parfaits –, d'espionnage industriel au XVIII<sup>e</sup> siècle autour de la fabrication de l'acier, du commerce des épices fin XVII<sup>e</sup> – avec l'introduction des isomères pour expliquer le cas de l'eugénol (clou de girofle) et de l'isoeugénol (muscade) –, de faux diamants (et de fission nucléaire), de contrebande de graphite – avant l'invention de Nicolas Conté qui permit de se passer de ce dernier dans le marché du crayon –, de « crétins des Alpes » et de l'importance de l'iode... Quant au mystérieux alchimiste dont il est question dans le titre, il ne s'agit pas de Nicolas Flamel, mais de l'auteur suédois August Strindberg dans sa chambre rue d'Assas à Paris.

Le livre de Lars Öhrström est destiné à un public assez large, avec ses explications simples de chimie même si une lecture attentive semble nécessaire car on saute d'anecdotes en explications scientifiques, mais aussi aux chimistes plus chevronnés qui liront avec plaisir ces « petites histoires chimiques ».

**Séverine Bléneau-Serdel**



**Guyton de Morveau  
des Lumières à l'Empire  
Le pouvoir du savoir**

C. Lamarre (dir.)  
320 p., 22 €

Éditions universitaires de Dijon, 2017

Dans l'esprit collectif, Louis-Bernard Guyton de Morveau (1737-1816) est associé à la nouvelle *Méthode de nomenclature chimique* publiée en 1787 par un collectif de chimistes acquis aux principes de la chimie pneumatique, autrement dit celle de Lavoisier. Guyton en est le premier auteur, suivi de Lavoisier, Berthollet et Fourcroy.

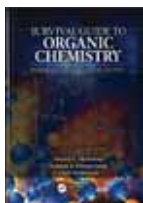
Sa venue à Paris avec son projet de nomenclature le conduisit à entrer dans ce cercle parisien, dont il devint rapidement un familier. Son avenir en a été bouleversé.

Avocat-général au Parlement de Dijon, membre actif de l'Académie des sciences, arts et belles lettres de cette ville, où il donnait des cours de chimie, il portait haut le rôle des sciences et de leurs applications. Il s'était déjà fait remarquer par son action pour l'assainissement d'une église et d'une prison par des fumigations d'acide chlorhydrique, par l'installation de paratonnerres ou par la création d'une nitrière. Il se passionna pour les aérostats, et notamment le ballon à hydrogène, et Dijon put voir s'élever leur académicien en avril 1784. Dès cette période, ses voyages à Paris, souvent en compagnie de Mme Picardet, son amie et future épouse, traductrice d'ouvrages de chimie étrangers, devinrent plus fréquents. Il s'y installa définitivement pendant la Révolution où, comme député de la Côte d'Or, il s'engagea totalement, notamment pour une diffusion des connaissances auprès du peuple, sous toutes ses formes. Il travailla notamment à la sauvegarde des saisies républicaines pour les futurs établissements d'enseignement ou les musées, puis dirigea l'École polytechnique après Gaspard Monge. Membre de l'Institut de France, il servit l'Empire qui le fit baron.

L'ouvrage ici n'est pas une biographie traditionnelle de savant, mais un recueil d'articles qui couvrent de vastes champs de son engagement dans la cité dans une période où de grands bouleversements se préparent, qu'il sut accompagner et dont il sut tirer parti en homme des Lumières. Le parcours familial l'inscrit dans une progression sociale en accord avec l'époque. C'est aussi un juriste renommé qui sut unifier le droit, et un grand bourgeois de province, devenant une célébrité nationale, que nous voyons vivre avec ces textes nourris par des documents d'archives locales et nationales autant que familiales.

Donc au-delà de sa postérité comme membre actif de la révolution chimique, Guyton méritait une histoire plus complète de ses multiples et diverses activités. L'ouvrage universitaire présenté ici, bien illustré, réalise cette ambition et nous fait connaître l'envergure d'un personnage aux intérêts multiples au service de la collectivité.

**Danielle Fauque**



**Survival guide  
to organic chemistry  
Bridging the gap  
from general chemistry**

P.E. McMahon, B.B. Khomtchouk,  
C. Wahlested  
654 p., 69 £  
CRC Press, 2017

Le trait d'humour du titre est résolument accrocheur. La pertinence, à moins que ce ne soit l'impertinence, d'un guide « de survie » au milieu hostile que serait la chimie organique est un clin d'œil à la mauvaise réputation de cette discipline auprès des étudiants de premier cycle universitaire. Cela traduit d'emblée l'expérience de l'auteur principal qui l'a enseignée sur le terrain pendant deux décennies. Cela donne aussi clairement le ton du livre, rédigé comme un manuel pratique dont l'objectif, selon les propres mots des auteurs, est d'aider les étudiants à obtenir « la bonne réponse ». Le point de départ est donc excellent : concentrer en un ouvrage les éléments de chimie générale nécessaires à l'acquisition des notions initiales de chimie organique. La construction est aussi adaptée puisque l'ouvrage est développé sous la forme de fiches synthétiques et de procédures détaillées permettant de résoudre pas-à-pas les questions de base de la discipline. Malgré cette vocation pédagogique, on peut regretter que les illustrations au sein des chapitres, sobres mais précises et détaillées, représentent la plupart des liaisons à angle droit sans respecter les valeurs d'angles canoniques. Pour établir ce pont entre chimie générale et chimie organique, ce livre est développé en dix-neuf chapitres avec exercices d'application corrigés. L'ensemble est lui-même complété de deux sections d'exercices corrigés qui représentent de l'ordre de trois cents pages, soit un peu moins de la moitié du livre. L'une comprend vingt-sept sujets d'examens et l'autre quatre séries de questions à choix multiples. Le livre se termine par un bref index. Les chapitres 1, 2, 3 et 6 décrivent comment appliquer et extrapoler les connaissances en chimie générale à l'étude de composés organiques.

