

# ANALYSE DE DOCUMENTS SCIENTIFIQUES (ADS)

## AVERTISSEMENT :

Ce recueil contient sept sujets d'ADS donnés au concours X/ESPCI ces dernières années. Ces textes ne sont exploitables avec intérêt que si le cours de PCSI et une partie du cours de PC sont maîtrisés.

*Cours de PCSI + thermodynamique (PC) :*

- Chemical Looping ;
- Les capteurs chimiques ;
- Les solvants verts.

*Cours de PCSI + thermodynamique (PC) + structure de la matière de PC (OA, OM, théorie des orbitales frontalières) – **début décembre** :*

- Électronégativité ;
- La résonance paramagnétique électronique (RPE).

*Cours de PCSI + thermodynamique (PC) + structure de la matière (PC) (OA, OM, théorie des orbitales frontalières) + cours de chimie organique de (PC) – **début février** :*

- Les thiosucres ;
- Armes chimiques.

## QUELQUES CONSEILS

### RAPPORT DU JURY

On lira avec profit le dernier rapport du jury de l'épreuve disponible (2023 au moment de la confection de ce livret) :

<http://pc.bginette.com/LerouxR/TIPE/Docs/2023%20RAPPORT%20ADS.pdf>

### INFORMATIONS DIVERSES (SOURCE ANTRE ARCHIVES 2021-2024)

#### *Préparation*

- Convocation entre 15 et 40 min avant le début de la préparation ;
- On garde avec soi : stylos, pièce identité, convocation ;
- Les consignes sont écrites au tableau. L'usage de la calculatrice est interdit ;
- La préparation a lieu dans un amphi qui ressemble à l'amphi  $\gamma$  mais avec tables plus petites. Une vingtaine de candidats préparent simultanément. Des entrées et sorties de candidats ont lieu toutes les 40 min. Mieux vaut prévoir de travailler avec des boules Quies ;
- Durée de la préparation : 2h moins 2/3 min à la fin pour ranger ses affaires ;
- Une dizaine de feuilles sont données au début de la préparation avec possibilité d'en redemander en cours de préparation (à volonté) ;
- Le sujet est étudié sur une tablette (marque : Samsung Galaxy Tab 4 ou approchant) ; il est possible de surligner/souligner/barrer/dessiner à la main en appuyant longtemps sur le texte ; on peut rechercher dans les documents (logiciel Adobe Acrobat Reader) ; On peut ajouter des notes. Un stylet est disponible ;
- En cas de problème technique avec la tablette (ça arrive...), ne pas hésiter à appeler un surveillant qui la remplace ;
- Écrire gros sur les feuilles (stylos épais type feutres fins de couleur : ex Papermates ; ne pas utiliser de stylo Bic) et utiliser des couleurs assez foncées pour qu'elles soient visibles à la projection (atténuation à la projection) ;
- Soigner ses transparents. Éviter d'écrire trop proche des bords au risque de déplacer en permanence la feuille lors de la présentation.

#### *Présentation*

- Usage de flexcams identiques à celles du lycée ;
- Sur la table de présentation : deux feuilles blanches sont collées (format portrait et format paysage) pour savoir où poser ses feuilles par rapport à la flexcam ;
- Interdit de modifier les réglages de la flexcam en cours de présentation ;
- On peut conserver la tablette pendant la présentation. La projection des tablettes est autorisée mais difficile ;
- L'examineur prend beaucoup de notes et parfois prend les transparents en photo ;
- Accès à un tableau à craies ou velleda pendant la présentation et les questions ; possibilité de l'utiliser ;
- Pas coupé à la fin de la présentation. L'examineur regarde sa montre au début de la conclusion. Les questions peuvent porter sur l'exposé comme sur les textes.

# L'ÉPREUVE D'ADS AU CONCOURS

Vous trouverez ici dans un premier temps quelques conseils pour la préparation et la gestion de votre exposé puis un résumé des modalités et des consignes pour l'épreuve d'ADS au concours X-ESPCI. Ces dernières informations sont tirées pour l'essentiel des rapports et des notices de concours les plus récentes, disponibles en ligne sur <https://www.polytechnique.edu/>

## I. COMMENT RÉUSSIR L'ÉPREUVE D'ADS

Un grand nombre de conseils donnés ici sont aussi valables pour la présentation de votre TIPE.

### I.1 PRÉPARATION

#### I.1.1 Déroutement

- 1) **Prendre connaissance des indications et conseils** donnés par le jury sur le sujet. Ne pas oublier que le titre a un sens. (≈ 2 min)
- 2) **Parcourir rapidement** le dossier en lisant : les titres, les résumés, les introductions et conclusions pour chaque texte, les figures et leur légende en compulsant les annexes ou compléments au texte principal. Ceci doit permettre de **cerner le sujet, repérer les idées principales** et **dégager le plan de chaque texte**, ce qui facilitera l'identification des idées essentielles lors de la lecture. (≈ 8 min)
- 3) **Commencer à organiser les idées** entre elles. **Rechercher une problématique** puis **un plan de l'exposé** qui doit faire apparaître très clairement le déroulement logique des idées principales identifiées en lien avec la problématique. (≈ 10 min)
- 4) **Lire attentivement le dossier**. User du stabilo pour surligner les passages essentiels et **noter** au fur et à mesure sur une feuille **les idées principales** que vous aurez dégagées. Ne pas hésiter à passer certains paragraphes (repérés lors de l'analyse précédente) qui ne contiennent que des listes d'exemples. Vous pourrez y revenir lors de la préparation de l'exposé. (≈ 40 min)
- 5) Rédiger le squelette de votre exposé en établissant un **plan détaillé de la présentation** et en **choisissant les exemples et illustrations** en accord avec le plan. Préparer en parallèle les **transparents** qui illustreront votre propos. Ne pas reproduire les figures des documents (mais y faire référence) ou alors sous forme simplifiée. Par contre ne pas hésiter à produire des synthèses sous forme de tableaux, schémas.... (≈ 40 min)
- 6) **Rédiger** intégralement **introduction et conclusion** (≈ 10 min)
- 7) Pour la fin de la préparation (≈ 10 min) :
  - **Apprendre par cœur** introduction et conclusion et les répéter comme si vous étiez en situation et préparer une « gestuelle de présentation » sur certains points
  - Classer ses transparents
  - Garder un stylo à porter de la main pour montrer les documents projetés
  - Prévoir de détacher sa montre pour contrôler son minutage
  - Boire avant d'entrer en scène.

### I.1.2 Transparents

L'utilisation d'une flexcam ne s'improvise pas, ni la réalisation de transparents :

- apprendre à placer les transparents, à les déplacer
- **regarder l'écran** pour vérifier la mise en place du transparent
- **montrer sur le transparent avec un stylo posé au bon endroit** (mieux que directement sur l'écran)
- se limiter à **6-7 transparents** (hors transparents d'introduction et de conclusion)
- le **premier transparent** doit contenir : quelques **mots clefs d'introduction, plan et problématique** bien en évidence
- le **dernier transparent** contient uniquement la **conclusion**
- laisser le transparent un temps suffisant
- ne pas passer son temps à mettre et enlever le transparent du plan.
- réaliser des **transparents lisibles** avec des **caractères assez grands** et une mise en page claire et **pas trop surchargée**. Privilégier les **mots clefs** aux longues phrases que le jury ne lira pas. **Ne pas écrire trop haut ou trop bas** sur les transparents
- se rappeler que le transparent est un excellent aide-mémoire qui évite de se plonger dans ses notes.
- **numéroter ses transparents.**

## I.2 PRÉSENTATION

### I.2.1 Déroulement

**Rappel du titre et introduction** (environ 2 min) qui doit être simple et percutante :

- replacer le sujet dans un contexte
- proposer une **problématique** qui constitue un objectif à atteindre

**Présentation d'un plan** sur un transparent (environ 1 min) qui montre la logique qui sera suivie au cours de l'exposé. Ne le projeter que quand on s'y réfère.

**Développement** (10-11 minutes)

- Soigner les transitions en montrant bien la logique de l'ensemble
- Surveiller la montre à chaque changement de partie pour voir si on est dans les temps

**Conclusion** (entre 1 min et 1 min 30) est très importante, c'est la dernière impression que vous laissez ! Là aussi, il faut être simple et percutant :

- résumer la présentation et revenir sur la problématique et montrer que l'objectif est atteint
- élargir le débat, ouvrir sur un point de vue plus personnel qui introduira l'entretien

Il faut absolument **garder du temps pour pouvoir conclure posément**. La solution qui consiste à accélérer le discours pour rattraper le retard pris n'est pas la bonne ! S'arranger pour que la dernière partie puisse servir de « tampon ». Si vous êtes en retard, vous pouvez passer quelques exemples sans que cela nuise à la démarche d'ensemble. A l'inverse, si vous êtes en avance, vous pouvez développer plus ou moins les exemples prévus.

### I.2.2 Expression orale et attitude

L'objectif n'est pas d'énoncer de manière monotone mais **il faut expliquer, argumenter, convaincre l'auditoire**. Pour maintenir l'attention du jury

- **parler assez fort** et très clairement
- adopter un **débit adapté** à la qualité et la quantité d'information
- **marquer des pauses** durant les transitions
- faire des **phrases courtes**
- évacuer, par l'entraînement, les expressions parasites répétées ("heu, c'est à dire"...)

Tout a un sens et votre comportement doit être en accord avec votre discours et le soutenir.

- **regarder en le balayant l'auditoire** même s'il vous ignore
- **ne pas se placer devant l'écran** mais à proximité de la flexcam
- **ne pas se placer entre l'écran et le jury**
- **rester stable** (pas de sautillerment d'un pied sur l'autre) mais prévoir des déplacements posés, en direction de ses notes par exemple
- **éliminer les gestes parasites** non signifiants (torsion des mains...)
- garder un stylo en main est un bon moyen de s'occuper les mains (mais ne pas jouer avec !)
- **ne pas croiser les bras ni mettre les mains dans les poches**
- avoir des **gestes larges**, ouverts et variés.

### I.3 L'ENTRETIEN

Les premières questions ont souvent pour objectif de de vous faire préciser votre propos ou de corriger des erreurs. Le texte est à votre disposition pendant les questions. Ne pas hésiter à y chercher des informations si nécessaire.

Écrire au tableau si vous devez effectuer des calculs pour expliciter votre propos. N'hésitez pas à penser tout haut.

Concevoir l'entretien comme un dialogue qui va vous permettre de compléter votre plaidoyer. Il faut vouloir imposer son point de vue, si on le sent pertinent, mais en sachant écouter l'autre.

**Etre modeste et honnête reste la bonne ligne de conduite.** On peut avouer son ignorance (« je ne sais pas ») mais préciser ce que l'on sait et donner ainsi au jury l'esquisse de la démarche qui permettrait de trouver.

### I.4 LES PLUS POUR FAIRE LA DIFFÉRENCE

- ne pas hésiter à **exercer son esprit critique** face aux textes, donner son point de vue (qu'il faudra argumenter évidemment !)
- **corriger les erreurs que l'on peut rencontrer** dans les textes fournis (c'est courant dans les textes proposés, même dans des revus scientifiques sérieuses)
- faire des **calculs d'ordre de grandeur** lorsque c'est possible.
- **faire des ajouts personnels** qui feront la différence avec un autre élève qui aura le même ADS que vous, comme
  - faire des commentaires pertinents sur les modèles proposés
  - faire des applications numériques sur des cas particuliers simples, des analyses dimensionnelles
  - parler du coût en temps et en argent des méthodes préposées
  - évoquer les aspects environnementaux
  - faire des organigrammes/tableaux

## II. SYNTHÈSE DES DERNIERS RAPPORTS DU JURY

### II.1 OBJECTIFS

L'épreuve a pour but d'évaluer dans quelle mesure les candidats ont acquis les **qualités** susceptibles d'être développées par l'activité TIPE prévue dans le cadre des programmes des CPGE :

- **faculté de mobiliser les connaissances** acquises dans diverses disciplines
- **esprit critique**
- **aptitude à collecter l'information, l'analyser, la synthétiser, la communiquer.**

L'épreuve permet d'apprécier **l'aptitude des candidats à analyser le contenu de textes scientifiques** en identifiant les problèmes posés et en examinant les solutions apportées, et d'**en faire une présentation synthétique.**

L'entretien permet de vérifier que le candidat a bien compris tous les aspects du thème proposé dans le dossier, en élargissant éventuellement le débat à un domaine scientifique ou technique plus vaste.

Les **qualités d'expression orale** sont largement prises en compte dans la notation de l'épreuve.

### II.2 LE DOSSIER

Le dossier remis au candidat comporte des **articles tirés de journaux** et de **revues scientifiques d'intérêt général** (*l'actualité chimique, les techniques de l'ingénieur...*). Certains d'entre eux sont tirés de *rapports d'expertises* (rapports de l'ADEME...) et de *travaux de recherche* (introductions de thèses de doctorat). Tous les documents sont **en français** et aucun n'est bien-sûr fabriqué pour la circonstance. Les dossiers comprennent un **minimum de deux documents** qui apportent des éclairages complémentaires. Il est ainsi attendu du candidat qu'il en propose une synthèse lors de son exposé. Un des objectifs de l'épreuve est d'évaluer la capacité des candidats à confronter et comparer des informations venant de diverses sources et **il est vivement conseillé de ne laisser aucun des documents distribués de côté**, chacun étant précisément choisi pour apporter un éclairage complémentaire sur le thème abordé. L'ignorer entraînera invariablement une discussion incomplète et une minoration de la note finale.

Une épreuve sera réussie si le sujet a pu être abordé à travers un examen critique et synthétique du dossier fourni. Aussi **il n'est pas nécessaire de présenter de façon exhaustive tous les exemples traités dans le dossier**, mais il est préférable d'en **faire une sélection** pour illustrer les différentes facettes du thème dont l'analyse est demandée.

Cette année encore, les dossiers étaient fournis sous une **forme numérique** et la lecture se faisait ainsi sur **tablette**. Ce format n'a pas perturbé les candidats et nous avons également veillé à proposer des dossiers majoritairement courts, avec typiquement deux documents, afin de réduire le plus possible le temps de lecture et/ou de sélection des exemples appropriés pour l'exposé.

Les thèmes abordés cette année avaient trait à la **chimie du quotidien** (tensioactifs, huiles, sucres, parfums, matériaux bio-sourcés ...), à l'apport de la **chimie dans le développement de nouveaux traitements médicaux** (chimie du fluor, anticancéreux...), à la lutte contre la criminalité (police scientifique), au développement de **nouvelles méthodologies de synthèse** (catalyse par nanoparticules ou nanomatériaux, catalyse asymétrique), ou encore à l'application de **nouveaux concepts appuyés par la chimie théorique** (liaison halogène, espèces réactives de l'oxygène, ligands non innocents, sonochimie).

Certains dossiers comportaient cette année encore **des textes à caractère expérimental** décrivant des résultats d'expérience obtenus en laboratoire. Le dossier était alors complété de textes plus généraux et synthétiques sur le domaine d'étude. Ces dossiers, **parfaitement en phase avec l'esprit de la filière**, permettent une discussion vivante avec le candidat sur les aspects pratiques des expériences décrites mais également sur les hypothèses et les simplifications adoptées pour l'exploitation des résultats.

## II.3 PRÉPARATION

Le candidat dispose de **2 h** pour préparer un **exposé de synthèse de 15 min** environ, illustré par la projection d'un petit nombre de transparents, et suivi d'un **entretien de 25 min** environ avec l'examineur, portant sur le contenu scientifique du dossier et sur la culture générale du candidat.

## II.4 L'EXPOSÉ

### II.4.1 Idée générale

La première partie de l'épreuve consiste en un exposé d'une quinzaine de minutes au cours duquel **le candidat présente**, à la lumière de ses connaissances et réflexions **une analyse du dossier scientifique en rapport avec le sujet donné**. Le candidat doit en particulier détailler les mécanismes physiques mis en œuvre en s'appuyant sur les connaissances acquises au cours de la préparation du concours et sur sa culture générale.

### II.4.2 Gestion du temps

Une horloge est disponible dans la salle d'examen et **une certaine souplesse est tolérée**. Pourtant, nous avons vu des présentations soit trop courtes (12 minutes) soit trop longues (plus de 17 minutes). Ces écueils étaient dus en général à de mauvaises structurations et préparation de l'exposé : les présentations trop longues pouvaient être facilement raccourcies car trop verbeuses et détaillées et les présentations trop courtes omettaient des points importants du sujet. Le dynamisme du candidat est également un facteur important. **Trop d'exposés manquent de conviction** et ne parviennent pas à marquer positivement l'esprit de l'examineur.

### II.4.3 Le fond : organisation et hiérarchisation des idées - plan

L'exposé consiste d'abord à décrire le sujet du dossier, en le situant dans son contexte scientifique, voire historique ou technologique, et à en dégager les résultats essentiels.

Certains documents peuvent comporter des **notions qui dépassent le cadre du programme** des classes préparatoires. **Le candidat n'a pas systématiquement à prouver qu'il comprend la totalité du texte**. Il doit montrer sa capacité à faire le tri des informations qui lui sont fournies, à préciser son niveau de lecture, à organiser son exposé de façon à faire ressortir la structure du dossier ou des documents et à en dégager les conclusions essentielles. **Un bon exposé ne doit pas être une simple paraphrase des documents, mais une reconstruction personnelle, où le candidat peut exercer son esprit critique.**

**Le candidat doit donc s'interroger sur la ou les problématiques associées au sujet posé.** S'attarder quelques minutes sur ce point, lors de la préparation, permet généralement de structurer bien mieux l'exposé. Les introductions des différents articles sont bien-sûr précieuses et le candidat peut également s'interroger sur différents aspects comme : s'agit-il de surmonter des difficultés techniques pour observer des échelles de temps, espace... nouvelles ? S'agit-il de transposer des

concepts à des domaines nouveaux ? S'agit-il de mettre au point de nouvelles réactions pour tirer partie de réactifs chimiques abondants ?...

Il est nécessaire de **structurer l'exposé autour d'un plan** qui pourra être évoqué en début de présentation mais qui ne doit pas constituer en soi une introduction au sujet. Le plan doit impérativement montrer qu'une synthèse a été faite entre les documents fournis ; les plans : article 1, article 2, article 3 sont évidemment à proscrire. **Il ne s'agit pas de faire un résumé des articles ou encore de les paraphraser, mais bien de les analyser avec le regard critique et constructif d'un chimiste.** L'apport personnel du candidat tient une part importante dans la notation de l'épreuve, les quelques propositions suivantes pourront aider les futurs candidats dans cet exercice :

- Expliciter les concepts sous-jacents ;
- Expliciter les structures des composés chimiques et des réactions ;
- Proposer un mécanisme si besoin ;
- Situer un élément dans la classification périodique ;
- Faire des analogies avec des faits connus (réactions, structures...).
- Utiliser des modèles simples mais robustes (structure de Lewis, modèle VSEPR, décompte électronique dans les complexes de coordination...) pour expliquer la réactivité de molécules.

Paradoxalement, les sujets les plus proches des notions au programme, en particulier ceux autour de la chimie organique, ont été trop souvent paraphrasés tandis que des sujets nécessitant de croiser de nombreux chapitres du programme (tels que l'électrochimie moléculaire, les piles à combustibles...) ont été excellemment bien traités. Il est intéressant de noter que les sujets de chimie purement théorique semblent réjouir les candidats.

#### II.4.4 La forme

Les candidats disposent de **vidéoprojecteurs** qui permettent d'utiliser comme **supports de présentation soit du papier blanc ou coloré, soit plus classiquement des transparents.**

Sur la forme, nous avons noté depuis quelques années une amélioration dans la préparation des documents utilisés comme support de présentation. Ces documents, qui sont de simples feuilles blanches au format A4, servent alors de guide pour le candidat, lui évitant de devoir lire ses notes. Nous souhaiterions que cette tendance se confirme. Parmi les conseils que l'on peut prodiguer, rappelons que l'élaboration des supports dans le temps imparti de préparation du sujet est stratégique. La totalité d'entre eux doit être terminée avant le début de l'interrogation, aucun candidat n'ayant réussi à ce jour à exposer avec pertinence, précision, et concision son analyse du sujet sans y avoir recours.

Même si la tablette et le rétroprojecteur numériques offrent la possibilité de projeter directement et facilement des parties du dossier, cette commodité ne doit en aucun cas se substituer à des documents préparés. S'il est pratique de projeter un ou deux schémas complexes, la présentation doit reposer sur des supports pensés et écrits par le candidat. De façon générale, la présentation se doit d'être indépendante : il est préférable d'éviter de renvoyer aux articles, en particulier aux schémas, sauf exception. Les feuillets présentés doivent également être **bien calibrés, aérés, lisibles et non surchargés**, et si possible doivent **comporter une marge en haut et en bas**. Un **simple tableau**, opportunément construit, peut être bénéfique **pour résumer et/ou comparer différents aspects du sujet**. **L'utilisation d'acronymes est à éviter**, surtout si le candidat n'en connaît pas la signification. Nous constatons que de nombreux candidats manquent de support visuel, notamment en introduction et conclusion, ce qui donne des exposés difficiles à suivre.