Le contenu part des fondamentaux puisque les trois premiers chapitres définissent les liaisons covalentes et l'hybridation, détaillent la construction des structures de Lewis ainsi que les notions de géométrie et d'isométrie. Le chapitre 6 propose un guide pour l'analyse des interactions intermoléculaires avec leur impact sur la solubilité des composés dans différents milieux. Deux autres chapitres (4 et 5) réunissent les éléments de représentation structurale et de nomenclature de molécules organiques. Les notions de conformation des alcanes et cycloalcanes sont ensuite abordées au chapitre 7. Les trois suivants proposent des méthodes systématiques pour appliquer la thermodynamique et la cinétique aux réactions de chimie organique et aux concepts d'acide et de base. La présentation très synthétique du livre, dont chaque chapitre est structuré selon une progression point par point allant des concepts à leurs applications, est ici particulièrement adaptée au développement de ces notions pour lesquelles les chimistes organiciens en herbe sont parfois moins affins. L'ensemble des chapitres 11 à 18 traite des réactions de base de la chimie organique. Cela débute par la définition des notions élémentaires d'électrophilie et de nucléophilie suivie d'un guide général des mécanismes réactionnels en chimie organique brièvement illustré au travers des transformations fondamentales que sont l'halogénéation radicalaire, la substitution nucléophile, l'élimination et l'addition électrophile. Il s'ensuit un guide des concepts stéréochimiques et leur application aux additions électrophiles. Les trois derniers chapitres approfondissent les additions électrophiles et les additions/éliminations sur les systèmes  $\pi$ -conjugués, et enfin les oxydo-réductions, les additions et les additions/éliminations sur les carbonyles. Le chapitre 19 propose en fin d'ouvrage un guide pour l'application des concepts fondamentaux de la spectroscopie par RMN à l'analyse des molécules organiques. L'absence du moindre spectre en rend cependant le contenu assez abstrait.

En résumé, dans sa construction synthétique, ce livre s'apparente à un recueil très dense de supports de travaux dirigés de niveau licence. Par vocation, il représente donc un excellent guide pour s'approprier avec méthode et rigueur les concepts

fondamentaux de la chimie organique. Il peut aussi très bien servir au rappel ou à la clarification de ces notions et de leurs applications pour des étudiants de niveaux plus avancés, ou venant d'une autre discipline, comme la biologie par exemple. La question principale est peut-être celle de la pertinence de recourir pour ce faire à un ouvrage en langue anglaise. Dans cette optique, on lui préférera certainement d'excellentes alternatives structurées en fiches de langue française. En revanche, ce livre constitue certainement une source précieuse de supports pédagogiques utile aux jeunes enseignants en quête de méthodes éprouvées pour surmonter la barrière énergétique parfois rencontrée dans la transmission des bases de la chimie organique.

**Yves Génisson**



**Introduction to solid state ionic  
Phenomenology and applications**

C.S. Sunandana  
529 p., 78,40 £  
CRC Press, 2016

Comme le montre son titre, l'ouvrage de C.S. Sunandana (Université de Hyderabad, Inde) est très ambitieux. Il compte dix chapitres – What is solid state ionic, Solid state ionic materials, Materials synthesis, Materials characterization, Phase transitions in solid state ionic materials, Phonons, Electronique, The all solid state battery, Fuel cells and sensors, Nanoionic – ainsi qu'un important index. Chaque chapitre se conclut par cinq à dix problèmes en relation avec des références. Sur de nombreux points, l'ouvrage remplit l'objectif.

Le premier chapitre introduit le contexte historique avec les dates marquantes concernant les électrolytes solides et présente les différents types de solides (isolants, semi-conducteurs, métaux), ainsi que les principales connaissances nécessaires à la compréhension des relations structure-défauts -propriétés (électriques). Après la présentation des diagrammes de phases, l'auteur liste les principales familles de matériaux (conducteurs

par ion  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , oxydes, fluorures...), puis les nombreuses méthodes de synthèse (hautes températures, voies liquides, gel, autoclaves, mécano-synthèse), les nombreuses techniques de dépôts de film sous vide, de l'évaporation à l'implantation ionique et à la réalisation de batteries. Les méthodes de caractérisation structurales, spectroscopiques, électriques et électrochimiques sont présentées. Une sélection de transition de phase permet d'introduire les modélisations utiles. La dynamique dans la zone de Brillouin (ZB) est explicitée pour de nombreux composés. Les questions relatives à la nature des liaisons chimiques ne sont abordées que dans le chapitre sur la structure électronique qui présente de nombreux diagrammes de bande,

calculés dans la ZB, par différentes méthodes dont la DFT. Les deux derniers chapitres donnent les caractéristiques, en particulier électrochimiques des batteries, piles à combustible et capteurs.

L'ouvrage reproduit de très nombreuses figures tirées de la littérature. C'est une richesse et une faiblesse de ce livre comme malheureusement de beaucoup d'ouvrages récents: les figures n'ont pas été construites de façon pédagogique pour supporter la présentation des concepts et de nombreuses font double emploi, mais pour enseigner, cela évitera de chercher sur Google. On notera des manques importants, par exemple quelques lignes seulement sur les conducteurs protoniques, sur l'alumine bêta, et rien sur le Nafion®

(absents aussi de l'index), alors que des applications à grande échelle utilisent ces électrolytes solides. La principale caractéristique des « bons » électrolytes solides, une faible énergie d'activation, n'est discutée qu'à la marge. Enfin, rien sur les supraconducteurs YBaCuO qui illustrent parfaitement la complexité et la richesse de l'ionique du solide avec des composés où dans un même cristal l'existence de liaisons covalentes, ioniques et métalliques confère toute la richesse de leurs propriétés.

Le livre sera utile comme base de données pour toutes personnes déjà au fait de la discipline, et permettra aux débutants un survol de ce champ de recherche.

**Philippe Colombar**

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

### Chimie et biologie de synthèse

#### *Les applications*

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

Il se passe en biologie de synthèse ce qui s'est passé en chimie aux siècles précédents. La connaissance des éléments chimiques, de la nature des réactions et des liaisons chimiques a conduit à l'explosion d'une industrie chimique qui a bouleversé nos vies quotidiennes. Aujourd'hui la connaissance du génome d'un organisme et la capacité de le modifier profondément ou même d'insérer des gènes qui n'existent pas dans la nature (ingénierie du génome) permettent le contrôle de fonctions biologiques complexes de cet organisme vivant.

La biologie de synthèse sait ainsi amener les organismes simples (bactéries, levures) à « faire le travail » qu'on souhaite, comme produire un médicament ou réaliser des réactions chimiques autrement inatteignables. Elle donne ainsi progressivement naissance à une toute nouvelle branche industrielle capable de bouleverser tant la gestion de la santé (médicaments, diagnostics) que celle de l'environnement (gestion des ressources ou gestion des déchets organiques). Des chercheurs et des industriels viennent ici expliquer d'une manière compréhensible, appuyée sur des exemples, leurs recherches et leurs réalisations. Les perspectives de la biologie de synthèse – si impressionnantes qu'on la qualifie souvent de créatrice de nouveaux organismes vivants parce qu'elle crée de nouveaux génomes donc de nouvelles machineries enzymatiques – apparaissent dans un contexte concret.



ISBN : 978-2-7598-2315-4  
256 pages couleur  
Prix : 25 € TTC

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

**edp sciences**



**Et vous,  
vous vous sentez  
comment dans  
le 17<sup>e</sup> élément ?**

# Agenda

23-24 janvier 2019

## Energy storage 2019

Bruxelles (Belgique)

[www.wplgroup.com/aci/event/energy-storage-conference](http://www.wplgroup.com/aci/event/energy-storage-conference)

30 janvier 2019

## Le patrimoine français des instruments scientifiques

*Colloque du groupe d'Histoire de la chimie*

Paris

Voir p. 58.

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

31 janvier 2019

## Forum Horizon Chimie

Paris

<https://forumhorizonchimie.fr>

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

## JCC 2019

*Journées de chimie de coordination*

Montpellier

<https://jcc2019.sciencesconf.org>

13 février 2019

## Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité

Paris

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

Voir 2<sup>e</sup> de couverture.

<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/colloque-chimie-et-alexandrie-dans-lantiquite>

13-14 février 2019

## Lignofuels 2019

Oslo (Norvège)

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

13-15 février 2019

## JNano 2019

*Journées nanosciences*

Rennes

Voir p. 58.

<https://jnano2019.sciencesconf.org>

14 février 2019

## Techinnov 2019

*Business & innovation*

Paris

[www.techinnov.events](http://www.techinnov.events)

15-16 février 2019

## Village de la Chimie

Paris

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

25-27 février 2019

## CSM 2019

*Colloidal science and metamaterials*

Paris

[www.csm2019.com](http://www.csm2019.com)

7-8 mars 2019

## Identiplast 2019

*14<sup>th</sup> International conference*

*on the recycling and recovery of plastics*

Londres (Royaume-Uni)

[www.identiplast.eu](http://www.identiplast.eu)

18-22 mars 2019

## 8<sup>th</sup> ICSPS

*International conference*

*on swimming pool & spa*

Marseille

Chemical and microbiological risks:

health impacts, occurrence, analysis,

treatment and impact mitigation.

<https://8thswimpoolspa.sciencesconf.org>

25-28 mars 2019

## Congrès annuel du Groupe français d'étude des composés d'insertion (GFECI)

Obernai

<https://gfeci2019.sciencesconf.org>

26-28 mars 2019

## Forum Labo

*Salon des fournisseurs de matériels et services pour le laboratoire*

Paris

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

1-3 avril 2019

## JS-SCF-BPL 2019

*Journées scientifiques*

*SCF Bretagne et Pays de la Loire*

Trégastel

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

4 avril 2019

## La chimie durable: un effet de mode ou une véritable révolution ?

*Premier colloque du groupe*

*Chimie durable*

Villeurbanne

Voir p. 58.

[www.weezevent.com/la-chimie-durable-un-effet-de-mode-ou-une-veritable-revolution](http://www.weezevent.com/la-chimie-durable-un-effet-de-mode-ou-une-veritable-revolution)

9-11 avril 2019

## WNFC 2019

*World nuclear fuel cycle conference*

Miami (FL, États-Unis)

[www.wnfc.info](http://www.wnfc.info)

23-25 avril 2019

## AMARE 2019

*International conference*

*on applications of multiscale*

*approaches in environmental chemistry*

Rennes

<https://amare2019.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)

26 avril 2019

## 26<sup>e</sup> Journée de la chimie

Nice

<http://journées-chimie-paca.fr>

8-9 mai 2019

## CO<sub>2</sub> reuse summit

Berlin (Allemagne)

<https://reuseco2.com>

15-17 mai 2019

## SupraBio 2019

*6<sup>th</sup> International symposium*

*on supramolecular systems*

Barcelone (Espagne)

<https://premc.org/conferences/supramolecular-systems>

19-24 mai 2019

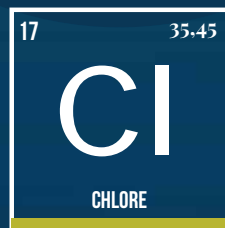
## 14<sup>th</sup> IUPAC international congress of crop protection chemistry

Gand (Belgique)

[www.iupac2019.be](http://www.iupac2019.be)

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





Le chlore est le 17<sup>e</sup> élément du tableau périodique des éléments. On produit plus de **140 000 t** de dérivés du chlore pour garantir la qualité de l'eau des piscines.

Rendez-vous sur

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

#GracealaChimie

## En direct du Bureau

### Le nouveau Bureau de la SCF



De gauche à droite: Albert Descoqs, Jean-François Rousseau, Yves Génisson, Patricia Pineau, Marc Taillefer, Aline Auroux et Alexandre Hervé. © SCF.

Le 3 décembre dernier, lors de la première réunion du nouveau Conseil d'administration constitué en novembre, il a été procédé à l'élection du Bureau pour les années 2018-2021.

Ont été élus :

Marc Taillefer : président.

Aline Auroux : secrétaire générale.

Albert Descoqs : trésorier.

Yves Génisson : vice-président (coordination générale et entités opérationnelles).

Alexandre Hervé : vice-président (jeunes chimistes).

Jean-François Rousseau : vice-président (industrie).

Patricia Pineau : rédactrice en chef de *L'Actualité Chimique*.

### À propos du 9<sup>e</sup> séminaire



SCF 9, 3-4 décembre 2018, Magny-le-Hongre. © SCF.

La fin de l'année 2018 a vu le renouvellement du Conseil d'administration et l'élection d'un nouveau Bureau. Ces deux instances se sont saisies des orientations stratégiques impulsées par la nouvelle présidence et travaillent déjà à mettre en place les outils et leviers nécessaires à leur réalisation durant la mandature à venir. Un message fort illustrant cette inflexion réside dans l'élection de trois vice-présidents aux entités opérationnelles, au réseau jeunes (RJ) et à l'industrie. La tenue des élections a immédiatement précédé

l'ouverture du 9<sup>e</sup> séminaire, lieu d'échange au sein duquel des vecteurs d'évolution, en phase avec les objectifs affichés par les nouvelles instances, ont été identifiés. Parmi eux, notons en particulier le lancement d'une réflexion générale sur nos moyens et notre politique de communication, tant interne qu'externe : refonte globale et en profondeur du site Internet de la SCF – fusion avec le site de *L'Actualité Chimique* –, stratégie d'intégration des vidéos, mise en place d'un format plus dynamique de notre newsletter, démarche proactive vers des communautés insuffisamment présentes à la SCF telles que le monde de l'enseignement, de l'industrie ou encore de la société civile, et rapprochement avec des sociétés savantes sœurs au travers d'un partage de l'information et la construction d'actions communes.