## II.5 ENTRETIEN

À la suite de la présentation prend place une discussion avec l'examineur qui est l'occasion de :

- **Clarifier certains mots, phrases ou concepts** utilisés pendant l'exposé ;
- **Vérifier la compréhension des phénomènes** et/ou principes exposés par l'étude d'un exemple bien choisi ;
- **Expliciter des parallèles** ou des **analogies** avec des notions issues du programme ;
- **Tester le bon sens** des candidats autant que ses connaissances en chimie sur le sujet traité ;
- **Demander des compléments d'information** sur les textes fournis ;
- **Recentrer la discussion sur le sujet proposé** si les points importants ont été omis dans l'exposé ;

Généralement, l'examineur amène dans un premier temps le candidat à expliciter ou expliquer certains points de son exposé, qui ont été traités avec imprécision. Ce peut être l'occasion pour le candidat de corriger des erreurs dites lors de l'exposé, ou transcrites sur ses supports, ou encore de développer des points qu'il n'aurait pas eu le temps d'exposer. La phase de discussion avec l'interrogateur étant courte, il est nécessaire d'être concis et précis dans ses réponses. La discussion peut dans un second temps s'ouvrir pour guider le candidat dans une réflexion plus approfondie sur les points les plus complexes du dossier ou pour ouvrir sa portée.

Les réponses que nous avons obtenues confirment la bonne maîtrise des structures électroniques, des éléments de la classification périodique et des principes de l'électrochimie et de la catalyse, des points en nette amélioration depuis quelques années. Nous constatons toutefois **qu'une notion aussi simple que le nom des éléments chimiques, y compris pour des atomes relativement communs, n'est pas toujours assimilée et donne lieu à des extravagances**. Nous avons regretté, chez certains candidats, **l'absence de recul sur l'origine pétrolière de nombreux composés organiques** et avons constaté **l'ignorance de la définition du pétrole lui-même**. **Les notions de biochimie les plus simples et généralement traitées en classe de terminale devraient également faire partie de la culture générale des candidats. En particulier, la différence entre une protéine, un acide aminé et l'ADN mais aussi la structure d'acides  $\alpha$ -aminés simples devraient être connues.**

Nous donnons ci-après quelques conseils concernant certains aspects du programme ou de ses applications directes qui nécessitent un approfondissement de la part des candidats :

- Savoir utiliser et connaître les limites du modèle VSEPR ;
- Être capable de donner les structures de Lewis des molécules simples telles que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  ;
- Pouvoir établir le degré d'oxydation d'un métal de transition dans un composé de coordination ;
- Ne pas confondre oxydation et réduction ;

Un point à prendre en compte dans le futur concerne la surenchère quasiment systématique sur la catalyse et la chimie verte. Il est certes agréable de constater que les candidats ont bien compris les enjeux de la catalyse industrielle, mais souligner l'importance de la catalyse et de la chimie verte doit se limiter aux sujets réellement concernés.



## ADS DE CHIMIE

### THÈME : CHEMICAL LOOPING

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

### DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « « Chemical Looping » Des procédés de combustion de composés carbonés », p. 1 à 13, Techniques de l'ingénieur, 10 juillet 2017.

Article n°2 : « « Chemical Looping » - Les matériaux porteurs d'oxygène », p. 4 à 8, Techniques de l'ingénieur, 10 juillet 2017. **Attention : on ne s'intéressera pas aux paragraphes barrés en bleu.**

### ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

### TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur le thème « Chemical looping » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

# « Chemical Looping »

## Des procédés de combustion de composés carbonés

par **Ludivine FRANCK-LACAZE**

*Maître de Conférences à l'université de Lorraine  
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés  
UMR 7274 CNRS – Université de Lorraine, Nancy, France*

<b>1. La technologie « Chemical Looping »</b> .....	AF 6 937 - 2
1.1 Historique – contexte socio-économique.....	— 2
1.2 Définition .....	— 3
<b>2. Rôle du porteur d'oxygène dans différents procédés</b> .....	— 4
2.1 <i>Chemical Looping Combustion (CLC)</i> .....	— 4
2.1.1 Combustibles gazeux.....	— 4
2.1.2 Combustibles solides.....	— 4
2.1.3 Combustibles liquides .....	— 5
2.2 <i>Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU)</i> .....	— 5
2.3 <i>Steam Reforming with Chemical Looping Combustion (SR-CLC)</i> .....	— 6
2.4 <i>autothermal-Chemical Looping Reforming (a-CLR)</i> .....	— 6
2.5 <i>Chemical Looping with Water Splitting (CLWS)</i> .....	— 7
2.6 Conclusion .....	— 8
<b>3. Caractéristiques requises des porteurs d'oxygène</b> .....	— 8
3.1 Capacité du matériau à transférer l'oxygène.....	— 8
3.2 Comportement des porteurs d'oxygène face aux chaleurs des réactions..	— 9
3.2.1 Selon la nature du combustible et du comburant.....	— 9
3.2.2 Selon l'étape du procédé considéré .....	— 9
3.3 Propriétés thermodynamiques favorables .....	— 10
<b>4. Conclusion</b> .....	— 13
<b>Pour en savoir plus</b> .....	Doc. AF 6 937

**U**n enjeu majeur pour l'environnement est de lutter contre le réchauffement climatique dû aux émissions croissantes de gaz à effet de serre dans l'atmosphère et notamment celle du dioxyde de carbone. Lors des conférences mondiales sur l'environnement, les pays industrialisés se sont engagés à contrôler leurs rejets de dioxyde de carbone suite au protocole de Kyoto signé en 1997 et ratifié en 2005. Dès lors, des efforts considérables ont été faits pour tenter de remplacer les énergies carbonées en énergies renouvelables. Cependant notre dépendance aux énergies fossiles est d'une importance telle, notamment dans les secteurs de l'énergie, de l'industrie, du transport et du résidentiel, qu'il semble impossible de s'en affranchir dans un futur proche.

Face à l'urgence environnementale, des technologies de capture et stockage du CO<sub>2</sub> ont été intensivement développées ces dernières années pour équiper les usines fortement émettrices de dioxyde de carbone telles que les centrales électriques, les installations sidérurgiques, les cimenteries, les raffineries de pétrole, etc. Le but étant de capturer le CO<sub>2</sub> produit, le transporter et le stocker hors atmosphère dans des aquifères salins profonds, des veines de charbons inexploitées ou autres. À noter qu'une proportion de CO<sub>2</sub> peut être exportée

dans des usines qui en consomment, pour la production d'urée par exemple, mais cela reste une part dérisoire comparée à la quantité totale de CO<sub>2</sub> émise.

Ainsi, des technologies permettant de faciliter la capture des émissions massives de CO<sub>2</sub> en provenance des industries sont actuellement développées. Elles sont répertoriées en trois grandes catégories, nommées procédés de capture du CO<sub>2</sub> :

1/ En postcombustion durant lequel le CO<sub>2</sub> est séparé des autres gaz contenus dans les produits de combustion (fumées) ;

2/ En oxycombustion utilisant de l'oxygène pur pour produire des fumées composées uniquement de CO<sub>2</sub> et de vapeur d'eau, séparés facilement par condensation ;

3/ En précombustion consistant à extraire le CO<sub>2</sub> avant la combustion ; pour cela le combustible est transformé en un mélange H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> à partir duquel le dioxyde de carbone est isolé permettant à l'hydrogène de réaliser une combustion « décarbonée ».

Les procédés « Chemical Looping » dont il est question dans cet article permettent la capture du CO<sub>2</sub> en oxycombustion. La combustion réalisée peut être complète ou incomplète, associée à une unité de vaporeformage ou à une réaction de dissociation de l'eau ; une étape de gazéification peut également être intégrée dans le cas de traitement de combustibles solides. Un ensemble de procédés se sont développés autour de cette technologie dont le fonctionnement diffère quelque peu selon l'application visée.

La technologie « Chemical Looping », que l'on peut traduire par boucle chimique, permet de **faciliter la capture du CO<sub>2</sub> lors de la conversion de combustibles carbonés en produits valorisables tels que l'électricité, le dihydrogène, etc.** La particularité du concept « boucle chimique » repose sur l'utilisation d'un matériau porteur d'oxygène, généralement un oxyde métallique, qui joue le rôle de comburant. Ce matériau présente l'avantage de pouvoir être régénéré au sein même du procédé. Pour cela, il circule en boucle du réacteur où se produit la combustion vers un réacteur où il est réoxydé, et réalise autant de cycles que possible jusqu'à sa fin de vie. Pour garantir un procédé rentable, le matériau porteur d'oxygène doit remplir un cahier des charges bien précis selon le type de combustible à convertir et les produits de combustion désirés.

Cet article relate le développement de la technologie « Chemical looping » au fil des ans en fonction des contraintes socio-économiques et en donne une définition générale. Puis un ensemble de procédés développés autour de ce concept commun sont présentés en précisant le rôle du porteur d'oxygène dans chacun d'eux. Enfin sont décrites les caractéristiques généralement requises pour choisir un matériau porteur d'oxygène adéquat au procédé envisagé.

Les procédés relatifs à la technologie « Chemical Looping » sont cités d'après leur nomenclature internationale dans cet article.

## 1. La technologie « Chemical Looping »

### 1.1 Historique – contexte socio-économique

Le développement des procédés « Chemical Looping » est fortement lié aux exigences socio-économiques de notre société qui ont beaucoup évolué au cours du temps.

Des 1904 Howard et Lane ont utilisé le concept « Chemical Looping » pour alimenter les ballons en **hydrogène**. Pour ce faire, ils utilisaient le gaz de synthèse provenant de la gazéification du charbon qu'ils oxydaient par des minerais de fer (constitués essentiellement d'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour obtenir de la vapeur d'eau qui, elle-même, était réduite par le fer pour se transformer en

hydrogène. Malgré la conversion incomplète des gaz en hydrogène et la faible aptitude des minerais de fer à être recyclés, cette méthode a largement été étendue en Europe et aux États-Unis permettant de produire jusqu'à 24 millions de mètres cubes d'hydrogène par an en 1913. Cependant, avec la disponibilité du pétrole et du gaz naturel dans les années 1940, ce procédé est devenu peu compétitif et il a été abandonné [1]. Récemment il a suscité un regain d'intérêt après avoir été adapté à la production d'hydrogène « décarboné » ; il a alors été nommé *Chemical Looping with Water Splitting* comme détaillé au paragraphe 2.5.

Par la suite Lewis et Gilliland ont déposé un brevet en 1954 portant sur la faisabilité de **production de CO<sub>2</sub>** pour l'industrie des boissons par un procédé « Chemical Looping » [2] (brevet US9281249A). Pour cela ils ont fait réagir du gaz de synthèse avec de l'oxyde de cuivre II (CuO). Choix judicieux puisque ce matériau a la particularité de libérer son oxygène sous forme gazeuse lorsqu'il est au contact du combustible et facilite ainsi la réaction

de combustion. Le taux de conversion du combustible était quasiment total et permettait d'obtenir du CO<sub>2</sub> pur qui était isolé de la vapeur d'eau par simple condensation. Par la suite, le procédé qui utilise des oxydes ayant la particularité de pouvoir libérer de l'oxygène sous forme gazeuse est nommé CLOU pour *Chemical Looping with Oxygen Uncoupling* comme décrit aux paragraphes 2.2 et 3.3.

À partir des années 1980, la technologie « Chemical Looping » a rapidement été mise à profit pour **augmenter l'efficacité énergétique** des centrales électriques alimentées en charbon [3] ou en gaz naturel [4] notamment grâce à l'efficacité du matériau porteur d'oxygène qui permet de réaliser une combustion quasiment complète (taux de conversion avoisinant 99,95 %) et qui peut être régénéré et réutilisé. Ishida et ses collaborateurs ont été les premiers à nommer ce procédé *Chemical Looping Combustion* en 1987.

Puis, en 1994, Ishida et Jin [5] [6] ont proposé d'utiliser la *Chemical Looping Combustion pour capturer le CO<sub>2</sub>* émis par les centrales électriques à combustibles gazeux ou solides. Cette initiative était judicieuse face à la pression gouvernementale qui ne cessait de s'accroître pour lutter contre les émissions massives de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère responsables du changement climatique. Autour des années 2000, un grand nombre de technologies de capture et de stockage de carbone, nommées CCS (pour *Carbon Capture Storage* en anglais), se sont développées pour tenter de capturer le CO<sub>2</sub> à moindre coût dans les installations industrielles les plus polluantes.

C'est ainsi que le procédé *Chemical Looping Combustion* est apparu prometteur dans la catégorie des procédés de capture du CO<sub>2</sub> en oxycombustion. Pour cela, il a été comparé aux procédés déjà existants tel que :

1/ La combustion classique en présence d'air dont le point faible est l'extraction du CO<sub>2</sub> des gaz sortants puisqu'il est mélangé avec de nombreux gaz, à savoir de la vapeur d'eau mais aussi des composés azotés ;

2/ L'oxycombustion conventionnelle qui nécessite d'alimenter la chaudière de combustion en oxygène pur, ce dernier étant généralement obtenu par distillation cryogénique de l'air, procédé de séparation très énergivore et très coûteux.

Ainsi le *Chemical Looping Combustion* pouvait prétendre rivaliser avec ces homologues (procédés d'oxycombustion) en termes de rendement énergétique et de coût de capture du CO<sub>2</sub>. Dès lors des universités et industries du monde entier se sont impliquées dans le développement des procédés « Chemical Looping ». Des publications et des projets de grandes envergures ont vu le jour, comme cela est détaillé par Juan Adanez dans une publication qui répertorie les travaux réalisés dans le domaine ainsi que les perspectives de développement attendues [7].

### Exemple

Quelques exemples de projets européens :

– le projet GRACE (capture de CO<sub>2</sub> avancée Grangemouth) mené de 2001 à 2003 [8] qui consistait à utiliser le procédé de *Chemical Looping Combustion* dans la raffinerie de Grangemouth au Royaume-Uni, émettrice d'environ 4,2 millions de tonnes de CO<sub>2</sub> par an. Le but étant de réaliser la combustion du gaz naturel en intégrant la capture du CO<sub>2</sub> tout en restant efficace et à bas coût ;

– le projet ENCAP (*Enhanced Capture of CO<sub>2</sub>*) mené de 2004 à 2009 [9] [10] dont l'objectif était double :

1/ Adapter le procédé *Chemical Looping Combustion* pour brûler du charbon,

2/ Développer des réacteurs pour l'application du *Chemical Looping Combustion* aux turbines à gaz à cycle combiné ;

– le projet CLC-MAT (matériaux pour le procédé *Chemical Looping Combustion*) mené de 2005 à 2008 [11] qui a permis de synthétiser et d'étudier la viabilité de plus de 80 matériaux combustibles nommés porteurs d'oxygène pour le procédé *Chemical Looping Combustion* alimenté en gaz naturel ;

– le projet ECLAIR (*Emission Free Chemical Looping Coal Combustion Process*) mené de 2008 à 2012 [12] mettant en œuvre à l'échelle pilote le procédé *Chemical Looping Combustion* avec des combustibles solides. Ce projet a également mis en évidence l'intérêt prometteur du procédé *Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling* (noté CLOU) dont le porteur d'oxygène solide peut se décomposer en présence du combustible pour libérer de l'oxygène gazeux (procédé découvert par Lewis et Gilliland en 1954 comme mentionné plus haut et proposé par Mattisson et al. [13]).

## 1.2 Définition

La technologie « Chemical Looping » regroupe des procédés cycliques qui mettent en œuvre une combustion et qui ont la particularité d'utiliser un matériau solide contenant de l'oxygène pour convertir les combustibles carbonés. Pour faire un cycle, la matière solide est appauvrie en oxygène, puis réoxydée avant de faire une nouvelle boucle. Un cycle se compose ainsi de deux étapes principales qui se font généralement dans des réacteurs séparés. La première étape est la combustion de la matière combustible au cours de laquelle le matériau, nommé porteur d'oxygène, est réduit. La seconde étape est la régénération du porteur d'oxygène, autrement dit, sa réoxydation qui est faite généralement en présence d'air ou de vapeur d'eau ou de CO<sub>2</sub>. Le porteur d'oxygène subit ainsi des cycles redox successifs jusqu'à ce qu'il ne soit plus fonctionnel.

Ce matériau porteur d'oxygène est un comburant intéressant puisqu'il est réutilisé pour faire de nombreux cycles de combustion d'une part et il fournit de l'oxygène pur qui facilite *in fine* la capture du CO<sub>2</sub> d'autre part. Comparée à une combustion classique à l'air, cette technologie permet d'éviter de diluer le CO<sub>2</sub> produit dans des fumées riches en composés azotés ; et comparée à une oxycombustion, le « Chemical Looping » permet de s'affranchir d'un procédé d'obtention d'oxygène gazeux pur, généralement très coûteux d'un point de vue financier et énergétique.

Selon l'application visée (production d'électricité, d'hydrogène, etc.), le procédé « Chemical Looping » va permettre de réaliser une combustion complète ou incomplète qui peut être associée dans certain cas à une unité de vaporeformage du combustible, ou à un processus de dissociation de l'eau (appelé aussi craquage de l'eau). De plus, lorsque les combustibles sont solides, une étape de gazéification est ajoutée soit dans un réacteur supplémentaire soit *in situ* dans le réacteur de combustion :

– lorsque la combustion est complète, les fumées sortantes sont composées uniquement de CO<sub>2</sub> et de vapeur d'eau, séparées par simple condensation. Par exemple c'est intéressant pour les centrales thermiques avec turbines à combustion qui mettent à profit l'énergie de combustion pour produire de l'électricité ;

– lorsque la combustion est associée à un vaporeformage et/ou à une gazéification, ou qu'elle est incomplète, elle permet d'obtenir de l'hydrogène pur après séquestration du CO<sub>2</sub>. L'hydrogène décarboné peut alors être mis à profit notamment pour produire du méthanol, de l'ammoniaque, pour alimenter les piles à combustible à hydrogène ou encore pour brûler dans une combustion *décarbonée*.

Sur le même principe, il existe la technologie « Calcium Looping » qui requiert l'utilisation d'un solide pour transférer le CO<sub>2</sub> d'un réacteur à l'autre dans le but de capturer le CO<sub>2</sub> après un procédé de transformation de combustible carboné. Les deux technologies « Calcium Looping » et « Chemical Looping » peuvent être couplées pour obtenir de l'hydrogène de haute pureté [14] [15].

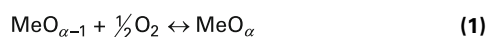
## 2. Rôle du porteur d'oxygène dans différents procédés

### 2.1 Chemical Looping Combustion (CLC)

Dans ce procédé, schématisé figure 1, la combustion du combustible carboné s'effectue grâce à l'oxygène fourni par un matériau porteur d'oxygène, généralement un oxyde métallique (noté  $\text{MeO}_\alpha$ ). On obtient ainsi, à la sortie du premier réacteur (réacteur de combustion), d'une part des fumées composées majoritairement de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau et, d'autre part, le porteur d'oxygène à l'état réduit (noté  $\text{MeO}_{\alpha-1}$ ). Le dioxyde de carbone peut facilement être séparé de la vapeur d'eau par condensation pour être capturé. Tandis que le porteur d'oxygène à l'état réduit est régénéré dans un second réacteur (réacteur de régénération) par ré-oxydation avec l'oxygène de l'air. Lorsque le porteur d'oxygène est totalement oxydé, il est réintroduit dans le réacteur de combustion pour faire un nouveau cycle. L'effluent gazeux issu de la phase de régénération est simplement constitué d'air légèrement appauvri en oxygène.

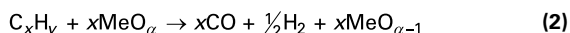
Les réactions chimiques les plus pertinentes se produisant dans ce procédé peuvent être décrites de la façon suivante :

1/ Dans le réacteur de régénération alimenté en air, le porteur d'oxygène est oxydé au contact de l'oxygène libre selon :



2/ Dans le réacteur de combustion, le porteur d'oxygène est réduit et le combustible (noté  $\text{C}_x\text{H}_y$ ) est oxydé. Une combinaison de plusieurs réactions se produit alors :

- l'oxydation partielle du combustible par le porteur d'oxygène selon :



- l'oxydation de CO et de  $\text{H}_2$  par le porteur d'oxygène selon :

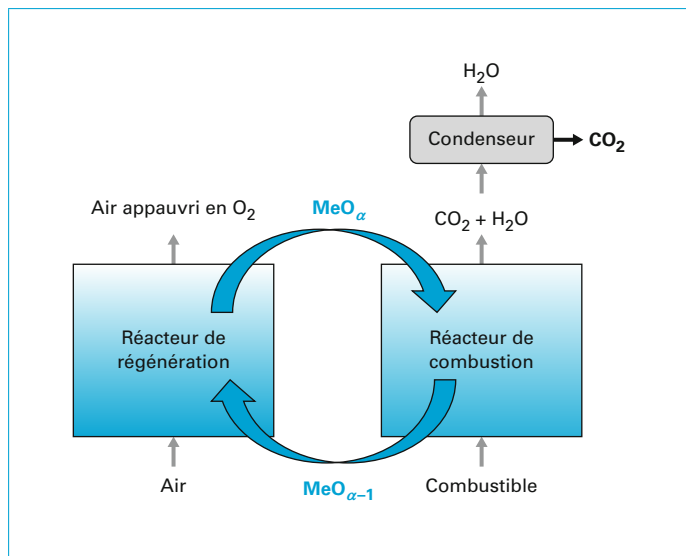
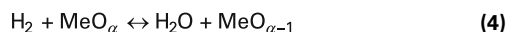
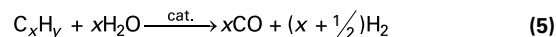
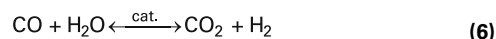


Figure 1 – Représentation schématique du procédé Chemical Looping Combustion (CLC)

- le vaporeformage du combustible :



- la réaction du gaz à l'eau (Water Gas Shift) :



Les réactions (2) à (4) permettent de décrire l'oxydation complète du combustible en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Tandis que les réactions (5) et (6) se produisent en particulier grâce à l'action catalytique des surfaces métalliques disponibles pour la vapeur d'eau – typiquement lorsque le porteur d'oxygène est à l'état réduit dans le milieu réactionnel – et elles sont favorisées aux températures de fonctionnement d'un procédé CLC (entre 800 et 1 000 °C).

Les procédés CLC traitent principalement des matières gazeuses ou solides comme combustibles primaires et quelquefois des combustibles liquides.

#### 2.1.1 Combustibles gazeux

Dans le CLC alimenté en **combustibles gazeux**, le porteur d'oxygène réagit directement avec du carburant tel que le gaz naturel, le gaz de synthèse, le gaz de raffinerie ou autres. Généralement, les porteurs d'oxygène choisis ont une très bonne capacité à transférer l'oxygène permettant une combustion complète (combustion stœchiométrique) pour que les fumées soient les plus riches possible en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Certains porteurs d'oxygène permettent d'atteindre des taux de conversion du combustible de 100 %.

Les performances de ces matériaux sont détaillées dans [AF6938].

Habituellement, les combustibles gazeux contiennent des composés soufrés, notamment  $\text{H}_2\text{S}$ , dont la teneur peut varier de 800 à 8000 ppm selon leur provenance. Le soufre peut réagir avec le matériau d'oxyde métallique pour donner des sulfures qui désactivent le porteur d'oxygène. Dans tous les cas, il est nécessaire de désulfurer le gaz avant la combustion.

#### 2.1.2 Combustibles solides

Pour le traitement des **combustibles solides**, comme le charbon ou la biomasse, il y a plusieurs possibilités :

1/ La première est de mettre en contact le porteur d'oxygène avec du gaz de synthèse – produit majoritaire de la gazéification du combustible solide – obtenu en amont dans un réacteur de gazéification. C'est le procédé **Syngas Chemical Looping** (noté **SCL**) dans lequel le combustible introduit dans le système CLC est gazeux, bien que le combustible primaire soit solide. Dans ce cas, les porteurs d'oxygène sont typiquement les mêmes que ceux employés en CLC alimenté en combustible gazeux. Cependant les gaz sont salis par les cendres de combustion et il faut désulfurer le gaz avant la combustion ou éviter d'utiliser des porteurs d'oxygène constitués de nickel ou de pérovskites qui sont empoisonnés par le soufre ;

2/ L'autre possibilité, pour s'affranchir du réacteur de gazéification, est de mélanger le combustible solide et le porteur d'oxygène dans un réacteur unique : c'est le procédé **in situ gasification Chemical Looping Combustion** (noté **iG-CLC**). Dans ce cas il faut utiliser des porteurs d'oxygène de type CLOU (définis au § 2.2) qui fournissent de l'oxygène gazeux lorsqu'ils sont au contact du combustible permettant ainsi de l'oxyder et de s'affranchir de l'étape longue de gazéification du charbon.

Dans les deux procédés SCL et iG-CLC, un mélange composé de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2$  est obtenu, le dioxyde de carbone étant séquestré pour récupérer de l'hydrogène pur.



### 2.1.3 Combustibles liquides

Peu de travaux ont été réalisés sur le CLC alimenté en **combustibles liquides** comparé aux combustibles gazeux et solides. Pourtant le pétrole est notre plus importante source de combustible. Nous l'utilisons dans les transports (kérosène pour les avions, essence ou gazole pour les voitures) ou en pétrochimie (pétrole brut transformé pour faire des matières plastiques, bitumes utilisés pour le revêtement des routes, fioul domestique). Des raisons peuvent expliquer en partie pourquoi la technologie « Chemical Looping » ne s'est pas intéressée initialement à ces combustibles :

1/ Le pétrole est principalement utilisé dans le domaine des transports, notamment pour les véhicules, sources mobiles émettrices de CO<sub>2</sub>, pour lesquels la capture, le transport et le stockage du CO<sub>2</sub> ne sont pas vraiment appropriés ;

2/ Il n'était pas aisé d'adapter les réacteurs généralement utilisés en CLC aux combustibles liquides car il en existe différentes variétés (fioul lourd, gazole, kérosène, essence lourde, etc.) avec chacune leur spécificité ; elles ont notamment des viscosités très différentes et des teneurs variées en impuretés telles que le soufre ou des traces de métaux qui peuvent empoisonner les porteurs d'oxygène.

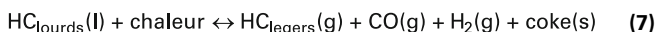
Malgré ces contraintes, actuellement des applications sont explorées pour les résidus pétroliers (les fiouls lourds) et s'avèrent particulièrement intéressantes pour valoriser ces sous-produits de l'industrie pétrolière. Des brevets, [CA 2721839 A1], [WO 2014068205 A1], [CA 2850612 A1], ont été déposés démontrant la faisabilité du procédé *Chemical Looping Combustion* pour traiter des fractions liquides lourdes. Par ce biais, il est possible soit :

1/ De produire de l'énergie en oxydant totalement le combustible tout en capturant le CO<sub>2</sub> émis dans les fumées de combustion ;

2/ D'ajuster le rapport comburant/combustible pour réaliser l'oxydation partielle du combustible et produire un gaz de synthèse valorisable pour le procédé Fischer Tropsch par exemple.

#### 2.1.3.1 Il faut éviter le dépôt en carbone

Si le combustible liquide est directement injecté dans le réacteur de combustion, il est difficile de s'affranchir de la formation de coke gênant à la fois pour le procédé CLC au niveau des buses d'injections (encrassement) mais aussi pour le matériau porteur d'oxygène (désactivation) [16] [17]. Par conséquent, les combustibles liquides sont généralement injectés dans le réacteur de combustion du CLC après avoir été préalablement pyrolysés, pour ne garder que les fractions hydrocarbonées légères (riches en CO et H<sub>2</sub>) qui constituent un combustible convenable pour le procédé CLC ; cette étape peut être décrite selon Ryden [18] par l'équation ci-dessous :



HC étant l'abréviation d'hydrocarbures.

#### 2.1.3.2 Comment choisir des matériaux porteurs d'oxygène ?

Les matériaux porteurs d'oxygène doivent être très réactifs lorsqu'une conversion complète du combustible est désirée tout en étant de mauvais catalyseurs pour la formation de coques qui peuvent se former autour des particules de porteur d'oxygène le désactivant.

Pour choisir un porteur d'oxygène pour un CLC alimenté en liquide, il faut également considérer les impuretés que peut contenir le combustible, à savoir :

– la **teneur en soufre** [19]. Par exemple la plupart des sables bitumeux ont souvent une très haute teneur en soufre (de l'ordre de 5 %). Cela peut être néfaste pour les matériaux porteurs d'oxygène constitués de nickel par exemple. Par contre, avec l'ilménite (FeTiO<sub>3</sub>), aucun impact négatif n'est observé ni sur le porteur d'oxygène ni sur la conversion des combustibles ;

– les **traces de métaux** : le pétrole lourd contient des quantités substantielles de trace de métaux (supérieures à 1 000 ppm) incluant des éléments toxiques tels que le vanadium [19].

**Il faut noter que** des applications pour des marchés de niche se sont aussi développées telles que :

- le *Chemical Looping Combustion* (CLC) de l'éthanol [20] ;
- le *Chemical Looping Reforming* (CLR) des composés suivants :
  - kérosène [21],
  - éthanol [22] [23] [24],
  - huile de tournesol [25],
  - goudrons contenus dans la biomasse [26] ;
- les CLC et CLR pour traiter des déchets liquides tels que :
  - l'isopropanol [27] (produit en grande quantité par l'industrie des semi-conducteurs),
  - l'huile de pyrolyse de biomasse [28],
  - l'huile de récupération des pneumatiques [29],
  - l'huile lubrifiante [30],
  - l'huile de cuisson [31] [32].

## 2.2 Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU)

Le procédé CLOU est étroitement lié au CLC mais diffère par son porteur d'oxygène qui a la capacité de libérer de l'oxygène gazeux dans le réacteur de combustion. Ainsi, le combustible réagit avec un comburant gazeux plutôt qu'un oxyde métallique solide ce qui facilite grandement les réactions de combustion que ce soit pour des combustibles initialement gazeux, liquides ou solides [33] [34].

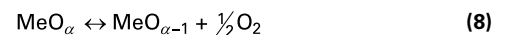
Cela a un impact fort sur les taux de conversion du combustible, surtout pour les combustibles solides, où l'étape généralement lente de gazéification du combustible dans le réacteur de combustion peut être supprimée [35]. Il est possible par exemple de capturer pratiquement 100 % de CO<sub>2</sub> lors de la combustion de différents types de charbon avec un porteur d'oxygène constitué de cuivre [36].

Les matériaux qui ont cette particularité sont nommés des porteurs d'oxygène CLOU en référence au procédé qui les utilise nommé *Chemical Looping with Oxygen Uncoupling* pour mettre en exergue la libération d'oxygène gazeux. C'est le cas notamment des oxydes métalliques présentant une importante pression partielle d'oxygène à l'équilibre  $P_{O_2}$  dans la gamme de température de fonctionnement du procédé (800-1 000 °C) comme expliqué au paragraphe 3.3. ; ces oxydes libèrent une partie de l'oxygène contenu dans leur maille cristalline [37].

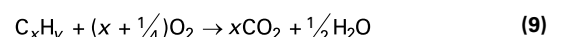
Les porteurs d'oxygène qui ont été remarqués comme présentant des propriétés CLOU sont décrits dans [AF6938].

Le principe du procédé CLOU est globalement le même que celui du CLC illustré figure 1. La particularité du procédé CLOU, comparé au CLC, réside dans le réacteur de combustion dans lequel deux phénomènes se produisent :

1/ D'abord le porteur d'oxygène se décompose et libère de l'oxygène en phase gaz selon :



2/ Puis le combustible réagit directement avec cet oxygène gazeux et la réaction de combustion peut alors s'écrire :



Enfin, le porteur d'oxygène qui est à l'état réduit est acheminé vers le réacteur de régénération dans lequel il réagit avec l'oxygène de l'air pour se réoxyder selon l'équation (1) comme pour le procédé CLC classique.



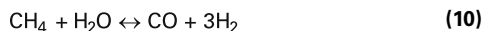
## 2.3 Steam Reforming with Chemical Looping Combustion (SR-CLC)

C'est un procédé dans lequel une unité de vaporeformage conventionnelle est intégrée au CLC. Dans cette configuration hybride, le CLC a l'avantage de fournir de la chaleur aux réactions de reformage qui sont endothermiques. La figure 2 illustre un module de reformage incorporé au réacteur de combustion d'un CLC [38]. Le lecteur pourra se référer à l'article [J5480] qui décrit le vaporeformage et le fonctionnement des réacteurs WGS et PSA cités ci-dessous.

On distingue deux types de module :

1/ Les modules qui permettent la **production d'hydrogène**, à savoir :

- un **réacteur de vaporeformage** qui permet principalement de transformer le méthane en gaz de synthèse selon l'équilibre ci-dessous :



Cette réaction (10) est endothermique et incomplète (le nombre de moles formées par la réaction est supérieur à celui des réactifs). Par conséquent la réaction dans le sens direct est favorisée notamment à haute température. Par exemple, à 800 °C et sous 2 MPa le taux de conversion du CH<sub>4</sub> peut atteindre 80 %. On pourra remarquer figure 2 la présence de CO<sub>2</sub> parmi les autres gaz en sortie du vaporeformeur ; ce CO<sub>2</sub> provient de la réaction secondaire du gaz à l'eau (équation (6)) qui est exothermique et par conséquent favorisée à basse température,

- un **réacteur WGS** (*Water Gaz Shift*) est ajouté car la réaction (6) du gaz à l'eau est désirée à cette étape, pour s'assurer de concentrer les fumées en hydrogène,
- un condenseur est placé en sortie du réacteur WGS pour éliminer l'eau,
- un **module PSA** (*Pressure Swing Adsorption*) d'adsorption modulée en pression est mis à la suite pour séparer l'hydrogène de tous les autres gaz. On pourra constater qu'en sortie du PSA :
  - d'une part, le mélange de gaz sortant du PSA, qui ne contient pratiquement plus d'H<sub>2</sub> (εH<sub>2</sub>) mais contient du CO<sub>2</sub>, est réinjecté comme combustible dans l'unité CLC pour éviter de séparer le CO<sub>2</sub> des autres gaz à cette étape du procédé.
  - d'autre part, une certaine fraction de CH<sub>4</sub> est ajoutée à ce mélange de gaz (sortant du PSA) avant d'être envoyé

dans le réacteur de combustion. Le but est d'équilibrer les flux de chaleurs dans les différents réacteurs de l'unité CLC. L'endothermicité de la combustion du CH<sub>4</sub> est utilisée pour compenser l'exothermicité des autres réactions et maintenir des conditions autothermiques dans l'installation qui favorisent la production d'H<sub>2</sub> [39] ;

2/ Le module CLC permet de **brûler le combustible tout en facilitant la capture du CO<sub>2</sub>** en sortie de combustion (par simple condensation de l'eau).

Dans ce procédé SR-CLC, on comprend par son principe que ce n'est pas la réactivité du matériau porteur d'oxygène qui est la caractéristique limitante, comparé aux autres procédés. Les paramètres importants sont le dimensionnement des réacteurs pour introduire les tubes de reformage et les transferts de chaleur entre les réacteurs pour optimiser le rendement de production d'hydrogène. Par conséquent, il n'est pas nécessaire d'utiliser des matériaux très réactifs pour convertir le méthane tels que les oxydes de cuivre ou de nickel. Des matériaux moins chers constitués de fer ou de manganèse peuvent être employés.

## 2.4 autothermal-Chemical Looping Reforming (a-CLR)

Comme autre option, une oxydation partielle (ou non complète) du combustible (notée quelquefois POX pour *Partial Oxydation* en anglais) peut être réalisée dans un module de « Chemical Looping ». Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'avoir d'autres réacteurs en plus des réacteurs de combustion et de régénération. L'oxydation du combustible doit être, d'une part suffisante pour soutenir la transformation endothermique du combustible en hydrogène mais, d'autre part, elle ne doit pas être totalement complète pour optimiser la production d'hydrogène (selon l'équation (2)). Des conditions autothermiques s'imposent lorsqu'il n'est pas nécessaire de fournir ou de récupérer de l'énergie à partir d'unités de « Chemical Looping ». Cette option est connue sous le nom d'**autothermal-Chemical Looping Reforming** (noté **a-CLR**) alimenté en méthane ou gaz naturel comme illustré figure 3.

Le porteur d'oxygène doit permettre de former préférentiellement du dihydrogène lors de la conversion du méthane. Par conséquent les premiers matériaux testés étaient constitués de nickel, connu pour catalyser le vaporeformage du méthane.

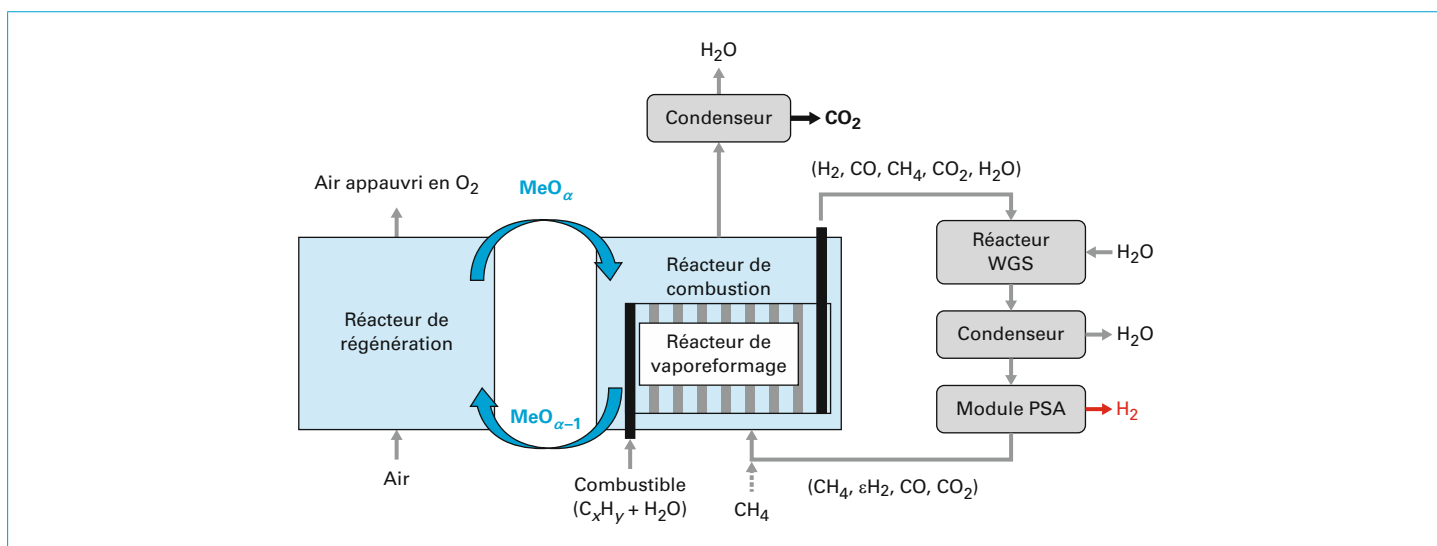


Figure 2 – Représentation schématique du procédé **Steam Reforming with Chemical Looping Combustion (SR-CLC)**

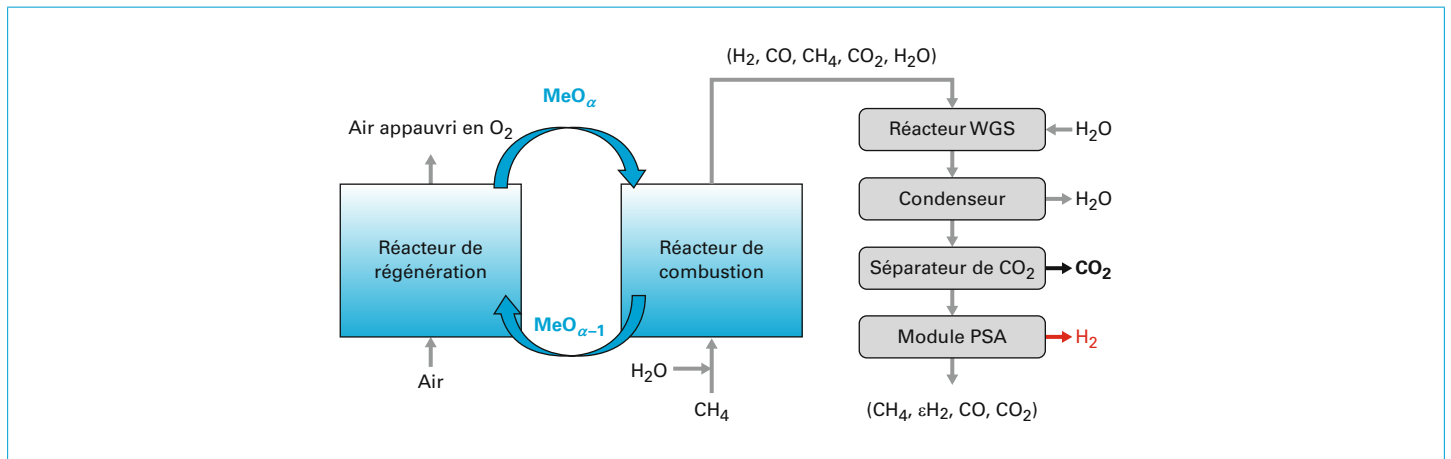


Figure 3 – Représentation schématique du procédé *autothermal-Chemical Looping Reforming (a-CLR)* alimenté en méthane

Un procédé similaire a été proposé pour l'oxydation partielle de combustibles liquides [24] ou solides tels que le charbon ou la biomasse [40]. Pour les combustibles solides, le procédé a été référencé comme *Chemical Looping Gazéification (CLG)* [41].

## 2.5 Chemical Looping with Water Splitting (CLWS)

Ce procédé met en œuvre la réaction de décomposition de l'eau, appelée aussi craquage de l'eau, qui permet de produire de l'hydrogène selon la réaction suivante :



avec  $(\alpha - \delta) < (\alpha - 1)$ .