### Promotion 2018 des Membres distingués

Vingt-deux membres ont été distingués :

#### **Membres distingués seniors**

Pierre Avenas, Jacques Bousquet, Henry Chermette, Lorraine Christ, Florence Epron, Robert Guillaumont, Philippe Knauth, Patrick Lacroix-Desmazes, Frédéric Leroux, Lionel Montagne, Xavier Pannecoucke, Michel Pouchard, Laurent Pouységu, Olivia Reinaud, Anne Szymczak, Jacques Védrine et Michel Verdaguer.

#### **Membres distingués juniors**

Gaëlle Blond, Odile Dechy-Cabaret, Jean-Nicolas Dumez, Clarisse Péan et Michel Sliwa.

Pour rappel, le titre de « Membre distingué » (senior ou junior) est attribué lors de la réunion de fin d'année du Conseil d'administration après propositions des entités de la SCF (divisions scientifiques, sections régionales) et validation par le Bureau, en reconnaissance de sa contribution dans le domaine de la chimie et pour ses engagements personnels envers la communauté des chimistes.

Comme pour les promotions précédentes, les diplômes seront remis aux lauréats dans le cadre de la cérémonie officielle de remise des prix nationaux et binationaux qui se tiendra au printemps prochain.

### Médailles du Centenaire

La Médaille du Centenaire est remise à une personne physique ou à une institution pour reconnaître des services éminents rendus à la Société Chimique de France. Deux personnalités sont ainsi honorées pour leurs nombreux engagements :



**Jacqueline Belloni**, notamment au sein de la division Chimie physique, et pour sa participation attentive, critique et pertinente aux publications de *L'Actualité Chimique*, en particulier celles des jeunes lauréats qu'elle a accompagnés avec soin.



**Jean-Claude Bernier**, pour sa particulière implication dans *L'Actualité Chimique*, où ses chroniques pertinentes et très instructives ont été une source inépuisable d'informations pour nos lecteurs sur des sujets d'actualité sans cesse renouvelés.

## Accord « Chimie verte » avec la CCS



Un accord de collaboration entre la « Green Chemistry Division » de la Société Chimique de Chine (CCS), représentée par son président, le professeur Ming-Yuan He, et le groupe Chimie durable de la Société Chimique de France (SCF), représenté par Gilberte Chambaud, a été signé le 28 novembre dernier à Shanghai lors de la cérémonie d'ouverture de la 3<sup>e</sup> conférence F2CGChem (French-Chinese Conference on Green Chemistry). Cet accord vient en appui de l'accord général renouvelé en mai 2018 entre la SCF et la CCS et consolide les liens entre les communautés française et chinoise dans ce domaine particulier.

La conférence sur la chimie verte réunit tous les deux ans les deux communautés, alternativement en France (Lyon) et en Chine (Shanghai). La prochaine aura lieu à Lyon en septembre 2020.

## Prix des sections régionales 2018

### Prix de thèse SCF Aquitaine

#### • Camille Bakkali-Hassani



Les travaux de cette thèse, intitulée « Polymérisation par activation du monomère : de la synthèse de polyaziridines à celle de polyamides hautes performances » et encadrée par Stéphane Carlotti au Laboratoire de chimie des polymères organiques (LCPO, Bordeaux), portaient sur l'étude de la polymérisation par ouverture de cycle de monomères hétérocycliques tels que les lactames et les aziridines par une stratégie d'activation du monomère. Dans une première partie, la polymérisation organocatalysée par des carbènes *N*-hétérocycliques de monomères originaux activés par greffage covalent de groupements électroattracteurs, les *N*-sulfonyl aziridines, a été étudiée en présence d'amorceurs de nature chimique variée. Des amines secondaires tosylées, des amines secondaires non activées ainsi que des amorceurs comportant des fonctions réactives pour des réactions de post-modification, ont ainsi démontré leur potentiel pour le contrôle de la polymérisation des aziridines. La nature vivante/contrôlée et la grande tolérance de cette méthode de polymérisation ont également permis la synthèse de copolymères à blocs originaux. Dans une seconde partie,

la combinaison simultanée des réactions d'ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactame et des réactions de condensation des dérivés d'aminobenzoate a permis la synthèse en une étape de copolymères aliphatique-aromatiques aux propriétés thermiques améliorées (notamment la température de transition vitreuse).

#### • Kevin Antien



La chimie des composés iodés hypervalents, ou organoiodanes, suscite un engouement croissant de la part de la communauté scientifique depuis maintenant près de trente ans. Les efforts de recherche sont de nos jours orientés de manière prépondérante vers des applications en synthèse asymétrique, principalement au travers de l'utilisation d'architectures organoiodées chirales. À ce jour, seules les chiralités centrales et axiales sont exploitées dans l'élaboration de tels objets. L'emploi d'iodanes achiraux (*i.e.* en synthèse asymétrique) en présence d'additifs chiraux a par ailleurs été largement négligé par la communauté. La chiralité hélicoïdale est incarnée en chimie organique par les hélicènes. Ces composés polyaromatiques sont des objets fascinants de par leurs propriétés structurales, électroniques et chiroptiques hors du commun. Ils sont le centre d'une attention considérable dans de nombreux domaines de recherche allant de la catalyse asymétrique à l'élaboration de diodes électroluminescentes organiques. Jamais la chiralité hélicoïdale n'a été exploitée en chimie de l'iode hypervalent. Les travaux de cette thèse, intitulée « Développement de nouveaux réactifs iodés hypervalents chiraux hélicéniques. Synthèse collective stéréodivergente d'alcaloïdes de *Securinega* » (sous la direction de Stéphane Quideau et Philippe Peixoto, Institut des sciences moléculaires, UMR 5255) traitent en premier lieu de l'élaboration d'une méthodologie asymétrique de désaromatation oxygénante de phénols faisant usage d'un

### Témoignages de chimistes : la série continue !



**Amandine Flourat**, ingénieure d'études, et **Fanny Brunissen**, assistante ingénieure au Centre européen de biotechnologie et bioéconomie (CEBB, chaire ABI-AgroParisTech), décrivent leur rôle en synthèse organique et analyse au sein de la bioraffinerie de Pomacle-Bazancourt. Elles nous font part de la richesse et de la pluridisciplinarité de leur travail qui englobe la notion de bioéconomie, ouvrant une vision globale sur la chaîne de valeurs, des agroressources (plantes, déchets...) aux produits finaux. Une belle contribution à la transition énergétique.