Dans ce procédé, représenté figure 4, on peut distinguer :

- un réacteur de combustion alimenté généralement en combustible gazeux (gaz de ville ou gaz de synthèse) qui permet une combustion complète pour produire du  $\text{CO}_2$  et de l'eau facilement séparés par condensation comme dans un CLC classique ;
- un réacteur alimenté en vapeur d'eau qui permet de produire de l'hydrogène en réoxydant partiellement le porteur d'oxygène ;
- un réacteur de régénération qui permet de réoxyder totalement le porteur d'oxygène avant de l'injecter à nouveau dans le réacteur de combustion.

Ainsi le porteur d'oxygène a trois degrés d'oxydation, notés figure 4 :

- (i)  $\text{MeO}_\alpha$  lorsqu'il est complètement oxydé en présence d'air ;
- (ii)  $\text{MeO}_{\alpha-\delta}$  lorsqu'il est complètement réduit par le combustible ;
- (iii)  $\text{MeO}_{\alpha-1}$  lorsqu'il est partiellement oxydé en présence de vapeur d'eau.

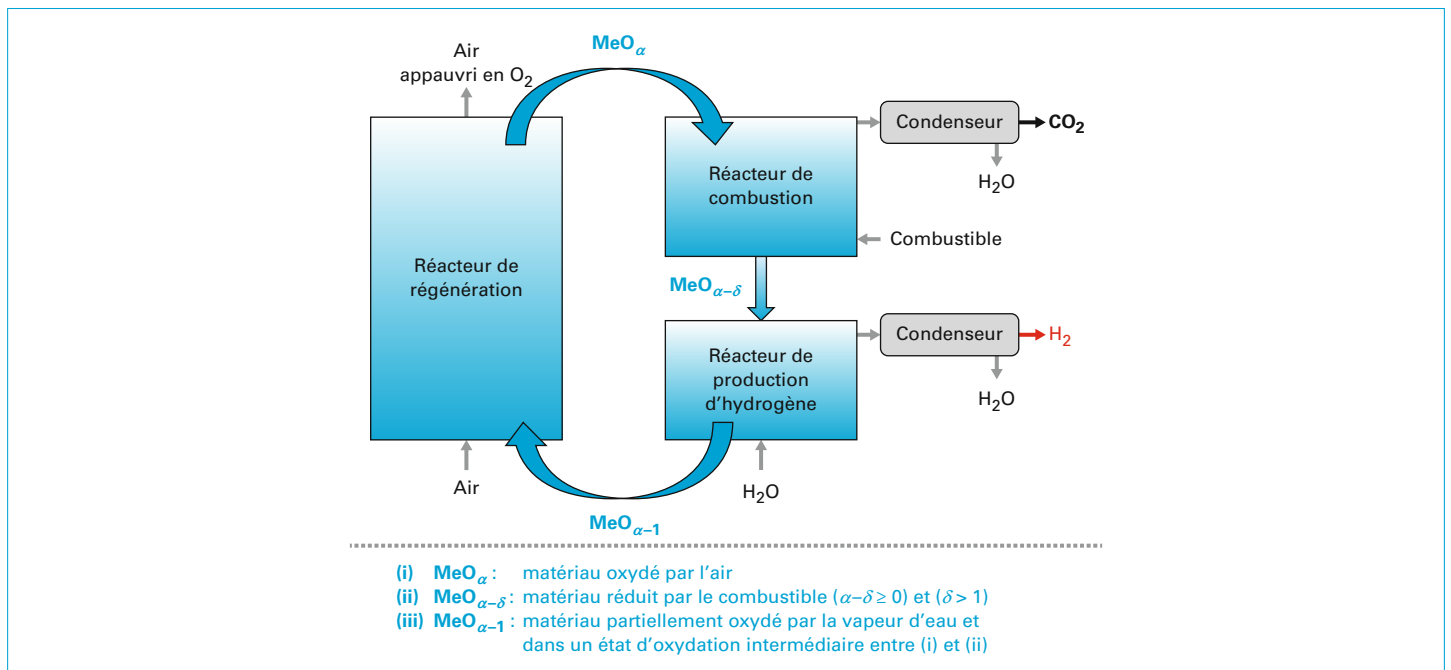
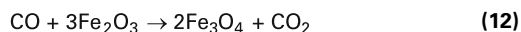


Figure 4 – Représentation schématique du procédé *Chemical Looping with Water Splitting (CLWS)*

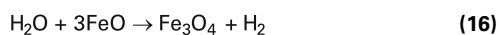
L'oxyde métallique actif doit être capable d'oxyder le combustible en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  dans le réacteur de combustion mais il doit aussi être partiellement oxydé par l'eau dans le réacteur de production d'hydrogène. Les matériaux constitués de fer ont été beaucoup étudiés en référence au procédé de production d'hydrogène proposé par Howard et Lane en 1904 (comme décrit plus haut au § 1.1). Le fer à l'avantage de pouvoir être oxydé à différents degrés d'oxydation :  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ainsi lorsqu'il est utilisé en CLWS, une succession de réactions se produisent :

– d'abord,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pleinement oxydé est envoyé dans le réacteur de combustion dans lequel il est réduit jusqu'à la forme  $\text{FeO}$  ou  $\text{Fe}$  et permet la combustion complète du combustible carboné jusqu'à sa forme  $\text{CO}_2$  selon les réactions suivantes :

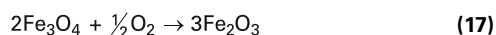


**Nota** : ces réactions sont écrites en prenant  $\text{CO}$  comme exemple de combustible pour simplifier les équations.

– ensuite  $\text{FeO}$  et  $\text{Fe}$  sont envoyés dans le réacteur de production d'hydrogène dans lequel ils sont partiellement oxydés en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en réduisant l'eau en hydrogène selon les équations suivantes :



– enfin  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est injecté dans le réacteur de régénération pour être complètement réoxydé sous la forme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (selon l'équation (17) ci-dessous) et pouvoir servir à nouveau dans le réacteur de combustion :



Notons que différentes terminologies ont été employées pour faire référence au procédé CLWS, à savoir :

- **Syngas Chemical Looping (SCL)** pour le gaz de synthèse [42] ;
- **Coal Direct Chemical Looping Gazéification (CDCL)** pour le charbon [42] ;
- **Biomass-direct Chemical Looping** pour la biomasse [43] ;
- **Chemical Looping Steam Methane Reforming** pour le méthane [44] ;
- **Three-reactors Chemical Looping (TRCL)** pour obtenir de l'hydrogène pressurisé [45] ;
- **Chemical Looping Hydrogen (CLH)** [46] [47] ;
- **One step decarbonization** [48] ;
- **Chemical Looping Hydrogen Generation (CLHG)** [49] ;
- **Integrated Gazéification Chemical Looping Combustion (IG-CLC)** pour des combustibles solides [50]. Un gazéificateur intégré permet d'utiliser une partie de  $\text{H}_2$  produit ainsi que la vapeur non convertie, afin de produire du méthane et du gaz de synthèse au contact du combustible solide.

## 2.6 Conclusion

Quel que soit le procédé mis en œuvre, le matériau porteur d'oxygène occupe un rôle central. Il doit être capable de transférer l'oxygène en s'adaptant aux exigences spécifiques de chaque procédé. Pour que la technologie soit rentable, le porteur d'oxygène doit remplir un cahier des charges bien précis selon le type de combustible à convertir et les produits de combustion désirés.

## 3. Caractéristiques requises des porteurs d'oxygène

Pour établir les critères que doit posséder un porteur d'oxygène pour un procédé donné, il est nécessaire, d'une part, d'étudier les flux de matière et de chaleur du système « Chemical Looping » dans son ensemble et, d'autre part, de tenir compte des aspects thermodynamiques des réactions mises en jeu dans les conditions de fonctionnement.

Cela permet (i) d'abord de définir quelques paramètres qui permettent de choisir judicieusement le matériau porteur d'oxygène tels que sa capacité à transférer l'oxygène puis (ii) d'étudier le comportement des particules de matériau porteur d'oxygène face aux chaleurs des réactions et enfin (iii) de tenir compte de la faisabilité thermodynamique des réactions d'oxydation et de réduction du matériau choisi dans les conditions de fonctionnement du procédé.

Les aspects spécifiques liés aux particules de matériau (taille, structure, composition, résistance mécanique, etc.) sont décrits dans [AF6938].

### 3.1 Capacité du matériau à transférer l'oxygène

Pour caractériser la **capacité du matériau à transférer l'oxygène**, notée  $R_O$ , il est coutume d'utiliser des fractions massiques [51] selon :

$$R_O = \frac{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}}{m_{\text{ox}}} \quad (18)$$

avec  $m_{\text{ox}}$  la masse de l'échantillon analysé quand il est totalement oxydé (en kg),

$m_{\text{red}}$  sa masse lorsqu'il est totalement réduit (en kg).

Dans le tableau 1 sont données les capacités à transférer l'oxygène de différents couples oxydant-réducteur, que l'on nomme des porteurs d'oxygène purs, c'est-à-dire sans support [7] [52]. Il faut souligner que les oxydes métalliques sont utilisés la plupart du temps avec un matériau support inerte permettant de fournir une certaine tenue mécanique (résistance à l'usure) aux particules solides qui circulent entre les réacteurs. Ainsi les capacités à transférer l'oxygène des porteurs d'oxygène avec support sont généralement plus faibles que celles données dans le tableau 1, puisque  $R_O$  est défini par rapport à la masse totale du porteur d'oxygène.

Cependant, les valeurs dans le tableau 1 ont permis initialement de comparer les différents couples oxydant-réducteur et d'étudier plus particulièrement ceux ayant les plus fortes valeurs de  $R_O$  tels que :  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}$ ,  $\text{CoO}/\text{Co}$ ,  $\text{NiO}/\text{Ni}$ , ou encore  $\text{CuO}/\text{Cu}$ . Ces matériaux monométalliques ont été par la suite associés à d'autres oxydes métalliques (pour faire des oxydes métalliques mixtes par exemple) et à différents matériaux supports dans le but d'améliorer leurs performances comme décrit dans [AF6938].

Le **degré d'oxydation relatif du matériau porteur d'oxygène**, appelé aussi **taux de conversion du solide**, noté  $X_S$ , est souvent défini comme le rapport entre la quantité d'oxygène réellement disponible dans le porteur d'oxygène et la quantité d'oxygène disponible lorsque le matériau est sous sa forme complètement oxydée [53], il s'exprime par :

$$X_S = \frac{m - m_{\text{red}}}{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}} \quad (19)$$

$m$  étant la masse de l'échantillon à son degré d'oxydation réel (en kg).

**Tableau 1 – Capacité à transférer l'oxygène  $R_O$  de différents couples oxydant-réducteur**  
(d'après [52])

Couples oxydant/réducteur (porteurs d'oxygène « purs »)	Capacité à transférer l'oxygène $R_O$ (sans unité)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Co	0,27
NiO/Ni	0,21
CuO/Cu	0,20
CuO/Cu <sub>2</sub> O	0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeO	0,10
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MnO	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,03

Le degré d'oxydation du matériau porteur d'oxygène augmente dans le réacteur de régénération (dans lequel il est oxydé) et diminue dans le réacteur de combustion (dans lequel il est réduit). Ainsi la différence des degrés d'oxydation du solide porteur d'oxygène, noté  $\Delta X_S$ , est exprimée par :

$$\Delta X_S = X_{S,RR} - X_{S,RC} \quad (20)$$

avec  $X_{S,RR}$  le degré d'oxydation du solide porteur d'oxygène dans le réacteur de régénération,  
 $X_{S,RC}$  son degré d'oxydation dans le réacteur de combustion.

Le taux d'oxygène transporté par le solide porteur d'oxygène entre les réacteurs peut s'exprimer en débit massique par la relation suivante :

$$\dot{m}_{O,transp} = \dot{m}_{PO,circ,ox} \cdot R_O \cdot \Delta X_S \quad (21)$$

avec  $\dot{m}_{O,transp}$  le débit massique de l'oxygène transporté par le porteur d'oxygène (en kg/s),  
 $\dot{m}_{PO,circ,ox}$  le débit massique du porteur d'oxygène qui circule entre les deux réacteurs lorsqu'il est à son degré d'oxydation le plus élevé (en kg/s),  
 $R_O$  la capacité à transférer l'oxygène du porteur d'oxygène (défini équation (18)),  
 $\Delta X_S$  la différence des degrés d'oxydation du porteur d'oxygène (exprimée équation (20)).

## 3.2 Comportement des porteurs d'oxygène face aux chaleurs des réactions

### 3.2.1 Selon la nature du combustible et du comburant

Généralement, le dégagement de chaleur global dans un procédé CLC est équivalent à la quantité de chaleur dégagée lors d'une combustion directe à l'oxygène [54].

Cependant en CLC, il faut considérer les deux réacteurs pour faire le bilan. Dans le réacteur de régénération, la réoxydation de la plupart des particules de porteur d'oxygène avec l'air est souvent très exothermique (voir figure 5d), tandis que dans le réacteur de combustion, la réaction bilan des réactions (2) à (6) est

soit endothermique soit exothermique selon le type de combustible à traiter, le porteur d'oxygène utilisé et le taux de conversion du combustible. Si le bilan de combustion est endothermique ou faiblement exothermique, alors la chaleur sera transportée du réacteur de régénération vers la chambre de combustion par l'intermédiaire des particules de porteur d'oxygène circulant entre ces deux réacteurs.

#### Exemple

La figure 5 permet de faire quelques comparaisons sur les chaleurs de réaction dans les réacteurs d'un CLC alimenté en combustibles gazeux tels que CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ou CO, pour différents matériaux porteurs d'oxygène purs (sans support).

Lorsque CH<sub>4</sub> est utilisé comme combustible (figure 5a), excepté pour les matériaux constitués de cuivre, la réaction dans le réacteur de combustion est endothermique pour les porteurs d'oxygène constitués de cobalt, de fer de manganèse et de nickel. Dans ces cas-là, l'endothermicité de la réaction dans le réacteur de régénération équilibre la chaleur totale dégagée par le CLC.

Lorsque les combustibles sont H<sub>2</sub> et CO (figures 5b et 5c), la réaction dans le réacteur de combustion est exothermique pour tous les porteurs d'oxygène répertoriés ici.

### 3.2.2 Selon l'étape du procédé considéré

#### ■ Lors de l'étape de régénération (réoxydation des particules de porteur d'oxygène)

L'exothermicité des réactions entraîne des chaleurs pouvant excéder 1 000 °C. Il est très important d'en tenir compte selon le matériau utilisé. Si la température atteinte dans le milieu réactionnel devient proche de la température de fusion de certains composés constitutifs du matériau porteur d'oxygène, alors il peut y avoir agglomération de phases dans la particule, diminuant la surface active et donc la réactivité et la recyclabilité du porteur d'oxygène.

Il faut trouver comment tempérer ou contrôler cet excès de température. Plusieurs propositions peuvent être envisagées :

- l'utilisation d'un excès d'air dans le réacteur de régénération ;
- l'ajout de solides inertes tels que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC ou TiO<sub>2</sub> lors de la formulation du porteur d'oxygène pour modérer l'effet thermique dans la particule ;
- l'utilisation d'un excès d'oxyde métallique (le matériau actif) pour que les oxydes métalliques non convertis servent de matériaux inertes ;
- l'obtention d'une répartition homogène des phases actives et inertes dans la particule lors de la synthèse du matériau (le lecteur pourra se référer à des méthodes de synthèse décrites dans [AF6938]).

#### ■ Lors de l'étape de combustion

Si la réaction est endothermique, la température des particules peut au contraire chuter et la réaction peut s'arrêter. Il est alors souhaitable de transférer la chaleur du réacteur de régénération vers le réacteur de combustion.

#### ■ Lorsque l'on considère à la fois les étapes de régénération et de combustion

La différence de température entre les réacteurs peut varier de 400 °C à plus de 1 000 °C, selon les réactions mises en jeu. Pour dimensionner les particules de porteur d'oxygène afin qu'elles maintiennent leur stabilité et leur recyclabilité au cours de ces variations de température, il est nécessaire d'identifier les paramètres clefs qui affectent leurs propriétés ; quelques-uns sont donnés ci-dessous :

- pour les températures les plus basses, il est important que les particules de porteur d'oxygène aient une forte porosité – autrement dit une grande surface active – pour accroître leur réactivité à ces températures. Une structure à porosité ouverte va notamment

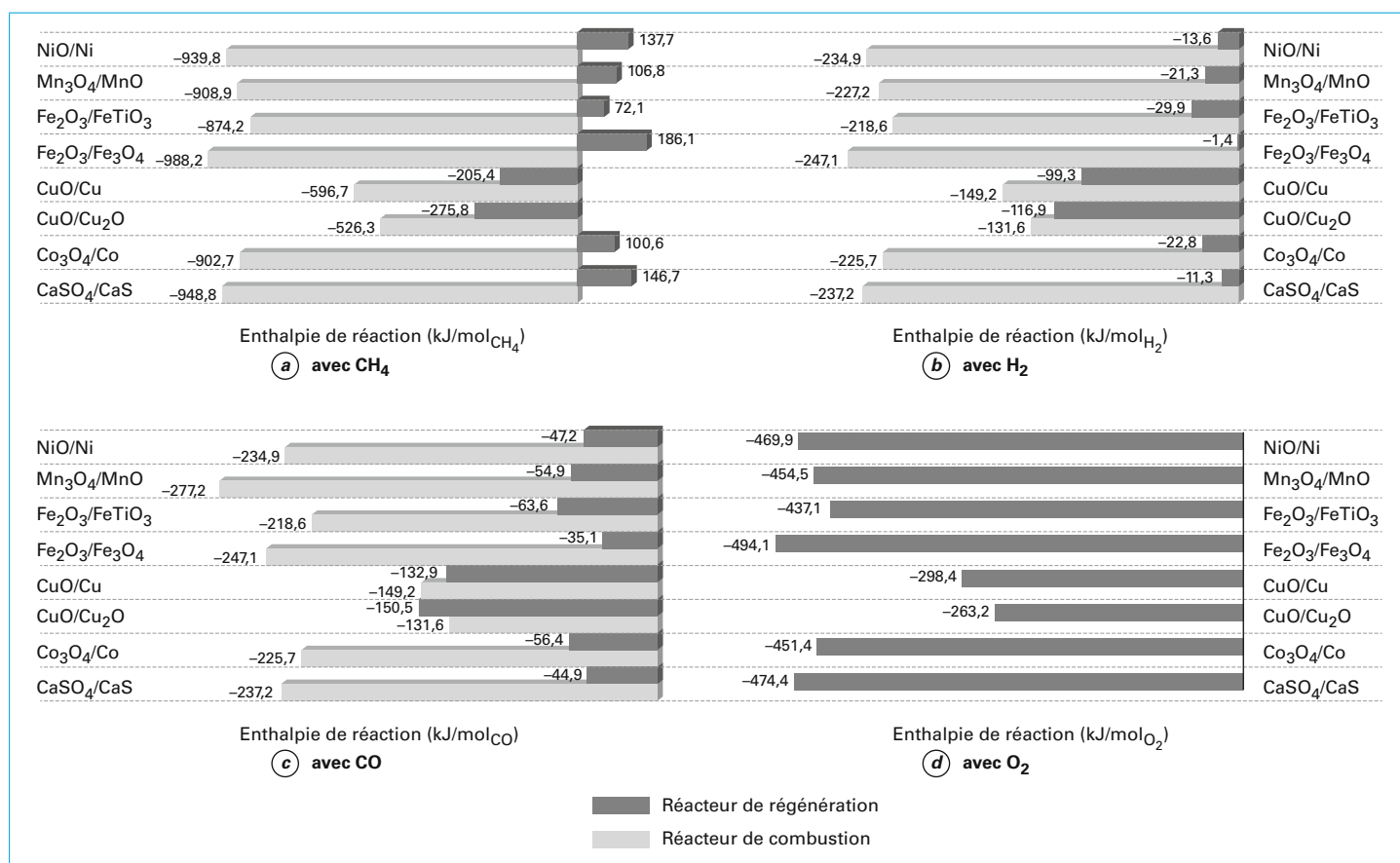


Figure 5 – Enthalpies de réactions mesurées à 850 °C pour différents porteurs d’oxygène purs lors de leur combustion complète avec CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO et lors de leur oxydation avec O<sub>2</sub> (d’après [52])

laisser la possibilité aux espèces gazeuses de diffuser à l’intérieur et à l’extérieur des particules permettant d’atteindre de forts taux de conversion du combustible ;

– pour des températures supérieures ou avoisinant 600 °C, les pores peuvent s’agglomérer et anéantir complètement la structure mésoporeuse et microporeuse de la particule provoquant une perte de surface active et par conséquent une chute de réactivité du porteur d’oxygène ;

– pour les températures les plus élevées (jusqu’à 1 000 °C ou plus), les vitesses de réactions sont plus grandes et la réaction peut être totale. Des additifs peuvent être inclus dans la formulation de la particule pour augmenter la diffusion des ions dans sa structure cristalline, lui garantissant ainsi une bonne réactivité et recyclabilité à ces hautes températures. Les additifs sont souvent des hétéroatomes, placés dans le réseau cristallin de telle manière que des lacunes soient créées pour favoriser la diffusion ionique.