• <https://youtu.be/R6zesVqktVs>

iodane- $\lambda^3$  achiral en présence d'un agent de transfert de phase issu des alcaloïdes du quinquina. Dans une seconde partie a été abordée la synthèse asymétrique d'un nouvel iodoarène hélicénique et ses premières applications dans des réactions de désaromatisation oxygénante de phénols. Ce travail traitait en dernier lieu d'une synthèse totale, collective et stéréodivergente de douze alcaloïdes de *Securinega*, une classe de métabolites secondaires retrouvés dans de multiples plantes des genres *Securinega* (*Flueggea*), *Phyllanthus*, *Margaritaria* et *Breynia* de la famille Phyllanthaceae. Depuis près d'un demi-siècle, la biogenèse de ces molécules naturelles demeure partiellement incomprise. La synthèse développée au cours de cette thèse avait pour vocation d'améliorer la compréhension du mécanisme biosynthétique à l'origine de ces substances. Il a ainsi été établi qu'au travers d'une étape clé de condensation aldolique, la stéréodivergence observée dans la nature pouvait être reproduite.

## Manifestations

**30 janvier 2019**

### Regards sur le patrimoine français des instruments scientifiques

Paris

Proposée par le groupe d'Histoire de la chimie, cette journée se tiendra à la SCF (250 rue Saint-Jacques, Paris 5<sup>e</sup>), de 13 h 30 à 18 h, avec au programme :

-Françoise Khantine-Langlois (vice-présidente de l'ASEISTE) : *Pour inventorier et faire connaître le patrimoine de l'enseignement : l'ASEISTE* (Association de sauvegarde et d'étude des instruments scientifiques et techniques de l'enseignement).

-Georges Le Guillanton (directeur de recherche honoraire au CNRS, professeur émérite, Université catholique de l'Ouest) : *À l'Université Catholique de l'Ouest (Angers), un remarquable patrimoine scientifique à découvrir.*

-Dominique Bernard (association Rennes en Sciences) : *Un trésor scientifique redécouvert: la collection d'instruments scientifiques de la Faculté des sciences de Rennes (1840-1900).*

-Bernard Bodo (professeur émérite, Chimie des substances naturelles, CNRS/MNHN) : *De la chimie des plantes médicinales à la chimie expérimentale enseignée: appareils et instruments utilisés du XVII<sup>e</sup> au XIX<sup>e</sup> siècle au Muséum.*

-Denis Beaudouin (Comité d'histoire de la SEIN (Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale), Commission du patrimoine de l'ESPCI, Paris) : *Un physicien et le parfumeur: Charles Féry et son spectrographe UV.*

• **Entrée libre sur inscription\***.

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

**13-15 février 2019**

### JNano 2019

Journées nanosciences

Rennes

Organisée par la subdivision Nanosciences de la division Chimie physique, cette manifestation qui se tiendra au pôle numérique Rennes Beaulieu (PNRB) réunira des physiciens, des chimistes et des biologistes travaillant dans les thématiques «nanosciences». Seront ainsi abordés

les nanobiotechnologies, la nanoélectronique, la nanophotonique, les nanostructures, les nanoobjets catalytiques et les composites hybrides.

Conférenciers invités: Franck Artzner (IPR, Université de Rennes), Vincent Forge (CEA-BIG, Grenoble), Serge Palacin (CEA IRAMIS-NIMBE, Paris), Olivier Thomas (IMPNP, Université d'Aix-Marseille).

• **Inscriptions jusqu'au 15 janvier.**

<https://jnano2019.sciencesconf.org>

**4 avril 2019**

### La chimie durable :

#### un effet de mode ou une véritable révolution ?

Premier colloque du groupe Chimie durable

Villeurbanne



Les enjeux de la chimie durable sont au cœur des préoccupations des acteurs des secteurs publics et privés. Parmi celles-ci, la raréfaction des ressources et les conséquences néfastes du changement climatique sont des problématiques pour lesquelles des solutions cohérentes doivent être proposées à court et à moyen terme. L'objectif de cette journée est de faire le point sur les évolutions en cours et

l'avancée des innovations en chimie durable aussi bien dans les laboratoires publics que dans l'industrie.

Conférenciers invités : Aicha El Khamlichi (ADEME Angers), Hélène Olivier-Bourbigou (IFPEN Lyon), Norbert Patouillard (Pennakem), Franck Dumeignil (Université de Lille).

Le nombre de places étant limité, **l'inscription** est recommandée dès que possible et **avant le 15 mars**.

• [www.weezevent.com/la-chimie-durable-un-effet-de-mode-ou-une-veritable-revolution](http://www.weezevent.com/la-chimie-durable-un-effet-de-mode-ou-une-veritable-revolution)

**19-24 mai 2019**

### GECOM-CONCOORD

Groupe d'étude de chimie organométallique et concertation en chimie de coordination

Erquy

Parrainé par la division Chimie de coordination, ce congrès réunit traditionnellement sur une semaine les acteurs nationaux des domaines de la chimie de coordination et de la chimie organométallique, avec des applications multiples s'étendant de la catalyse homogène aux matériaux moléculaires et à la chimie bioinorganique.

Conférenciers invités : Laure Catala (ICMMO, Université Paris-Sud), Éric Clot (ICG, Université de Montpellier), François-Xavier Coudert (IRCP, Chimie ParisTech), Nicolai Cramer (LCSA, EPFL, Suisse), Valérie Heitz (LSAMM, Université de Strasbourg), Michael Hill (Department of Chemistry, University of Bath, Royaume-Uni), Blanca Martin-Vaca (LHFA, Université Toulouse III), Jonathan Nitschke (Department of Chemistry, University of Cambridge, Royaume-Uni), Grégory Nocton (LCM, École Polytechnique), Guy Royal (DCM, Université Grenoble Alpes), Roberta Sessoli (LAMM, Università di Firenze, Italie), Jalila Simaan (iSm2, Aix-Marseille Université).

• <https://gecomconcoord19.sciencesconf.org>

## L'amplification d'énantiosélectivité en catalyse

L'obtention de molécules chirales les plus énanti-enrichies possible reste un défi aussi bien dans le domaine académique que dans le domaine industriel. En effet, ces molécules, idéalement énantio-pures, peuvent servir de briques moléculaires pour la synthèse de produits naturels biologiquement actifs, de médicaments ou de matériaux aux propriétés chiroptiques singulières. Dans le cas des médicaments optiquement actifs, par exemple, il est crucial de contrôler la chiralité car un énantiomère du médicament peut avoir l'effet thérapeutique escompté, alors que son image, l'autre énantiomère, peut posséder un effet indésirable. C'est le cas du triste ment célèbre thalidomide prescrit aux femmes enceintes comme antinauséux, dont l'un des énantiomères a un effet tératogène.

La catalyse énantiosélective est en train de devenir l'un des outils privilégiés pour la construction de molécules chirales tout en contrôlant la stéréochimie de la cible synthétique. Se pose donc le problème pour le chimiste organicien de savoir comment améliorer l'énantiosélectivité des réactions catalytiques qu'il développe. Deux approches principales sont couramment employées pour cela : l'optimisation des paramètres physico-chimiques (température, pression, concentration, ajout d'additifs...), souvent fastidieuse et pouvant conduire à une amélioration mais qui restreint parfois la généralité de la réaction, et la modification de la structure du catalyseur, dont l'impact n'est néanmoins pas toujours prédictible, rendant le design de celui-ci difficile. En effet, de telles modifications affectent directement les états de transition amenant soit à l'un des énantiomères, soit à l'autre. Une alternative à ces deux leviers sur lesquels peuvent jouer les chimistes est possible, mais elle nécessite un changement radical de stratégie dans l'élaboration des molécules chirales hautement énanti-enrichies.

### Le principe de Horeau : amplification par duplication

Au début des années 1970, Alain Horeau (1909-1992), professeur au Collège de France et l'un des pères de la synthèse asymétrique, publie un article fondateur qui sera la base de ce que l'on appellera ensuite le principe de Horeau. Il s'intitule « Nouvelle méthode pour porter au maximum la pureté optique d'un produit partiellement dédoublé sans l'aide d'aucune substance chirale » [1]. Derrière ce titre quelque peu mystérieux se cache une méthode assez simple. En effet, il propose en partant d'une molécule chirale partiellement énanti-enrichie – un alcool secondaire dans son exemple – de la dupliquer à l'aide d'un espaceur achiral – un carbonate – pour former deux diastéréomères. Cette duplication statistique conduit à la formation d'un diastéréomère *méso*, c'est-à-dire achiral, et d'un autre diastéréomère optiquement actif sous la forme d'une paire *d,l* de dimères homochiraux. Ces diastéréomères sont séparables par des techniques classiques de laboratoire. En clivant l'espaceur du diastéréomère énanti-enrichi, l'alcool est restauré avec une meilleure énanti-sélectivité, alors que la même opération avec le diastéréomère *méso* conduit à un racémique. L'énantiomère minoritaire dans une duplication statistique se retrouvera principalement dans le diastéréomère *méso* et formera très peu de diastéréomère optiquement actif. L'énantiomère majoritaire sera principalement à l'origine du diastéréomère optiquement actif. Avec un tel procédé, un alcool avec un rapport énantiomérique (re) de 80:20 conduit à une augmentation de la pureté optique jusqu'à un re de 93:7 (figure 1). Ce bénéfice s'accompagne en revanche d'un sacrifice en termes de rendement puisque la matière correspondant au diastéréomère *méso* est perdue.

Ce principe de duplication a ensuite été étendu aux réactions catalytiques énantiosélectives sur des substrats polyfonctionnels [2]. Ceux-ci subissent alors plusieurs transformations, où chaque réaction agit comme un filtre améliorant l'énantiosélectivité à chaque étape jusqu'au produit final. Deux scénarios mécanistiques d'amplification sont alors envisageables.

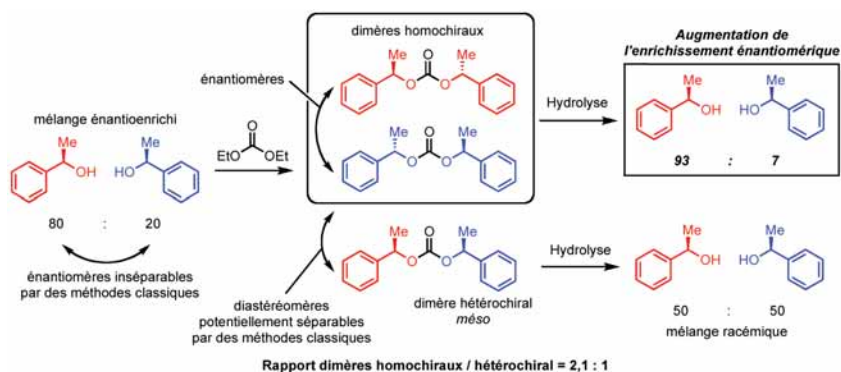


Figure 1 - Illustration de l'amplification par duplication.

### Amplification soustractive

Un premier scénario assez classiquement employé consiste à effectuer la désymétrisation de molécules prochirales [3] ou de composés *méso* [4]. Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé le transfert d'acyle énantiosélectif organocatalysé pour réaliser des réactions de désymétrisation de diols *méso* [5-6] (figure 2). Dans ces études, nous cherchons à briser la symétrie des substrats *méso*, comme le diol-1,3 **1**, en effectuant une estérification la plus sélective possible sur une des deux fonctions hydroxyle énantiotopiques pour former le monoester **2**. Au cours de ces réactions, nous avons observé la formation d'une faible quantité de diester *méso* **3** qui provient donc de l'acylation catalytique du monoester **2**. Nous avons pu observer que l'excès énantiomérique du monoester **2** progressait au cours de l'avancement de la réaction. Ceci est révélateur d'un phénomène d'amplification soustractive. En effet, le scénario mécanistique retenu est le suivant : le diol *méso* **1** subit une réaction de désymétrisation fournissant un mélange de monoesters **2** et *ent*-**2** (le préfixe *ent* signifie « énantiomère de »), et ce mélange d'énantiomères, dans les conditions de la réaction, est impliqué dans une réaction de dédoublement cinétique qui consomme majoritairement l'énantiomère minoritaire *ent*-**2** (figure 3). La désymétrisation et le dédoublement

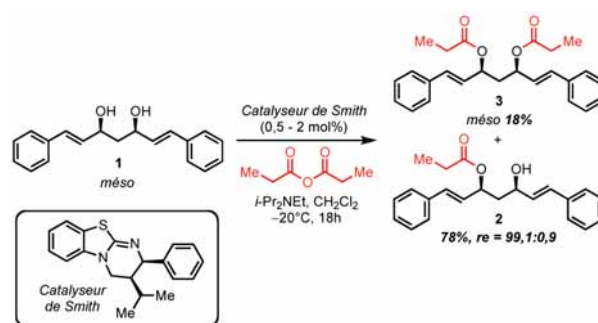


Figure 2.