■ Cas particulier des particules constituées d’oxyde métallique ayant plusieurs états d’oxydation

Si l’oxyde métallique (phase active) a de multiples états d’oxydation, comme c’est le cas pour les oxydes de fer, alors la gestion de la température dans la particule est plus complexe. En effet, après avoir brûlé le combustible si la particule contient principalement des oxydes métalliques partiellement réduits alors sa température sera moins élevée que si elle contient majoritairement des oxydes métalliques complètement convertis. Par conséquent, le taux de conversion du combustible brûlé sera plus ou moins élevé. Il est donc nécessaire de veiller à obtenir le taux de conversion souhaité lors de l’utilisation d’oxydes métalliques qui présentent plusieurs états d’oxydation.

### 3.3 Propriétés thermodynamiques favorables

Les porteurs d’oxygène purs, c’est-à-dire les couples oxydant-réducteur utilisés comme phase active, peuvent être judicieusement choisis selon l’application visée grâce à des considérations thermodynamiques. Pour cela, il est possible de tracer un diagramme d’Ellingham modifié (quelque peu différent du diagramme d’Ellingham usuel), comme l’on fait Fan et ses collaborateurs [1] (voir figure 6a). Un tel diagramme représente la variation d’enthalpie libre standard de la réaction d’oxydation en fonction de la température, de couples oxydant-réducteur qui coexistent selon l’équilibre suivant :

$$aMe_xO_y + O_2 \leftrightarrow aMe_xO_{y+2/a} \tag{22}$$

avec des couples composés :

- soit d’un métal et de son oxyde métallique adjacent (y = 0 dans l’équation (22)) ;
- soit d’un oxyde métallique et de son oxyde métallique adjacent à un état d’oxydation supérieur.

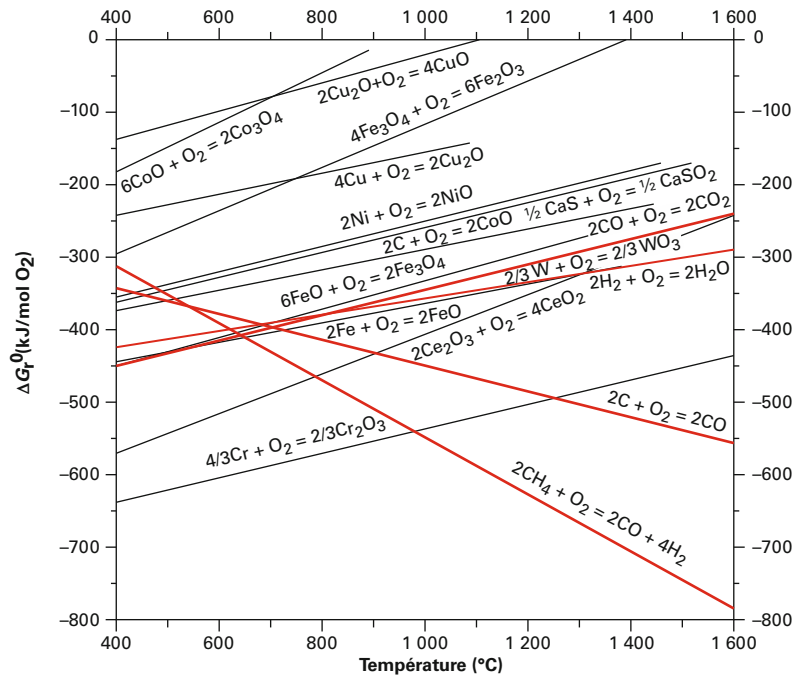
Cela permet de classer les oxydes métalliques selon la zone du diagramme dans laquelle ils se trouvent, comme indiqué figure 6b, à savoir :

1/ Les matériaux dans la zone A (figure 6b) ont des propriétés d’oxydation puissantes et sont adaptés en tant que porteurs d’oxygène pour la combustion. Ils sont performants à la fois pour l’oxydation complète et l’oxydation partielle du combustible ;

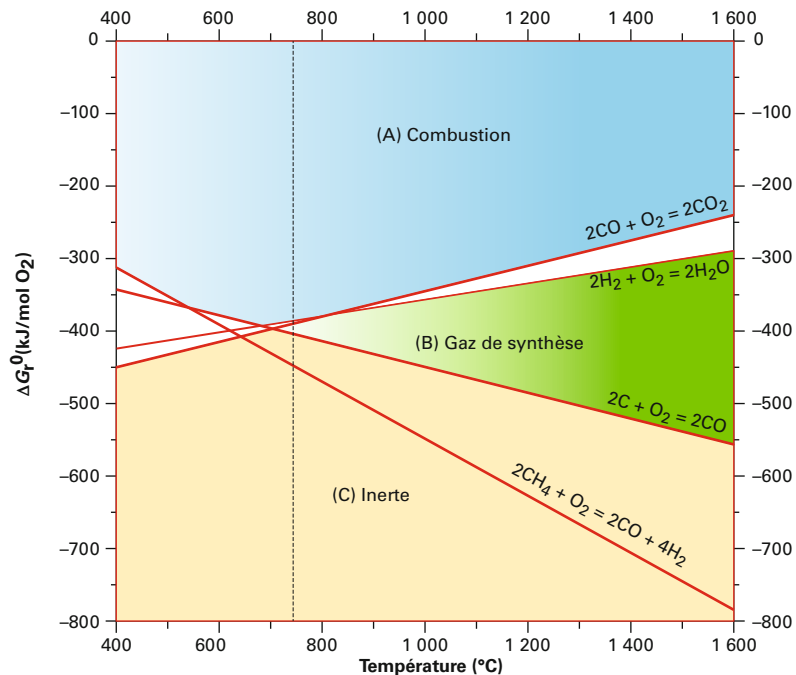


2/ Pour les matériaux dans la zone B (figure 6b), l'oxydation du combustible est partielle. Ils permettent de produire du gaz de synthèse. Ces matériaux ne permettent pas une oxydation complète du combustible, même s'ils sont utilisés en excès ;

3/ Les oxydes métalliques dans la zone C (figure 6b) ne peuvent pas être utilisés comme porteurs d'oxygène et sont considérés comme des matériaux inertes, autrement dit inactifs pour les procédés « Chemical Looping ».



(a) variation d'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation en fonction de la température de différents couples oxydant-réducteur



(b) distinctions des zones où les couples oxydant-réducteur permettent : une combustion, la production de gaz de synthèse et lorsqu'ils sont considérés comme inertes pour une utilisation en procédés « Chemical Looping »

Figure 6 – Diagramme d'Ellingham modifié (d'après [1])

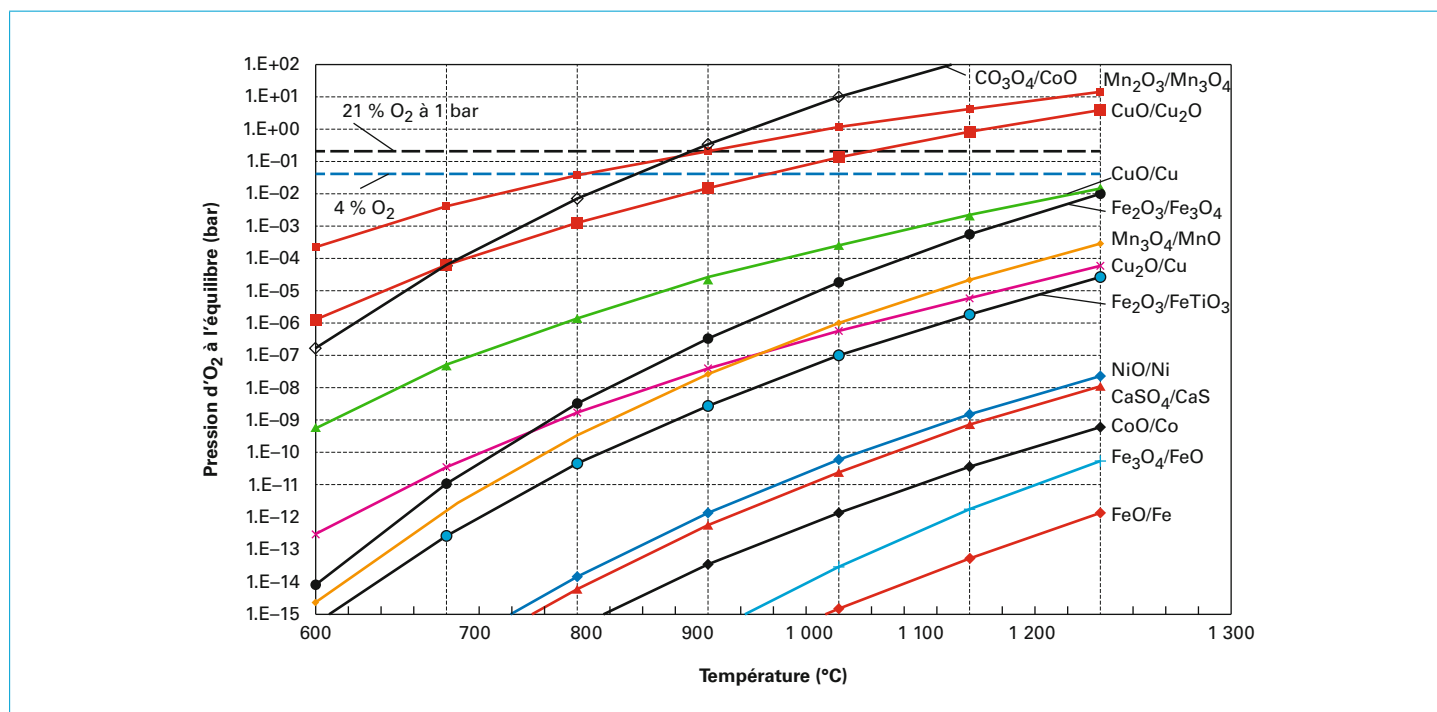


Figure 7 – Pression de dioxygène à l'équilibre en fonction de la température pour différents couples oxydant-réducteur (d'après [52])

Pour éviter qu'un matériau d'oxyde métallique soit inactif vis-à-vis du procédé, il faut, d'une part, qu'il puisse fournir son oxygène dans le réacteur de combustion et, d'autre part, qu'il se réoxyde en présence d'air dans le réacteur de régénération, dans les conditions de température et de pression qui y régnent.

Pour une température donnée (ou un intervalle de températures), ce sont les pressions partielles en dioxygène dans le milieu réactionnel qui permettent de savoir si un matériau est adapté en tant que porteur d'oxygène pour le procédé « Chemical Looping » envisagé.

Par exemple, dans un CLC classique, la pression partielle en dioxygène gazeux est initialement proche de zéro dans le réacteur de combustion tandis qu'elle vaut 21 % en volume en entrée du réacteur de régénération (composition de l'air envoyé) et qu'elle est estimée à environ 4 % en volume en sortie du réacteur de régénération d'après les études faites par Proll [52].

Ainsi pour vérifier la viabilité du porteur d'oxygène dans les conditions de l'étude, il est possible d'utiliser la figure 7. Cette figure représente la pression de dioxygène gazeux à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température du milieu réactionnel et donne les courbes d'équilibre de différents couples oxydant-réducteur [52]. Au-dessus de la courbe d'équilibre d'un couple oxydant-réducteur se trouve le domaine de prédominance de l'espèce oxydée, et en dessous, celui de sa forme réduite. Ainsi il faut vérifier que le porteur d'oxygène choisi soit réduit au cours de l'étape de combustion et oxydé au cours de l'étape de régénération dans la gamme de température et à la pression partielle en dioxygène du milieu réactionnel lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

#### Exemple

Il est intéressant de remarquer que les porteurs d'oxygène constitués de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  et de  $\text{NiO}/\text{Ni}$ , qui ont suscité un intérêt particulier ces dernières années en raison notamment de leur excellente réactivité, ont un comportement opposé (figure 7), à savoir :

– la courbe d'équilibre du couple  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  est très haute sur la figure 7 ce qui signifie que :

- lorsque  $\text{CuO}$  est introduit dans le réacteur de combustion – dans lequel la pression en dioxygène gazeux est initialement proche de zéro – il se dissocie immédiatement en  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  gazeux pour atteindre l'équilibre. On dit qu'il possède des propriétés CLOU (dont on parle au § 2.2). Des mesures indiquent qu'il fournit environ 4 % en volume d' $\text{O}_2$  gazeux à 950 °C et 1 bar (intersection de la courbe  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  avec la droite en pointillé 4 %  $\text{O}_2$ ). À des températures inférieures il fournira moins d' $\text{O}_2$  gazeux (effet CLOU plus faible),
- par contre dans le réacteur de régénération alimenté en air, il faut se placer au-dessous de 950 °C pour réoxyder totalement  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $\text{CuO}$  car la réoxydation ne peut avoir lieu que si la pression partielle d' $\text{O}_2$  en sortie du réacteur (environ 4 %) est supérieure à la pression d' $\text{O}_2$  à l'équilibre (en se plaçant sur la courbe  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ). Des expériences en CLC avec ce matériau ont donné de bons résultats en termes de régénération jusqu'à 925 °C ;

– au contraire, la courbe d'équilibre  $\text{NiO}/\text{Ni}$  est très basse sur la figure 7 par conséquent :

- dans le réacteur de combustion, à très basse pression d' $\text{O}_2$ , il faut imposer une température suffisamment élevée (supérieure à 750 °C pour une pression d' $\text{O}_2$  de  $10^{-15}$  bar par exemple) pour que  $\text{NiO}$  puisse se réduire totalement en  $\text{Ni}$ . Des résultats d'expérience en CLC classique montrent par exemple qu'à 850 °C,  $\text{NiO}$  n'est pas totalement réduit et il laisse de petites quantités de  $\text{CO}$  et d' $\text{H}_2$  qui n'ont pas été oxydées en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (environ 0,15 % en volume de  $\text{CO}$  et 0,25 % en volume d' $\text{H}_2$ ),
- dans le réacteur de régénération, le nickel métallique  $\text{Ni}$  sera facilement oxydé quelle que soit la température, puisqu'en présence d'une pression partielle d' $\text{O}_2$  de 4 % en volume (droite en pointillé, figure 7), on se situe dans le domaine de prédominance de  $\text{NiO}$  dans toute la gamme de température considérée (600-1 200 °C).

Bien que le diagramme d'Ellingham modifié ait été développé pour les oxydes métalliques simples, un diagramme analogue pour les oxydes métalliques mixtes peut être développé et appliqué également. Il convient de noter que le diagramme d'Ellingham modifié ne fournit que les propriétés thermodynamiques des matériaux d'oxyde métallique. D'autres propriétés telles que les cinétiques de réaction doivent également être considérées dans le choix d'un oxyde métallique.

## 4. Conclusion

La capture du CO<sub>2</sub> représentant un coût non négligeable, notamment dans les centrales électriques à combustibles fossiles, il semble que la technologie « Chemical Looping » soit une solution économique comparée aux autres approches proposées jusqu'à maintenant. Même si un travail de développement supplémentaire est requis, cette technologie semble très prometteuse et une commercialisation future est attendue.

La technologie « Chemical Looping » utilisant des **combustibles gazeux** a été démontrée avec succès sur un grand nombre de petits pilotes permettant de produire de l'électricité avec des rendements et un potentiel de capture de CO<sub>2</sub> intéressants. C'est le fruit de nombreux travaux réalisés en collaboration entre les industries et les universités du monde entier depuis de nombreuses années. Cependant pour concurrencer l'efficacité des centrales à cycles combinés au gaz naturel avec séparation du CO<sub>2</sub> en postcombustion, il reste encore des efforts de développement considérables à réaliser. Il faudrait notamment travailler à plus haute pression (bien supérieure à la pression atmosphérique) et à plus haute température (supérieure à 900 °C).

Dans le cas de **combustibles solides**, la technologie présente un potentiel unique pour diminuer spectaculairement les coûts et pénalités énergétiques de capture du CO<sub>2</sub> notamment pour les centrales électriques alimentées en charbon. Pour cela il faut savoir optimiser habilement le rendement de tels procédés. Par exemple (i) l'utilisation de minerais à bas coût s'avère intéres-

sante si la faible réactivité de ces matériaux porteur d'oxygène naturels est compensée par l'ajout de dioxygène gazeux dans le réacteur de combustion, (ii) il semble également judicieux, dans certains cas, de recycler le gaz non converti à l'aide d'un second réacteur de combustion monté en série avec le premier ou encore (iii) l'utilisation de porteurs d'oxygène de type « CLOU » peut faciliter les réactions au sein du réacteur de combustion et améliorer remarquablement son efficacité.

Pour des **combustibles liquide**, des développements récents montrent la faisabilité d'utiliser la technologie « Chemical Looping » pour valoriser les résidus pétroliers tels que des fiouls lourds pour produire de la chaleur, de l'électricité ou du gaz de synthèse tout en isolant le CO<sub>2</sub>. Cela a ouvert la voie et donné lieu à un certain nombre d'études spécifiques pour traiter des déchets carbonés liquides tels que l'isopropanol produit en grande quantité par l'industrie des semi-conducteurs, les goudrons contenus dans la biomasse qui sont un frein pour sa gazéification, l'huile lubrifiante, l'huile de cuisson, etc. Cependant, des études plus approfondies sont nécessaires pour déterminer s'il y a un marché viable pour ces applications particulières.

Par ailleurs, les technologies « Chemical Looping » ont un potentiel prometteur pour la **production d'hydrogène**. En profitant du fait que les fumées émises soient dépourvues de CO<sub>2</sub>, cette technologie a rapidement été mise à profit pour valoriser les produits de combustion tels que le dihydrogène qui est un produit intermédiaire à haute valeur ajoutée dans les industries chimiques ou pétrochimiques principalement pour produire de l'ammoniac ou du méthanol. Cela a ouvert des champs de perspectives larges. À titre d'exemple Fan et ses collaborateurs ont publié dans un brevet [US 20120171588 A1] la faisabilité d'associer un pilote « Chemical Looping » avec une pile à combustible à oxyde solide, dans lequel le « Chemical looping » permet de produire de l'hydrogène exempt de CO<sub>2</sub> pour alimenter la pile.

Quel que soit le type de combustible mis en jeu (gazeux, solide ou liquide) et le procédé adopté, des améliorations restent encore à faire sur le dimensionnement des procédés, la conception des réacteurs et sur les matériaux porteurs d'oxygène pour **améliorer leur viabilité à long terme**.



# « Chemical Looping »

## Les matériaux porteurs d'oxygène

par **Ludivine FRANCK-LACAZE**

Maitre de Conférences à l'université de Lorraine  
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés  
UMR 7274 CNRS – Université de Lorraine, Nancy, France

<b>1. Caractéristiques d'un matériau porteur d'oxygène.....</b>	<b>- 2</b>
1.1 Critères de choix .....	– 2
1.2 Composition .....	– 3
1.3 Structure .....	– 4
1.4 Morphologie.....	– 8
<b>2. Méthodes d'élaboration de matériaux porteurs d'oxygène .....</b>	<b>– 9</b>
2.1 Préparation de la matrice métal/support .....	– 10
2.2 Contrôle de la morphologie des particules – mise en forme .....	– 12
2.3 Contrôle de la rigidité des particules – séchage.....	– 13
2.4 Mise à l'échelle pour obtenir des matériaux performants en pilote industriel .....	– 13
<b>3. De nombreux matériaux porteurs d'oxygène testés.....</b>	<b>– 14</b>
3.1 Matériaux synthétiques .....	– 14
3.2 Minerais naturels .....	– 17
<b>4. Conclusion .....</b>	<b>– 17</b>
<b>Pour en savoir plus .....</b>	<b>Doc. AF 6 938</b>

**L**a particularité des procédés « Chemical Looping » est de réaliser une combustion de composés carbonés en facilitant la capture du CO<sub>2</sub> émis grâce à un matériau comburant communément appelé porteur d'oxygène.

Le porteur d'oxygène est généralement constitué d'un oxyde métallique renforcé par un matériau support. Il est mis sous forme de poudre pour circuler en boucle entre un réacteur de combustion – dans lequel il est réduit en brûlant le combustible – vers un réacteur de régénération où il est oxydé afin de réaliser une nouvelle combustion. Un enjeu économique majeur consiste à réaliser de nombreux cycles redox avec le même matériau. Cependant le solide porteur d'oxygène se dégrade rapidement. De nombreux travaux de recherche ont été menés ces dernières décennies pour tenter d'élaborer des matériaux porteurs d'oxygène durables. Plus de mille matériaux ont été testés. Il n'est pas aisé d'obtenir des matériaux résistants à la fois en termes de tenue mécanique et de réactivité ; c'est encore aujourd'hui un des principaux défis à relever en vue d'une commercialisation des procédés « Chemical Looping ».

Cet article est la suite de l'article « Chemical Looping » Des procédés de combustion de composés carbonés [AF6937] qui présente les aspects généraux des procédés « Chemical Looping ».

La première partie de cet article rappelle d'abord les critères généralement retenus pour choisir un porteur d'oxygène puis décrit la composition, la morphologie et la structure des matériaux porteurs d'oxygène ainsi que les dégradations qu'ils peuvent subir au cours des cycles d'oxydoréduction en donnant les moyens de les éviter ou de les minimiser.

Dans une deuxième partie, différentes méthodes utilisées pour élaborer et mettre en forme des particules de porteurs d'oxygène sont présentées, en précisant les caractéristiques des matériaux obtenus dans chaque cas.

Pour finir, la troisième partie de l'article propose un résumé de nombreux matériaux – naturels et synthétiques – testés en tant que porteurs d'oxygène en donnant leurs performances et leurs limites en procédés « Chemical Looping ».

# 1. Caractéristiques d'un matériau porteur d'oxygène

## 1.1 Critères de choix

Idéalement un matériau porteur d'oxygène doit présenter les caractéristiques suivantes :

- 1) Avoir une bonne réactivité vis-à-vis des réactions désirées ;
- 2) Résister aux températures parfois élevées ;
- 3) Avoir une tenue mécanique suffisante pour ne pas se dégrader lorsqu'il circule dans les réacteurs ;
- 4) Ne pas permettre la formation d'un dépôt de carbone sur sa surface ;
- 5) Ne pas être coûteux ni lors de son obtention ni lors de son utilisation dans le procédé ;
- 6) Être conforme aux aspects liés à santé, à la sécurité et à l'environnement ;
- 7) Être inerte vis-à-vis des traces d'impuretés que peuvent contenir les combustibles.

### ■ Avoir une bonne réactivité vis-à-vis des réactions désirées

Les matériaux porteurs d'oxygène doivent être réactifs, d'une part, pour convertir le combustible jusqu'aux espèces souhaitées (combustion complète ou non selon l'application visée) et, d'autre part, pour être réoxydés facilement dans le réacteur de génération.

Théoriquement, pour choisir le matériau adéquat, il est possible de s'aider de données thermodynamiques. Pour cela il faut tenir compte (i) des états d'oxydation de l'oxyde métallique qui constitue le porteur d'oxygène (ii) de la nature du combustible à traiter (iii) des produits de combustion désirés, comme expliqué dans [AF6937].

L'aspect thermodynamique du système n'est pas le seul facteur à envisager pour expliquer la réactivité du porteur d'oxygène, il faut aussi que les réactions désirées se fassent à des vitesses appréciables. Des études sur les cinétiques de réaction ont été faites pour tenter de modéliser les systèmes « Chemical Looping ». Selon les conditions opératoires et les hypothèses considérées, plusieurs modèles ont été établis : (i) le modèle à changement de taille de grains (*changing grain size model*), (ii) le modèle à cœur rétrécissant (*shrinking core model*), (iii) le modèle de croissance et de nucléation des noyaux (*nucleation and nuclei growth model*). Pour plus de détails sur ces études spécifiques, le lecteur pourra se référer à la publication d'Adanez et de ses collaborateurs [1] qui propose un résumé.

### ■ Résister aux températures

Les particules de matériau porteur d'oxygène sont confrontées, d'une part, à la température élevée nécessaire au bon fonctionnement du procédé (le plus souvent comprise entre 850 °C et 950 °C) et, d'autre part, aux variations locales de la température au sein du matériau (qui peut fluctuer entre 500 °C et 1200 °C selon les

différentes réactions qui se produisent avec l'oxyde métallique, comme expliqué dans [AF6937].

Pour augmenter la résistance du porteur d'oxygène face à ces contraintes thermiques, un matériau inerte vis-à-vis des réactions mises en jeu est généralement ajouté et mélangé à l'oxyde métallique lors de la synthèse. Ce matériau ne participant pas ou extrêmement peu aux réactions, il permet de modérer les variations de température à l'intérieur de la particule de porteur d'oxygène.

### ■ Avoir une tenue mécanique suffisante

Il est important que les particules de porteur d'oxygène conservent une structure stable au cours de leur utilisation en « Chemical Looping » pour que les performances du procédé soient maintenues. Des dégradations physiques des particules peuvent être observées après de nombreux cycles de fonctionnement (circulation entre les réacteurs), notamment :

- (i) La destruction des pores dans les particules qui fait chuter la surface active et par conséquent la réactivité du porteur d'oxygène ;
- (ii) La formation de fines particules de diamètre inférieur à 45 µm (phénomène d'attrition) qui présentent plusieurs inconvénients :

- ces particules étant trop légères, elles s'envolent dans les fumées sortantes impliquant une perte de solide porteur d'oxygène,
- elles sont toxiques pour la santé et la sécurité et néfastes pour l'environnement,
- elles ont tendance à s'agglomérer entre elles et provoquer la défluidisation du lit de particules (c'est un dysfonctionnement du procédé comme expliqué au § 1.4.2.2).

Pour maintenir une structure stable, un matériau support est généralement ajouté à l'oxyde métallique actif. Par ailleurs, la méthode de mise en forme des particules et le mode de séchage doivent être judicieusement choisis (cf. § 2.2).

### ■ Éviter la formation de carbone sur les particules de porteur d'oxygène

Un dépôt de carbone est nuisible pour deux raisons majeures :

- (i) Il peut désactiver les porteurs d'oxygène et par conséquent faire chuter drastiquement l'efficacité du procédé « Chemical Looping » ;
- (ii) Il peut s'oxyder directement dans le réacteur de régénération (alimenté généralement en air) provoquant l'émission de CO<sub>2</sub> à la sortie de ce réacteur où il n'est pas attendu, anéantissant ainsi l'efficacité de capture du CO<sub>2</sub> du procédé.

Selon la composition du matériau porteur d'oxygène et les conditions de fonctionnement du procédé, ce dépôt de carbone peut être évité comme décrit au paragraphe 1.4.2.3.

### ■ Être peu coûteux

Pour cela il faut tenir compte :

- (i) Du prix de l'oxyde métallique qui constituera le porteur d'oxygène. Il peut être estimé en se référant au rapport émis par la Commission géologique des États-Unis chaque année *Mineral commodity summaries* ou en consultant la base de données économiques mondiales sur les minerais et métaux établie par le bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) et accessible sur internet. À noter que les coûts de fabrication étant relativement faibles en industrie, ils sont souvent négligés ;

(ii) Du coût engendré par l'usure des porteurs d'oxygène au cours des cycles d'oxydoréduction. Pour cela il faut évaluer le taux d'attrition des particules de porteur d'oxygène qui peut se mesurer indirectement par la quantité de solide porteur d'oxygène perdu, comme expliqué précédemment.

#### ■ Être conforme aux aspects liés à la santé, à la sécurité et à l'environnement

Pour que les procédés « Chemical Looping » puissent être commercialisés, ils se doivent d'être conformes aux aspects liés à la santé, à la sécurité et à l'environnement. Peu d'études ont été faites sur le sujet. Cependant le nickel et le cobalt étant cancérigènes, les fumées contenant des particules de ces métaux méritent une attention particulière en termes d'impact sur la santé et sur l'environnement. Au contraire, le fer, le manganèse ou le cuivre sont considérés comme des matériaux non toxiques pour une utilisation en « Chemical Looping » d'après une étude faite par Garcia-Labiano [2].

Plus d'études sur ces aspects sont nécessaires avant la mise sur le marché des matériaux pour les procédés « Chemical looping ».

#### ■ Être inerte vis-à-vis des traces d'impuretés que peuvent contenir les combustibles

Généralement ces impuretés sont des composés soufrés et des métaux ; sachant que lorsque les quantités sont substantielles, les combustibles sont généralement dépollués en amont du procédé.

Le premier critère (1) est intrinsèquement dépendant des caractéristiques thermodynamiques de l'oxyde métallique pur (sans support) et a été analysé dans [AF6937]. Les critères (2) à (4) dépendent de la composition, de la morphologie et de la structure du porteur d'oxygène, caractéristiques qui sont décrites dans les paragraphes 1.2, 1.3 et 1.4. Les critères (5) à (7) liés aux coûts, à la toxicité du matériau et à son inertie chimique vis-à-vis des impuretés contenues dans le combustible sont évoqués pour chaque type de matériau dans les sections 2 et 3.

## 1.2 Composition

### 1.2.1 Les premiers porteurs d'oxygène

Les premiers matériaux testés en tant que porteur d'oxygène dans les procédés « Chemical Looping » étaient des minerais naturels constitués d'oxydes métalliques (brevets US 1078686 A et US 971206 A) [3] dont les impuretés amélioraient les performances globales des porteurs d'oxygène [4].

Cependant, lorsque le procédé *Chemical Looping Combustion* (noté CLC) a été intensivement étudié en raison de son potentiel prometteur en tant que procédé de capture du CO<sub>2</sub>, les minerais naturels présentaient une réactivité insuffisante pour permettre la conversion totale du combustible et assurer l'efficacité de capture du CO<sub>2</sub>. Les recherches se sont alors portées sur des méthodes d'élaboration de porteurs d'oxygène très réactifs vis-à-vis du combustible à convertir.

### 1.2.2 Matériaux synthétisés

D'abord, des oxydes métalliques purs ont été testés mais ils ne remplissaient pas les critères (2) à (4) énoncés au paragraphe 1.1 et leur efficacité diminuait rapidement après seulement quelques cycles d'oxydoréduction [5] [6]. Par conséquent les oxydes métalliques ont été supportés par un matériau inerte pour les renforcer. Différentes méthodes d'élaboration et de mise en forme des porteurs d'oxygène sont possibles ; elles sont présentées à la section 2.

Les porteurs d'oxygène synthétisés sont ainsi constitués de deux phases :

(i) Une **phase active** constituée d'un **oxyde métallique** qui participe aux réactions d'oxydoréduction. On pourra citer par **exemple** des oxydes tels que : NiO, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, différents oxydes

mixtes composés par exemple de (CuO et NiO) ou (CuO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO), des pérovskites tels que CaMnO<sub>3</sub>, etc.

(ii) Une **phase support** qui est un **matériau inerte** vis-à-vis des réactions mises en jeu et renforce la résistance mécanique du porteur d'oxygène par **exemple** :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-MgO la zircone (ZrO<sub>2</sub>) stabilisée avec de l'oxyde d'yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la sépiolite, la bentonite, etc. ont été testés en tant que matériaux support.

L'interaction entre ces deux phases et notamment la répartition de la phase active sur le support sont primordiales pour garantir une bonne réactivité et une bonne tenue mécanique au porteur d'oxygène synthétisé.

#### Exemples

##### ■ Comparaison des performances d'oxydes métalliques purs

La capacité du matériau à transférer l'oxygène  $R_{O_2}$ , les propriétés CLOU, les aspects thermodynamiques et l'enthalpie de réaction avec CH<sub>4</sub> ont été définis dans l'article [AF6937].

Le tableau **1** donne une comparaison des performances des oxydes métalliques purs (sans support) les plus souvent employés pour constituer la phase active du porteur d'oxygène. Ces oxydes métalliques sont classés par ordre croissant de réactivité et de capacité à transférer l'oxygène :



Les oxydes constitués de nickel et de cuivre sont les plus réactifs et très performants en terme de transfert d'oxygène. L'oxyde de cuivre CuO présente deux avantages supplémentaires : il a la capacité de libérer de l'oxygène gazeux lors de la combustion, autrement dit il possède des propriétés CLOU comme expliqué dans [AF6937] et il libère de la chaleur lors de la combustion avec le méthane (réaction exothermique) qui peut être mise à profit selon le procédé envisagé. Cependant, ces oxydes de nickel et de cuivre ont des inconvénients. D'abord ils sont chers comparés à ceux constitués de fer ou de manganèse. De plus, l'oxyde de nickel ne convertit pas totalement le méthane (taux de conversion inférieur à 99,5 %) et il est toxique pour l'homme et nocif pour l'environnement. Quant au cuivre, sa faible température de fusion (1085 °C) peut être un inconvénient selon la température atteinte en procédé.

##### ■ Comparaison des performances d'oxydes métalliques supportés

Le tableau **2** présente des porteurs d'oxygène constitués d'un pourcentage massique d'oxyde métallique (ce sont les phases actives présentées dans le tableau **1**) associé à un matériau support considéré comme inerte vis-vis des réactions mises en jeu. De plus, chaque type de porteur d'oxygène a été élaboré à différentes températures de calcination pour étudier l'influence des paramètres de synthèse sur la réactivité du matériau.

La réactivité de chaque porteur d'oxygène a été évaluée en termes de taux de conversion atteint par le matériau après une minute de réaction, soit dans le réacteur de combustion dans lequel le matériau est réduit, soit dans le réacteur de régénération où il est oxydé. Une définition du taux de conversion est donnée en légende du tableau **2**.

Globalement, les matériaux constitués de nickel et de cuivre présentent une forte réactivité quel que soit le support. Par contre les porteurs d'oxygène constitués de cuivre, très performants lorsqu'ils ont été calcinés 950 °C, deviennent inactifs lorsque leur température de calcination est supérieure à 1100 °C en raison des phénomènes de frittage observés à l'intérieur du matériau dû à la fusion du cuivre métallique ( $T_f = 1085$  °C). La réactivité des matériaux constitués de fer est modérée à partir d'une température de calcination de 1100 °C ; celle des matériaux constitués de manganèse dépend fortement du type de support et de la teneur en oxyde métallique dans le matériau (les meilleures performances pour ces matériaux (Mn) ayant été obtenues avec le support ZrO<sub>2</sub>).

**Tableau 1 – Comparaison des performances de quelques porteurs d'oxygène purs (sans support)**  
(d'après [7])

	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{NiO}/\text{Ni}$	$\text{CuO}/\text{Cu}$	$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$	Commentaires
Capacité à transférer l'oxygène $R_O$	0,03	0,21	0,20	0,07	
Propriétés CLOU			(+) oui		Formation de $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ et $\text{O}_2(\text{g})$
Aspects thermodynamiques		(-) conversion non totale			Taux de conversion de $\text{CH}_4$ par $\text{NiO} < 99,5 \%$
Réactivité vis-à-vis de $\text{CH}_4$	(-) moyenne	(+) très élevée	(+) élevée	(+) bonne	
Réactivité vis-à-vis de $\text{CO}$	(+) bonne	(+) élevée	(+) élevée	(+) élevée	
Température de fusion			(-) faible		$T_f(\text{Cu}) = 1085 \text{ }^\circ\text{C}$
Enthalpie de réaction avec $\text{CH}_4$			(+) Exothermique		Exothermicité de la réduction de $\text{CuO}$ par $\text{CH}_4$
Coûts	(+) faibles	(-) très élevés	(-) élevés	(-) moyens	
Risques pour la santé et la sécurité	(+) faibles	(-) élevés	(+) moyens	(+) faibles	

### 1.2.3 Minerais naturels

Certains minerais naturels ont eu un regain d'intérêt ces dernières années en raison notamment de leur faible coût d'obtention comparé aux matériaux synthétiques et, pour certains, en raison de leurs avantageuses propriétés CLOU [10]. Ainsi leur réactivité s'est avérée intéressante et suffisante en particulier pour les procédés « Chemical Looping » mettant en œuvre une combustion non complète du combustible tels que : *Steam Reforming with Chemical Looping Combustion* (SR-CLC), *autothermal-Chemical Looping Reforming* (a-CLR) ou *Chemical Looping with Water Splitting* (CLWS). Le principe général de ces procédés est donné dans l'article [AF6937].

Ces minerais possèdent une certaine teneur en oxyde métallique parmi d'autres éléments. Ils sont simplement mis en forme de poudre et séchés avant d'être utilisés en tant que porteur d'oxygène.

#### Exemple

Parmi les minerais qui ont suscité un intérêt, on répertorie :

- l'hématite composée d'oxyde de fer(III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) avec des traces de titane (Ti), d'aluminium (Al), de manganèse (Mn) et d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ;
- l'ilménite constituée d'un oxyde mixte de fer et de titane ( $\text{FeTiO}_3$ ) avec des traces de magnésium (Mg), de manganèse (Mn) et de vanadium (V) ;
- le manganite de calcium ( $\text{CaMnO}_3$ ) une pérovskite possédant des propriétés CLOU décrite au paragraphe 1.3.2
- les minerais composés d'un mélange d'ilménite et de minerais de manganèse profitant de la tenue mécanique apportée par l'ilménite et de la réactivité (propriété CLOU) apportée par le manganèse [11].

### 1.2.4 Conclusion : un vaste choix

Un grand nombre de matériaux peuvent ainsi être candidat à la fonction de porteur d'oxygène. Cela explique les centaines matériaux élaborés et testés. Adancez et ces collaborateurs les ont répertoriés [1] en précisant s'ils sont naturels ou synthétiques, avec support ou non, leur méthode de préparation, le type de réacteur

utilisé pour les tests de performance, la nature du combustible traité ainsi que le procédé « Chemical Looping » envisagé.

## 1.3 Structure

Les nombreux matériaux testés comme porteurs d'oxygène ne présentent pas tous la même structure cristallographique. Nous avons choisi de décrire deux matériaux qui ont suscité un intérêt particulier :

**1. L'oxyde de nickel supporté sur l'aluminate de nickel ( $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ).** Ce matériau a été intensivement étudié en raison de sa forte réactivité et tenue mécanique dès lors que la technologie « Chemical Looping » a été répertoriée comme un procédé permettant de faciliter la capture du  $\text{CO}_2$  suite à la combustion d'hydrocarbures ; par contre il est toxique et cher ;

**2. Le manganite de calcium ( $\text{CaMnO}_3$ ).** Ce type de pérovskite est intéressant car il peut être synthétisé à partir de minerais de manganèse à bas prix [12] [13] et posséder des propriétés CLOU suffisantes pour rivaliser en termes de réactivité avec les matériaux composés de nickel [14].

### 1.3.1 Cas de $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$

#### 1.3.1.1 Un structure différente selon la stœchiométrie

Selon la teneur en oxyde de nickel (NiO) par rapport à l'alumine ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) dans le matériau, il est possible d'obtenir un composé constitué d'une ou plusieurs phases comme le prédit le diagramme de phase donné figure 1 :

(i) S'il y a un excès d'alumine comparé à l'oxyde de nickel, on obtient une solution solide composée d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . On parle d'alumine absorbée ou dissoute dans la structure spinelle [15] ;

(ii) S'il y a autant d'alumine que d'oxyde nickel, on obtient la spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  de structure définie (représenté par le trait plein sur le diagramme figure 1) ;

**Tableau 2 – Comparaison de la réactivité de porteurs d'oxygène lors de leur réduction en présence de méthane et lors de leur oxydation en présence d'air (d'après [8] [9])**

Matériaux supports	$T_{\text{calcination}}$ [°C]	Fe				Ni				Cu				Mn			
		950	1 100	1 200	1 300	950	1 100	1 200	1 300	950	1 100	1 200	1 300	950	1 100	1 200	1 300
	% m d'oxyde métallique	red.-ox.	red.-ox.	red.-ox.	red.-ox.	red.-ox.	red.-ox.	red.-ox.	red.-ox.	red.-ox.	red.-ox.	red.-ox.	red.-ox.	red.-ox.	red.-ox.	red.-ox.	red.-ox.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	a-a	a-a	b-b	b-b	a-a	a-b*	b-c*	b-c*	a-a	e-e			a-a	b-b	e-e	
	60	a-a	b-b	b-b	b-b	a-a	a-b*	b-c*	e-e	a-a	e-e			b-b	c-c	e-e	
	40	a-a	a-a	b-b	b-b	a-a	b-c	c-c	e-e	a-a	e-e			c-c	e-e	e-e	
	80	a-a	a-a			a-a	a-a	a-a	e-e	a-a				a-a	a-a		
Sepiolite	60	a-a	a-a			a-a	a-a	b-b		a-a				a-a	a-a		
	40	a-a	a-a			a-a	b*-a	e-e		a-a				a-a	c-e		
	80	b-b	b-b			a-c*	a-c*	a-c*	a-b*	a-a				a-a	b-b		
SiO <sub>2</sub>	60	a-a	b-b			a-c*	a-d	a-d	a-c	a-a				a-a	e-e		
	40	a-a	a-a			a-c*	b-d	c-d		a-a				a-a	e-e		
	80	a-a	b-b	b-c*	b-c*	a-b*	a-b*	a-b*	b*-c*	a-a				b-b	b-b		
TiO <sub>2</sub>	60	a-a	b-b	b-c*	c-c	a-a	a-a	a-a	a-b*	a-a				e-e	e-e		
	40	a-a	b-c*	b-c*	b-d	a-a	a-a	a-a	a-b*	a-a				e-e	e-e		
	80	a-a	a-a	a-a	b-b	a-c*	a-c*	a-d	a-d	a-a				a-a	a-a	a-a	a-b*
ZrO <sub>2</sub>	60	a-a	a-a	b-b	a-b*	a-b*	a-b*	a-b*	a-b*	a-a				a-a	a-a	a-a	a-b*
	40	a-a	a-a	a-a	b-b	a-b*	a-b*	a-b*	a-b*	a-a				a-a	a-a	a-a	b*-b*

**%m** : Pourcentage massique de l'oxyde métallique dans le porteur d'oxygène.  
**red.** Réduction du porteur d'oxygène en présence de 70 % de méthane et 30 % d'eau.  
**ox.** Oxydation du porteur d'oxygène en présence de 100 % d'air.