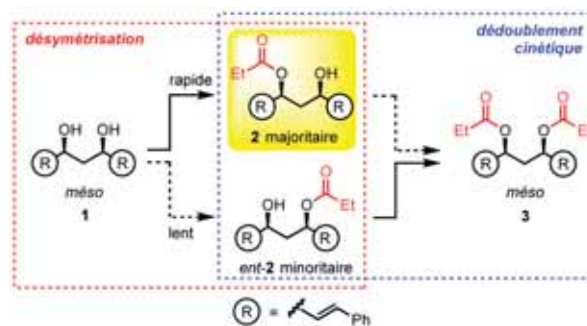


Figure 3.

cinétique fonctionnent ainsi de façon synergique. Le catalyseur, ici une isothiourée chirale (le catalyseur de Smith) [7], sélectionnée après le criblage de plusieurs catalyseurs de transfert d'acyle, est capable de « reconnaître » la configuration absolue de l'alcool qu'il va estérifier. La formation du monoester **2** majoritaire résulte d'une vitesse de réaction supérieure par rapport à la formation de *ent-2*. Ce dernier produit minoritaire, présentant toujours l'alcool de configuration favorable pour une estérification par le catalyseur chiral, peut être ainsi engagé *in situ* dans une seconde acylation. Comme l'énantiomère minoritaire *ent-2* est consommé plus rapidement dans cette seconde transformation, cela conduit à une amélioration du rapport énantiomérique (*re*) en faveur du monoester **2**. D'une certaine manière, l'énantiomère minoritaire est « soustrait », formant le diester *méso* **3** qui est le sacrifice à consentir en termes de rendement pour obtenir **2** avec une énantiosélectivité accrue.

## Amplification additive

Un scénario moins classique consiste à employer un substrat bifonctionnel qui peut être deux fois reconnu par le catalyseur, c'est-à-dire subir deux transformations successives très rapidement. Dans ce cas, nous avons émis l'hypothèse qu'un mélange racémique de diols-1,3 *anti* **4/ent-4** pourrait être un excellent substrat pour cet autre type d'amplification (figure 4). Les deux réactions catalysées travaillant en synergie sont ici deux dédoublements cinétiques. Quand le mélange racémique **4/ent-4** est mis dans les conditions de la réaction d'acylation organocatalysée avec le même catalyseur que précédemment, le diol **4** de configuration (*S,S*) est récupéré quasiment énantio pur avec un rendement de 41 % (sachant que l'on ne peut pas excéder les 50 %) et le diester *ent-6* de configuration (*R,R*) est obtenu avec le même rendement et une excellente énantiosélectivité. Ce résultat a validé notre hypothèse initiale.

Le scénario mécanistique diffère de l'amplification soustractive. En effet, le catalyseur reconnaît les fonctions alcool d'une configuration donnée. Si le catalyseur acyle sélectivement les alcools de configuration *R*, une première estérification se produit sur le diol (*R,R*) **4**, correspondant à un dédoublement cinétique (figure 5). Comme le second alcool est également de configuration *R*, le monoester intermédiaire **5** subit une deuxième acylation formant le diester **6** via un autre dédoublement cinétique. Si le catalyseur « se trompe » en acylant le mauvais énantiomère du diol (*ent-4*), il va alors produire un

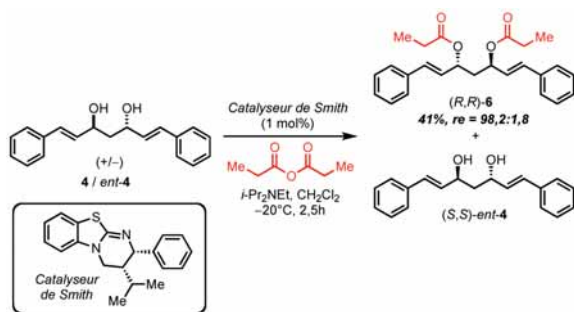


Figure 4.

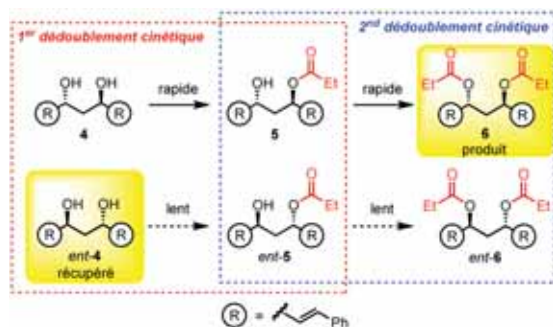


Figure 5.

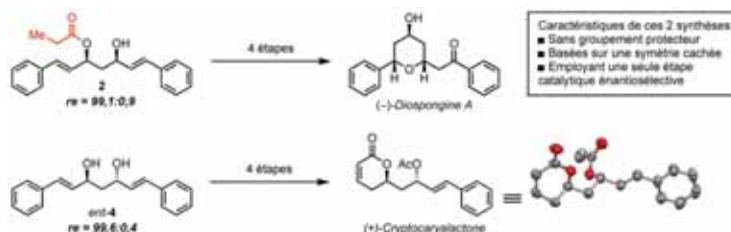


Figure 6.

monoester *ent-5* en faible concentration dans le milieu réactionnel. Par ailleurs, ce monoester sera mal reconnu par le catalyseur, limitant la production du diester *ent-6*. La fraction monoester est ici la partie sacrificielle permettant d'obtenir le diester **6** et de recouvrer *ent-4* avec une excellente énantiosélectivité. Ce double dédoublement cinétique catalytique (DoCKR : « double catalytic kinetic resolution ») fonctionne très bien avec des substrats  $C_2$ -symétriques, mais également des diols-1,3 *anti* non- $C_2$ -symétriques. Ceci ouvre des opportunités considérables pour l'accès à des briques moléculaires hautement énantioenrichies dans chacune des configurations.