#### Fusion ou décomposition du porteur d'oxygène (case en bleu)

- \* Taux de conversion proche de 100 % après un temps long.
- a** Haute réactivité et fort taux de conversion ( $X > 0,8$  en 1 min).
- b** Taux de conversion compris entre 0,5 et 0,8 en 1 min.
- c** Taux de conversion compris entre 0,3 and 0,5 en 1 min.
- d** Taux de conversion inférieur à 0,3 en 1 min, mais supérieur à 0,3 en 20 min.
- e** Faible réactivité et faible taux de conversion ( $X < 0,3$  en 20 min).

Taux de conversion du matériau porteur d'oxygène :  
 – lors de sa réduction :  $X_{\text{red}} = (m_{\text{ox}} - m) / (m_{\text{ox}} \cdot R_{\text{O}} \cdot x_{\text{MeO}})$   
 – lors de son oxydation :  $X_{\text{ox}} = 1 - X_{\text{red}}$

avec  $m$  la masse du porteur d'oxygène à son degré d'oxydation réel (kg),  
 $m_{\text{red}}$  la masse du porteur d'oxygène totalement réduit (kg),  
 $m_{\text{ox}}$  la masse du porteur d'oxygène totalement oxydé (kg),  
 $x_{\text{MeO}}$  la fraction massique d'oxyde métallique dans le porteur d'oxygène,  
 $R_{\text{O}}$  la capacité du matériau à transférer l'oxygène (kg/kg) définie selon :

$$R_{\text{O}} = (m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}) / m_{\text{ox}}$$

(iii) Si l'oxyde de nickel est introduit en excès comparé à l'alumine, alors le matériau est composé de deux phases cristallisées distinctes : NiO et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [15]. C'est ce matériau qui est utilisé comme porteur d'oxygène. On parle d'oxyde de nickel supporté sur l'aluminate de nickel et on le note NiO/NiAlO<sub>4</sub>. Il est souvent utilisé dans les proportions 60 % en NiO (la phase active) et 40 % en NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (la phase support).

Il convient de noter que sur le diagramme figure 1, proposé par Phillips et al. en 1963 [16], la droite en trait plein représente la

structure spinelle de structure reconnue tandis que les courbes en pointillés ont été tracées à l'aide de l'extrapolation de résultats expérimentaux [17] [18] associée à une simulation réalisée avec le logiciel Factsage.

#### ■ L'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans une structure cubique

La figure 2 donne une représentation de la maille multiple (qui contient quatre motifs NiO), dans laquelle les anions O<sup>2-</sup> forment



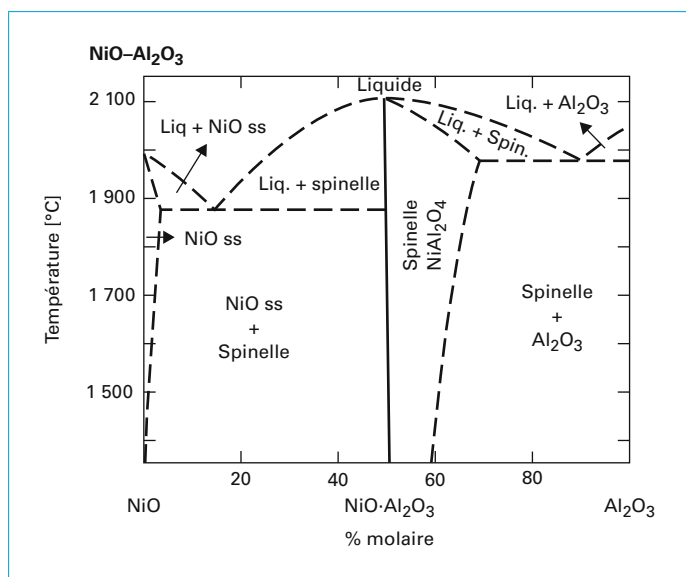


Figure 1 - Diagramme de phase NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d'après [16])

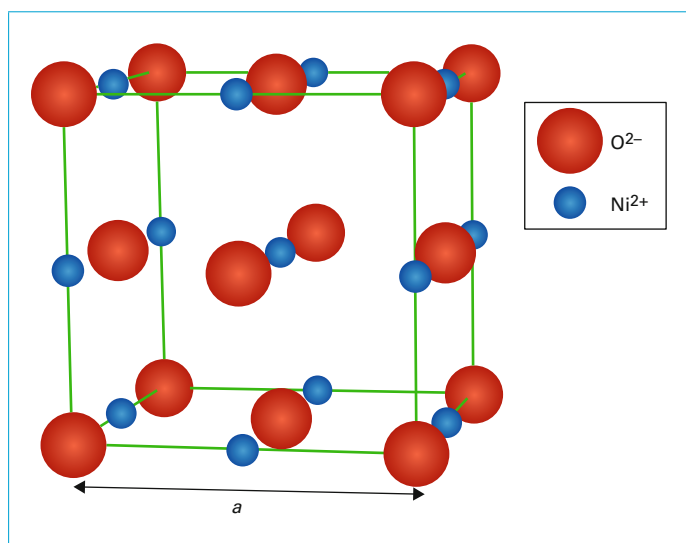


Figure 2 - Représentation de la maille multiple dans laquelle cristallise l'oxyde de nickel

un réseau cubique à faces centrées et les cations Ni<sup>2+</sup> occupent le milieu des arêtes et le centre du cube.

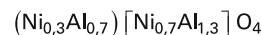
#### ■ L'aluminat de nickel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) cristallise dans une structure spinelle

La figure 3 donne une représentation de la maille multiple cubique du spinelle (qui contient huit motifs NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dans laquelle les anions O<sup>2-</sup> forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) tandis que les cations occupent une partie des sites tétraédriques et une partie des sites octaédriques.

Il convient de souligner que sur la figure 3 sont représentés tous les sites tétraédriques ainsi que tous les sites octaédriques pour visualiser la totalité des positions possibles que peuvent occuper les cations Ni<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup> dans la structure. Cependant seulement un huitième des sites tétraédriques et la moitié des sites

octaédriques sont occupés par les cations Ni<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup> comme indiqué en légende de la figure 3.

NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est un spinelle mixte avec un degré d'inversion  $\delta = 0,7$  (proche de la distribution au hasard  $\delta = 0,67$ ) [19] et peut s'écrire :



**Rappelons** que les spinelles peuvent s'écrire sous la forme  $(\text{D}_{1-\delta}\text{T}_\delta)[\text{D}_\delta\text{T}_{2-\delta}]\text{O}_4$  :

- D représente le cation divalent ;
- T représente le cation tétravalent ;
- les parenthèses indiquent l'occupation des sites tétraédriques ;
- les crochets indiquent l'occupation des sites octaédriques ;
- $\delta$  est le degré d'inversion (il dépend de la technique de préparation, ce n'est donc pas une propriété intrinsèque du matériau), on peut distinguer :

- $\delta = 0$  pour un spinelle normal,
- $\delta = 1$  pour un spinelle direct,
- $0 < \delta < 1$  pour un spinelle mixte.

#### 1.3.1.2 Évolutions structurales de NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> au cours des cycles redox

Au cours des réactions d'oxydoréduction, le porteur d'oxygène NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> subit des modifications de structure dues principalement à la réduction de l'oxyde de nickel en nickel.

En effet il est bien connu que lorsque la phase NiO (structure cubique de paramètre de maille 424 pm) se réduit totalement en nickel (de structure cubique de paramètre de maille 353 pm) cela provoque une contraction de volume. Le rapport des volumes de l'oxyde de nickel et du nickel métallique a été estimé égal à 1,6 et appelé « ratio Pilling-Bedworth » d'après Newey et Weaver [20].

En revanche, il n'était pas prévisible que la phase support NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, choisie pour son inertie vis-à-vis des réactions mises en jeu, puisse subir des changements de structure. Des études approfondies sur les évolutions possibles de la structure spinelle (présentées ci-dessous) mettent en évidence la possibilité d'observer de légers changements structuraux, deux raisons sont données :

- (i) Un possible réarrangement des cations au sein de la structure spinelle ;
- (ii) Une réduction partielle du spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui est un oxyde mixte.

#### ■ Réarrangement des cations au sein de la structure spinelle

Lorsque le matériau a été soumis à des cycles d'oxydoréduction à des températures avoisinant 900 °C, il est possible que la structure spinelle subisse des échanges de cations entre les sites tétraédriques et les sites octaédriques pouvant provoquer un changement structural.

En effet, Backermann et Becker [21] ont mis en évidence la possibilité des échanges de cations (échanges induits par les sites vacants), dans les sous-réseaux cationiques (tétraédriques et octaédriques) du spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, à des températures comprises entre 630 °C à 900 °C. De plus, il a été établi que le passage du spinelle direct au spinelle inverse demande une faible énergie [22] facilitant les mouvements des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques. Par ailleurs, il a été supposé par Ustundag et ses collaborateurs [23] qu'une diminution du paramètre de maille dans le spinelle pourrait être due à un désordre cationique (autrement dit une augmentation du degré d'inversion du spinelle). En effet, lorsque le spinelle normal (Ni)[Al<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se transforme en spinelle inverse (Al)[NiAl]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, les cations Ni<sup>2+</sup> (plus gros que Al<sup>3+</sup>) passent des sites tétraédriques aux sites octaédriques (plus grands) pendant que la moitié des ions Al<sup>3+</sup> font le parcours inverse ; ce qui rend « théoriquement » possible une réduction de volume de la structure spinelle (en se basant sur le modèle des sphères dures).

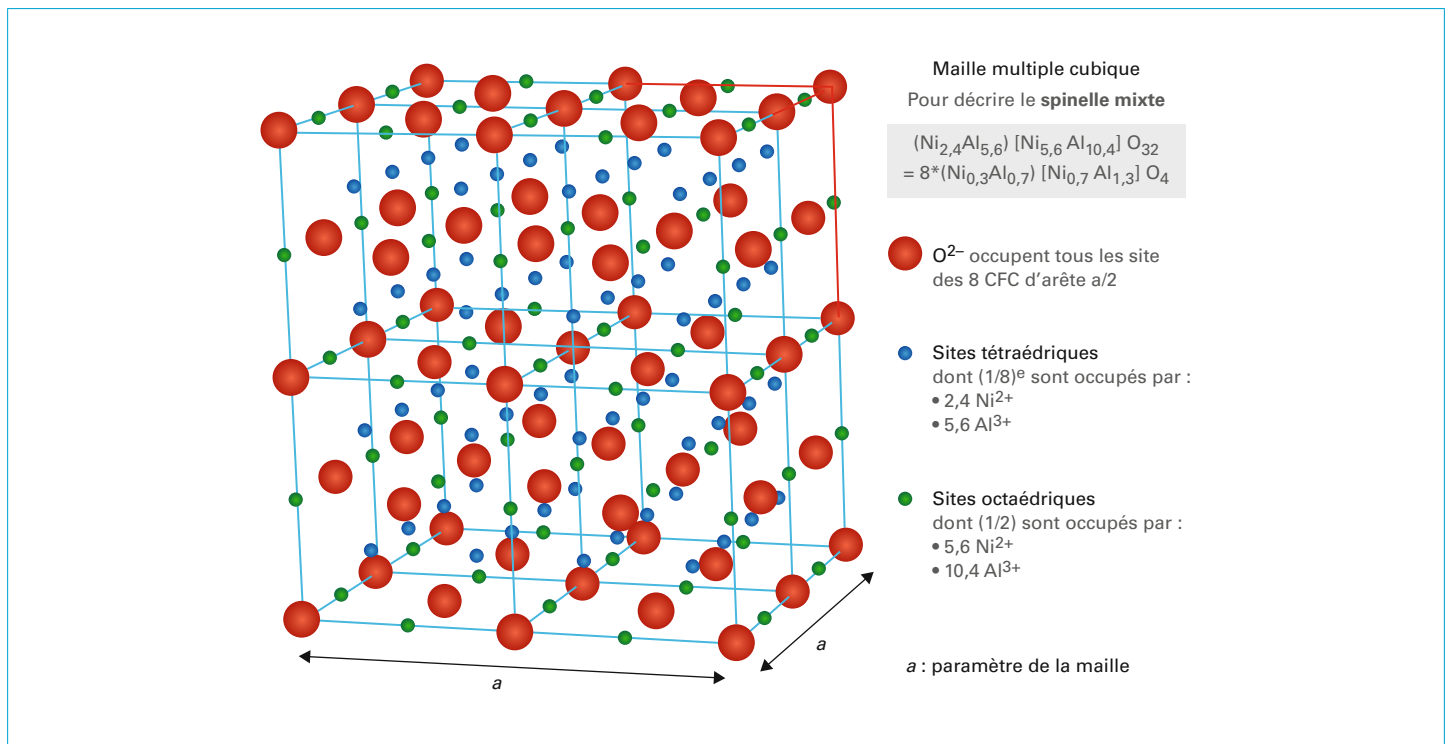


Figure 3 – Représentation d'une maille multiple cubique du spinelle mixte  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

#### ■ Déformation de la structure due à la réduction partielle de $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

Au cours de la combustion du méthane, le spinelle (phase support) n'est pas complètement inerte vis-vis du combustible et peut se réduire en fournissant de l'oxygène même si c'est en quantité extrêmement faible comparée à l'oxygène fourni par la phase active NiO.

En effet, Il a été montré [15] que lorsque le matériau NiO/ $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  est placé en atmosphère réductrice (expériences en températures programmées de réduction (TPR) avec un gaz réducteur composé de 3 % de  $\text{H}_2$  dans He), NiO libre se réduit en premier et le nickel métallique va ensuite favoriser la réduction de l'oxyde de nickel contenu dans la structure spinelle.

Par ailleurs, Ustundag et ses collaborateurs [23] suggèrent que lorsque  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  seul est soumis à une réduction (avec le gaz réducteur : 10 % de CO dans  $\text{N}_2$ ), dans le spinelle il y a des zones réduites et d'autres non réduites. Ainsi, ils mettent en avant, d'une part, que lorsque  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  se réduit cela provoque une contraction de volume correspondant à un changement du paramètre de maille, et, d'autre part, que le  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  non réduit évolue vers un spinelle inverse (par des changements dans les sous-réseaux cationiques) qui se traduit également par un changement du paramètre de maille.

#### ■ Conclusion

Au cours des réactions d'oxydoreduction, la phase support spinelle du porteur d'oxygène subit des modifications de structure ; par conséquent elle ne joue pas entièrement son rôle de matériaux inerte.

Est-ce un avantage ou un inconvénient quant à la réactivité et à la durée de vie du porteur d'oxygène ? Des études complémentaires seraient nécessaires pour répondre à cette question, d'autant plus que d'autres matériaux support de structure spinelle sont actuellement utilisés tels que  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , etc.

### 1.3.2 Cas de $\text{CaMnO}_3$

#### 1.3.2.1 Structure cristalline de la pérovskite

$\text{CaMnO}_3$  est une pérovskite simple de type  $\text{ABO}_3$  qui possède une symétrie cubique comme représentée figure 4, constituée d'un cation alcalino-terreux bivalent, le calcium (A), d'un cation de transition tétravalent, le manganèse (B), et des anions oxygène.

#### 1.3.2.2 Modifications structurales

Peu de pérovskites présentent une structure idéale cubique, la maille est plus ou moins déformée par un effet Jahn-Teller (distor-

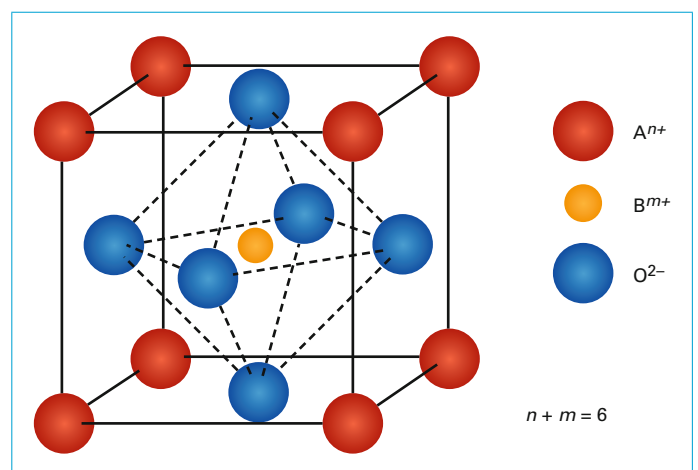


Figure 4 – Représentation de la maille d'une structure pérovskite de type  $\text{ABO}_3$  (d'après [N 1 205])

sion orthorhombique ou rhomboédrique, le plus souvent) [24]. Les pérovskites présentent souvent une non-stœchiométrie de cation en position A qui provient des lacunes d'oxygène [25]. Cette compensation se fait donc soit par la présence d'ions B tétravalents, soit par la formation de lacunes d'oxygène [26] soit par la présence des deux simultanément [27]. Notons que lorsque l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes ce sont des pérovskites complexes.

#### ■ **Avantage**

Dans le but d'améliorer les propriétés CLOU de ce matériau, la stabilisation de la structure pérovskite a été étudiée par addition d'atomes métalliques secondaires dans des sites de types A et B de la structure mère  $ABO_3$ .

#### Exemples de performances de pérovskites $CaMnO_3$ dopés

**Le porteur d'oxygène  $CaMnO_3$  dopé avec du fer** présente une stabilité à long terme et des propriétés CLOU autour de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  permettant de meilleurs taux de conversion de combustibles solides par rapport au matériau non dopé [28].

**$CaMnO_3$  dopé au titane** présente des propriétés CLOU au-dessus de  $720\text{ }^\circ\text{C}$  mais se désactive légèrement lorsque le méthane est utilisé comme combustible en raison de la formation de  $CaMn_2O_4$  [29].

**$CaMn_{1-x}Mg_xO_3$**  présente des propriétés CLOU à une température supérieure à  $700\text{ }^\circ\text{C}$  et seulement un faible taux d'attrition (production totale de fines inférieure à 0,01 %) lors d'une utilisation durant 120 heures en pilote Chemical Looping Combustion de  $10\text{ kWth}$  alimenté en gaz [14].

#### ■ **Inconvénient**

Par contre, dans certaines conditions,  $CaMnO_3$  peut présenter des changements de phase irréversibles lorsqu'il se transforme en spinelle  $CaMn_2O_4$  ou en phases de Ruddlesden-Popper  $Ca_2MnO_4$  [30] [31] [32] [33] [34]. De plus il est sensible au soufre et réagit en formant  $CaSO_4$  [32] [35] [34] et  $CaS$  diminuant ainsi la réactivité des porteurs d'oxygène constitués de pérovskite  $CaMg_{0,1}Mn_{0,9}O_{3-\delta}$  [34] par conséquent il n'est pas compatible avec des combustibles solides tels que le charbon et le coke de pétrole, qui contiennent des teneurs élevées en soufre.

#### ■ **Conclusion**

Des études complémentaires restent à faire sur ce matériau étudié récemment pour valider ses performances en pilote « Chemical Looping ».

## 1.1 Morphologie

### 1.1.1 Adaptée aux réacteurs « Chemical Looping »

Les matériaux porteurs d'oxygène sont mis sous forme de poudre pour leur utilisation en procédés « Chemical Looping » car les réacteurs sont généralement des lits fluidisés dans lesquels les particules solides sont mises en suspension à l'aide d'un gaz porteur ascendant. Ainsi pour permettre une bonne fluidisation du lit, les caractéristiques morphologiques des particules telles que leur diamètre et leur masse volumique doivent être adaptées au dimensionnement des réacteurs et au type de combustible à brûler. Le lecteur pourra se référer à l'article [BE 8255] pour avoir les corrélations existant entre les caractéristiques des poudres et leur aptitude à la fluidisation.

#### Exemple

Dans des réacteurs de *Chemical Looping Combustion* alimentés en combustibles solides et atteignant des puissances comprises entre  $0,5\text{ kW}$  et  $25\text{ kW}$ , les diamètres de particules de porteurs d'oxygène utilisés sont typiquement compris entre  $150$  et  $300\text{ }\mu\text{m}$  [36].

## 1.4.2 Dégradations observées

### 1.4.2.1 Attrition

Dans les procédés « Chemical Looping », la taille des particules peut diminuer lorsqu'elles s'entrechoquent ou se frottent sans cesse entre elles, ou lorsqu'elles se heurtent à des surfaces de manière répétée. Lorsque les particules atteignent une taille inférieure à  $45\text{ }\mu\text{m}$ , elles sont appelées **fines**.

Il faut éviter ce phénomène d'attrition des particules de porteur d'oxygène lors de leur utilisation dans des réacteurs à lits fluidisés car les fines, trop légères, sont entraînées dans les fumées (gaz sortants) et par conséquent font chuter la quantité de porteur d'oxygène dans le système. Ce phénomène peut anéantir la fluidisation du lit de particules et faire chuter le taux de conversion du combustible. De plus ces particules peuvent atteindre des tailles nanométriques et devenir toxiques.