## Applications en synthèse : vers une économie de réactifs chiraux

Ces briques quasiment énantio-pures ont été utilisées dans des synthèses totales de produits naturels. En effet, le monoester **2** a été employé pour effectuer l'une des synthèses les plus efficaces de la diospongine A [6], un anti-ostéoporotique naturel (figure 6). Par ailleurs, le diol *ent-4* a servi à l'obtention de la (+)-cryptocaryalactone après seulement quatre étapes supplémentaires [8], constituant la synthèse la plus courte de cette molécule aux propriétés anti-germinatives. Ces deux synthèses ont en commun de ne pas employer de groupement protecteur, de se baser sur une stratégie de détection de symétrie cachée et de n'avoir qu'une seule étape catalytique énantiosélective dans chacune de leur séquence synthétique. Ce dernier point permettant d'envisager un nouveau type d'économie : l'économie de réactifs chiraux [4].

## Une stratégie puissante

Dans ces processus d'amplification, souvent mal identifiés dans la bibliographie, le diastéréocontrôle précède l'énantiocontrôle, ce qui diffère des approches classiques pour les motifs visés. Jusqu'à présent, ces processus d'amplification ont été davantage perçus comme des effets anecdotiques que conceptualisés comme les bases d'une puissante stratégie d'obtention de molécules hautement énantioenrichies.

- [1] Vigneron J.-P., Dhaenens M., Horeau A., Nouvelle méthode pour porter au maximum la pureté optique d'un produit partiellement dédoublé sans l'aide d'aucune substance chirale, *Tetrahedron*, **1973**, 29, p. 1055.
- [2] Rautenstrauch V., The two expressions of the Horeau principle, nth-order Horeau amplifications, and scales for the resulting very high enantiopurities, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1994**, 131, p. 515.
- [3] Pour des travaux pionniers, voir : Stuart L., Schreiber S.L., Schreiber T.S., Smith D.B., Reactions that proceed with a combination of enantiotopic group and diastereotopic face selectivity can deliver products with very high enantiomeric excess: experimental support of a mathematical model, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, p. 1525.
- [4] Pour une revue, voir : Merad J., Candy M., Pons J.-M., Bressy C., Catalytic enantioselective desymmetrization of *meso* compounds in total synthesis of natural products: towards an economy of chiral reagents, *Synthesis*, **2017**, 49, p. 1938.
- [5] Roux C., Candy M., Pons J.-M., Chuzel O., Bressy C., Stereocontrol of all-carbon quaternary centers through enantioselective desymmetrization of *meso* primary diols by organocatalyzed acyl transfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, p. 766.
- [6] Merad J., Borkar P., Bouyon Yenda T., Roux C., Pons J.-M., Parrain J.-L., Chuzel O., Bressy C., Highly enantioselective acylation of acyclic *meso* 1,3-diols through synergistic isothiouraea-catalyzed desymmetrization/chiroablative kinetic resolution, *Org. Lett.*, **2015**, 17, p. 2118.
- [7] Pour une revue, voir : Merad J., Pons J.-M., Chuzel O., Bressy C., Enantioselective catalysis by chiral isothiouraea, *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, 34, p. 5589.
- [8] Merad J., Borkar P., Caijo F., Pons J.-M., Parrain J.-L., Chuzel O., Bressy C., Double catalytic kinetic resolution (DoCKR) of acyclic *anti*-1,3-diols: the additive Horeau amplification, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 16052.

Cette fiche a été réalisée par **Cyril BRESSY**, professeur à Aix Marseille Université (AMU), Institut des Sciences Moléculaires de Marseille (UMR 7313) (cyril.bressy@univ-amu.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (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*	
	France	DROM-COM / Zone 1**	Zone 2**	France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 145 €	<input type="checkbox"/> 160 €	<input type="checkbox"/> 55 €	
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 160 €	<input type="checkbox"/> 175 €	<input type="checkbox"/> 70 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 245 €	<input type="checkbox"/> 260 €	<input type="checkbox"/> 155 €	

\* Courriel obligatoire \*\* Zone 1 : Union européenne et Suisse ; Zone 2 : reste du monde.

## 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 XXIe 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 XXIe 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 et biologie de synthèse - Les applications (janv. 2019) : 25 €
- 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 €



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**

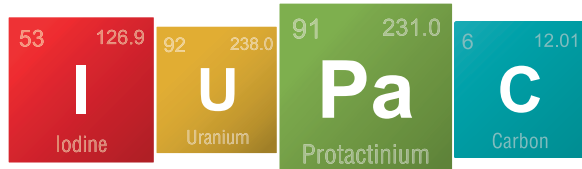
- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF  souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal  
France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90  
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)

*Under the High Patronage of  
Mr Emmanuel MACRON  
President of the French Republic*



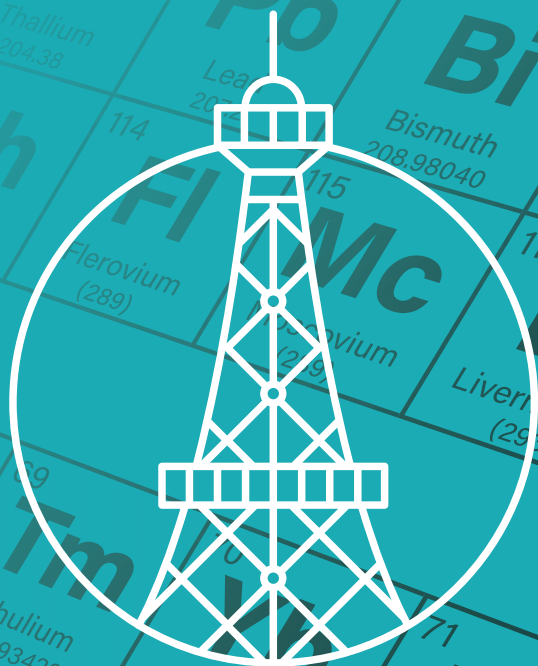
PARIS, FRANCE

50<sup>th</sup> General Assembly  
& 47<sup>th</sup> IUPAC World  
Chemistry Congress

« Frontiers in Chemistry:  
Let's create our Future!  
100 years with IUPAC »

JULY  
5-12  
2019

IUPAC will celebrate its Centenary  
holding its General Assembly  
and World Congress in Paris,  
France, along with dedicated  
sessions and events.



**I U P A C**

IUPAC CENTENARY CELEBRATION

IUPAC PARIS 2019

[www.iupac2019.org](http://www.iupac2019.org)