Il est possible d'éviter ou de minimiser ce phénomène d'usure mécanique des particules solides selon la méthode de synthèse (voir tableau 3) et la nature des éléments qui constituent le matériau (voir § 3.1.1 et 3.1.3).

Pour vérifier la tenue mécanique du porteur d'oxygène il est possible de faire des tests expérimentaux de résistance à l'écrasement du solide avant son utilisation en procédé selon la norme ASTM D4179 et dans un environnement fluidisé comme c'est le cas en pilote industriel selon la norme ASTM D5757 :

- la norme ASTM D4179 est une méthode permettant de déterminer la résistance du porteur d'oxygène lorsqu'il est soumis à une force de compression. Pour cela le matériau est généralement mis sous forme de pastille pour avoir une forme régulière et sa résistance moyenne à l'écrasement est déterminée dans l'intervalle  $0-220\text{ N}$  ;

- la norme ASTM D5757 est une méthode permettant d'évaluer l'aptitude des particules de porteur d'oxygène à résister à leur réduction de taille lorsqu'elles sont dans un environnement fluidisé. Le taux d'attrition peut être déterminé par jets d'air pour des particules de forme sphérique ou irrégulière, de taille comprise entre  $10$  et  $180\text{ }\mu\text{m}$ , de densité comprise entre  $2\text{ }400$  et  $3\text{ }000\text{ kg/m}^3$  et qui sont insolubles dans l'eau.

Enfin, des expériences réalisées sur plusieurs cycles redox en lits fluidisés sont un indicateur pour prévoir la résistance du matériau au stress chimique (dû aux réactions redox) qui s'ajoute aux effets d'attrition physique.

### 1.4.2.2 Agglomération

Lors de l'élévation de température dans le milieu, il est possible que les particules s'agglomèrent entre elles et plus particulièrement les plus fines car les forces de contact interparticulaires deviennent importantes par rapport aux forces extérieures, essentiellement de gravité. Les agrégats formés peuvent conduire à la défluidisation du lit de particules qui perturbe le trajet du gaz combustible circulant à travers les particules et diminue le taux de conversion du combustible mais aussi entrave la circulation des particules entre les réacteurs. Le lecteur pourra se référer à l'article [BE 8255] qui décrit la difficulté d'obtenir un lit fluidisé homogène selon les caractéristiques d'une poudre.

De la même façon que pour l'attrition, ce phénomène d'agglomération peut être évité en choisissant judicieusement les éléments constituant le porteur d'oxygène ainsi que les étapes d'élaboration des particules de matériaux (voir au 1.2).

#### Exemples

Pour les particules constituées de **manganèse**, le phénomène d'agglomération est détecté en particulier lorsque  $ZrO_2$  est utilisé comme support [37]. Cependant il a été démontré qu'en copant  $ZrO_2$  avec du calcium (Ca), du magnésium (Mg) et du césium (Cs), l'agglomération pouvait être modifiée selon la teneur en métal, et la température de calcination imposée au cours de la synthèse du porteur d'oxygène [38].



Dans le cas du **fer**, l'agglomération des particules dépend du degré d'oxydation de l'oxyde métallique après l'étape de réduction du porteur d'oxygène. Par exemple après de longues périodes de réduction au cours desquelles la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) s'est transformée en wustite ( $\text{FeO}$ ), les particules s'agglomèrent [39] [40]. Ce qui n'est pas le cas en fonctionnement continu, puisque le taux de circulation des particules est ajusté pour éviter d'atteindre des degrés de réduction trop élevés des matériaux dans le réacteur de combustion [41]. Les mêmes observations ont été faites avec le minerai naturel d'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ) [42] [43].

Les porteurs d'oxygène contenant du **cuivre** ont une plus forte tendance à l'agglomération du fait de leur faible température de fusion comparée aux autres matériaux ( $T_{\text{cu}} = 1085 \text{ °C}$ ) [44] [45] [46]. Cependant, il a été mis en évidence qu'une teneur en  $\text{CuO}$  « actif » (c'est-à-dire qui peut fournir son oxygène) inférieure à 20 % associé à de l'alumine permet d'éviter l'agglomération du matériau [47]. Des études en pilote *Chemical Looping Combustion* de 500 watts thermiques en présence de matériaux constitués de cuivre, synthétisés par imprégnation sur différents supports ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), n'ont pas montré de phénomène d'agglomération [48].

En général, les porteurs d'oxygène **constitués de nickel** ne présentent pas de problèmes d'agglomération lors de leur utilisation en continu (en pilote) aux températures typiques de 950 °C.

Finalement, l'agglomération des particules de porteurs d'oxygène semble pouvoir être évitée à deux conditions. La première, est d'éviter de réduire complètement l'oxyde métallique durant l'étape de combustion. Pour cela il faut contrôler la teneur en oxyde métallique « actif » introduite dans le porteur d'oxygène ou modérer le temps de contact entre les particules et le combustible. La seconde condition est de répartir de façon uniforme l'oxyde métallique « actif » dans le matériau. Par conséquent il faut choisir une méthode de préparation permettant une dispersion homogène de la phase active dans le matériau et adapter la température de calcination.

#### 1.4.2.3 Dépôt de carbone

Dans le réacteur de combustion il est possible d'observer un dépôt de carbone sur les particules porteur d'oxygène. Ce phénomène est principalement dû à la décomposition des hydrocarbures (le combustible à convertir). Dans le cas d'un procédé *Chemical Looping Combustion* alimenté en gaz de ville par exemple, c'est la réaction de craquage du méthane qui a lieu. Elle est catalysée par les surfaces métalliques offertes par le porteur d'oxygène à l'état réduit, et s'écrit :



Il peut se produire également la dismutation du monoxyde de carbone selon l'équilibre de Boudouard :



#### Exemples

La formation de carbone a été systématiquement observée dans les réacteurs fonctionnant en **mode discontinu** et pour des particules de porteur d'oxygène contenant du nickel qui est un métal connu pour catalyser les réactions (1) et (2).

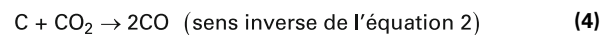
Habituellement le dépôt de carbone est plus important **lorsque le porteur d'oxygène est presque complètement réduit** (formation de phases métalliques importantes dans le matériau) - typiquement lorsqu'il a fourni plus de 80 % de son oxygène disponible [49]. Pour des matériaux contenant du nickel ou du cuivre, le carbone se forme lorsque le taux de conversion du combustible est supérieur à 75 % [47].

Au contraire, pour les particules contenant du **fer**, il n'y a pas ou très peu de carbone qui se forme [49].

Ce phénomène est indésirable pour deux raisons essentielles :  
 – le dépôt de carbone sur les particules peut les désactiver soit chimiquement par la formation de carbures métalliques soit physiquement en bloquant notamment l'accès aux sites actifs et aux pores (comme pour les catalyseurs décrits dans [J 1265]) ;  
 – il faut éviter d'envoyer les particules recouvertes de carbone dans le réacteur de régénération, car en présence d'air le carbone brûle et produit du  $\text{CO}_2$  où il n'est pas attendu, anéantissant ainsi l'efficacité de capture du  $\text{CO}_2$  du procédé.

Si le carbone est simplement déposé sur la surface du porteur d'oxygène, alors il peut être éliminé dans le réacteur de combustion :

(i) Soit par gazéification en présence de  $\text{H}_2\text{O}$  ou de  $\text{CO}_2$  selon [50] :



(ii) Soit par réaction solide-solide entre le carbone et l'oxygène contenu dans le réseau cristallin des particules [51].

Par conséquent, il existe un équilibre entre la formation de carbone et sa consommation (par oxydation ou par gazéification). Tout dépend des conditions de température, de pression et de composition du milieu réactionnel ainsi que des cinétiques de réactions. Par exemple, si les réactions (3) ou (4) sont plus rapides que les réactions (1) ou (2) alors le dépôt de carbone n'est pas observé [52] ; dans ce cas, on peut alors considérer que le carbone est simplement un produit intermédiaire.

Dans tous les cas, il est difficile d'extrapoler ces observations obtenues en réacteur de laboratoire, à un fonctionnement réel en continu. Car, par exemple, la formation de carbone dans un système *Chemical Looping Combustion* fonctionnant en continu n'a jamais été observée [53] [54] [55] [56] contrairement aux tests réalisés en mode discontinu. Par conséquent, on peut penser que dans un réacteur à lit fluidisé bien mélangé il sera peu probable d'être confronté à ces problèmes de dépôt de carbone.

## 2. Méthodes d'élaboration de matériaux porteurs d'oxygène

Les méthodes de préparation des particules de porteur d'oxygène, avec les différentes étapes qu'elles comportent, ont une influence sur les caractéristiques du matériau obtenu et notamment son aptitude à résister aux contraintes mécaniques et chimiques imposées lors du procédé.

La méthode pour synthétiser des particules de porteurs d'oxygène se fait généralement en trois étapes :

- 1) Assemblage métal /support ;
- 2) Contrôle de la morphologie du matériau ;
- 3) Rigidité et durcissement des particules obtenues.

Le succès de la méthode de préparation repose sur la distribution homogène de l'oxyde métallique dans le matériau support ainsi que sur la force d'interaction entre ces deux phases pour obtenir un porteur d'oxygène à la fois réactif et résistant vis-à-vis des cycles d'oxydoréduction consécutifs.

Les différences entre les diverses techniques de synthèse résident principalement dans les procédés utilisés pour former la matrice métal/support. Les méthodes pour contrôler la morphologie, la rigidité et le durcissement sont bien établies.

À noter que dans le cas des minerais naturels, le traitement consiste seulement à broyer, tamiser et calciner le matériau (étapes 2 et 3) [1].

## 2.1 Préparation de la matrice métal/support

Une bonne réactivité et recyclabilité des particules de porteur d'oxygène sont obtenues grâce à l'interaction entre le métal et le support. Différentes méthodes pour élaborer la matrice métal/support sont décrites ci-dessous.

### 2.1.1 Mélange mécanique

C'est le procédé le plus simple pour le mélange de particules ; de plus il est économique et peut donner des résultats satisfaisants. La méthode consiste à mélanger directement l'oxyde métallique et le support dans des proportions fixées pour former des poudres composites.

Les étapes sont les suivantes :

- (i) D'abord les poudres des deux matériaux sont séchées ;
- (ii) Ensuite elles sont mélangées mécaniquement. Il se forme alors une matrice composite métal/support. Un liant peut être ajouté au mélange pour renforcer la matrice ;
- (iii) Puis les grains obtenus sont mis à la taille et à la forme désirée. L'extrusion ou la compression peuvent être utilisées pour produire des boulettes (*pellets*), tandis que la granulation permet d'obtenir des grains ;
- (iv) Après l'obtention de particules de morphologie souhaitée, une étape de calcination est souvent réalisée ;
- (v) Dans certains cas, pour obtenir un volume de pores souhaité, du graphite est mélangé dans la matrice de départ, permettant de former des pores en brûlant pendant la calcination [5].

#### Exemple

Ischida et al. [57] [52] ont synthétisé par cette méthode des oxydes métalliques constitués de fer, de nickel et de cobalt qui étaient chimiquement stables après avoir effectué de multiples cycles redox en *Chemical Looping Combustion*.

Bien que cette méthode soit peu chère et efficace, les matériaux obtenus sont moins homogènes comparés à ceux obtenus avec les autres méthodes. Les particules peuvent avoir des phases riches en oxyde métallique et des phases riches en support, au lieu d'une dispersion plus fine et homogène des deux phases dans la particule. Par conséquent, la surface spécifique de la phase active (oxyde métallique) dans la particule est plus faible rendant le porteur d'oxygène moins réactif (il est moins efficace). Cette méthode de préparation ne convient pas, par exemple, pour des matériaux constitués de cuivre dont la température de fusion est faible (1085 °C) car des phénomènes de frittage de la phase riche en métal sont souvent observés [5].

### 2.1.2 Granulation par congélation

Cette méthode convient le mieux pour synthétiser de petites particules sphériques. Les étapes de préparation sont les suivantes :

- (i) D'abord l'oxyde métallique et le support sont mélangés dans de l'eau distillée avec une petite quantité de dispersant, tel que l'acide polyacrylique qui permet d'améliorer l'homogénéité du mélange ;
- (ii) Puis le mélange est broyé jusqu'à obtenir une fine poudre mise en suspension dans la phase liquide ;
- (iii) La suspension est ensuite traitée avec une petite quantité de liant pour conférer aux particules une meilleure tenue mécanique ;
- (iv) Ensuite le produit résultant est séché en utilisant la technique de lyophilisation qui consiste à éliminer de l'eau contenue

dans le composé par congélation rapide suivie d'une sublimation de la glace formée ;

(v) Puis les particules sont soumises à des températures élevées : c'est le phénomène de frittage qui permet de souder les grains ensemble pour former une masse solide tout en conservant la forme donnée à la particule ;

(vi) Finalement la poudre obtenue est tamisée pour ne garder que les particules de taille désirée.

Cette méthode permet de produire des particules de morphologie bien définies. Après avoir été traitées à certaines températures de frittage, des particules de forme sphérique sont obtenues et peuvent avoir une surface très lisse [58]. La granulation par congélation n'est pas appropriée pour la synthèse de porteurs d'oxygène constitués de cuivre en raison du frittage de la phase riche en cuivre (comme pour la méthode de mélange mécanique) [44].

La réactivité chimique des particules préparées par cette méthode dépend fortement de l'oxyde métallique et de son interaction avec le liant.

La résistance à l'écrasement des particules s'améliore avec le nombre de cycles redox. Cette observation est surprenante puisqu'en général la particule s'use mécaniquement au cours des cycles notamment en circulant d'un réacteur à l'autre. Une explication possible est de considérer que la structure de la particule se modifie au cours des cycles de façon et acquérir la forme la plus appropriée pour résister au stress (agressions mécaniques) subi. D'importants travaux ont été réalisés dans ce domaine sur divers oxydes métalliques tels que le fer, le nickel et le manganèse [59] [39] [58] [40] [44] [60].

Les deux techniques évoquées ci-dessus (mélange mécanique et granulation par congélation) impliquent la formation de la matrice métal/support par mélange direct des constituants sous leur forme définitive observée dans la particule. Les techniques d'imprégnation dont il sera question dans le paragraphe suivant consistent en l'élaboration de la matrice à partir d'un matériau support solide et d'une solution aqueuse contenant les ions métalliques.

### 2.1.3 Imprégnation par voie sèche

Cette technique, principalement utilisée pour produire des catalyseurs, a été appliquée à la synthèse de porteurs d'oxygène pour les procédés « Chemical Looping » :

- (i) D'abord il faut sélectionner un milieu support. Il est choisi sous forme de poudre avec un volume de pores bien défini ;
- (ii) Puis le support est mis dans une solution de sel métallique de volume égal au volume total des pores. Des solutions de sels de nitrate sont souvent utilisées, en raison de leur forte solubilité et de leur disponibilité ;
- (iii) Ensuite une étape de calcination permet de décomposer les nitrates métalliques en oxydes métalliques. Les étapes (ii) et (iii) sont répétées jusqu'à atteindre le pourcentage d'oxyde métallique souhaité dans le matériau ;
- (iv) Pour finir, une calcination à haute température est réalisée pour conférer au matériau la stabilité physique désirée.

Il est difficile de prévoir la quantité exacte d'oxyde métallique que va contenir le matériau final. Cependant, il est possible de la mesurer expérimentalement par réaction d'oxydoréduction [61]. Cette méthode convient à la synthèse de tout type de porteurs d'oxygène. Cependant étant fastidieuse et coûteuse, elle est principalement utilisée pour synthétiser les matériaux constitués de cuivre pour lesquels les effets de frittage sont atténués en raison de la quantité limitée de charge métallique introduite dans les pores du support [47].

## 2.1.4 Imprégnation par voie humide

La différence avec la méthode d'imprégnation par voie sèche est l'utilisation d'une plus grande quantité de solution de sel de nitrate qui simplifie le protocole de synthèse.

Les propriétés des particules de porteur d'oxygène obtenues par imprégnation par voie humide et par voie sèche sont les mêmes. Les particules constituées de cuivre ont de meilleures propriétés lorsqu'elles sont synthétisées par cette méthode comparée aux autres méthodes [5].

Le problème de la méthode d'imprégnation par voie humide est la formation d'une couche externe (appelée aussi coquille) d'oxyde métallique qui est faiblement liée au support et peut être rapidement fragmentée en poudre fine (phénomène d'attrition) après plusieurs cycles de fonctionnement.

Les deux prochaines méthodes que nous allons décrire permettent d'obtenir des mélanges beaucoup plus homogènes. Les matières premières constituant l'oxyde métallique et le support sont utilisées sous forme liquide.

### 2.1.5 Coprécipitation et dissolution

La coprécipitation et la dissolution sont des méthodes très utilisées pour obtenir des porteurs d'oxygène homogènes dans les procédés « Chemical Looping ». Cette méthode convient aussi lorsque les supports utilisés sont peu poreux et par conséquent non adaptés pour la méthode par imprégnation.

Trois précurseurs sont importants :

- 1) La solution de sel métallique ;
- 2) La solution support ;
- 3) L'agent précipitant.

La méthode de coprécipitation consiste à mélanger la solution de sel métallique avec la solution du support puis à ajouter l'agent précipitant. Tandis que la méthode de dissolution consiste à ajouter simultanément les trois précurseurs [59] [52] [62] [63] [64] [65] [66]. Finalement les poudres obtenues par ces deux méthodes contiennent l'oxyde métallique et le support [67]. Les deux facteurs déterminants pour permettre la précipitation simultanée sont le pH de la solution et les vitesses des réactions de précipitation. Pour améliorer l'interaction entre le métal et le support, plusieurs étapes de séchage peuvent être ajoutées.

#### Exemple

Jin et al. [63] ont utilisé quatre étapes de séchage et calcination durant lesquelles :

- d'abord l'échantillon est séché à 100 °C pendant 12 heures pour éliminer totalement l'eau ;
- ensuite il est soumis à 150 °C et 200 °C pendant respectivement 24 heures et 5 heures, pour éliminer l'alcool et amorcer les interactions entre le support et le métal ;
- finalement le matériau obtenu est calciné à 500 °C pendant 3 heures en présence d'air pour éliminer l'acide formé et conférer une stabilité physique au matériau par frittage [59].

Ishida et al. ont obtenu de bons résultats avec des matériaux constitués de nickel utilisés en *Chemical Looping Combustion* alimenté en méthane [59] [68] [62] [64] [65].

### 2.1.6 Sol-gel

Cette méthode permet un excellent contrôle de la microstructure des particules et l'obtention d'un haut degré d'homogénéité,

par contre le protocole de synthèse est complexe et coûteux comme cela est détaillé dans le livre de Brinker et Scherer [69]. Le procédé se déroule en plusieurs étapes :

(i) D'abord il faut sélectionner les précurseurs de l'oxyde métallique et du support envisagés. Ce sont généralement :

- des métaux alcalins,
- ou des solutions de sels métalliques,
- ou des solutions contenant des complexes métalliques.

Les métaux alcalins sont habituellement utilisés en raison de l'obtention de composés de haute pureté ;

(ii) Ces précurseurs sont ensuite mélangés et subissent une série de réactions d'hydrolyse et de condensation avec l'eau pour former un oxyde métallique amorphe ou des gels oxyhydroxydes. Ces gels contiennent des particules colloïdales de métal, d'oxyde métallique, d'oxyhydroxyde métallique et d'autres composés insolubles, qui sont alors façonnés à la forme désirée et rigidifiés par déshydratation, réticulation chimique ou congélation ;

(iii) La masse rigide est ensuite généralement séchée par calcination. Dans certains cas, la calcination est une étape essentielle pour obtenir l'oxyde métallique désiré.

Cette méthode de préparation permet d'obtenir des mélanges homogènes. Le degré d'agglomération ou de floculation du précurseur colloïdal permet de contrôler la taille des pores de l'échantillon. L'inconvénient de cette méthode est le coût des matières premières et la complexité du protocole de synthèse.

#### Exemple

Des particules constituées de nickel, synthétisées par cette méthode ont montré une excellente réactivité en *Chemical Looping Combustion* [57].

### 2.1.7 Combustion en solution

Comparée aux autres méthodes, la combustion en solution a été utilisée plus tard pour la synthèse de particules de porteur d'oxygène pour les procédés « Chemical Looping » [70]. Cette méthode consiste à :

(i) Mélanger les solutions de nitrates, contenant le métal et le support dans le rapport désiré, avec de la glycine. Les nitrates servent de comburant et la glycine de combustible et aussi d'agent complexant favorisant l'homogénéité des cations en solution ;

(ii) Puis la solution obtenue est chauffée jusqu'à la formation d'un gel. Une fois le point de gélification atteint, la réaction s'auto-amorce et se propage induisant alors une flamme ou un plasma qui brûle tous les résidus organiques du mélange et forme ainsi l'oxyde [71] ;

(iii) Le porteur d'oxygène constitué d'oxydes métalliques qui est obtenu après combustion est ensuite broyé, façonné à la forme souhaitée et calciné.

Comparée aux méthodes précédentes, cette technique permet d'éviter les étapes de séchage qui prennent du temps. Les particules obtenues ont montré une bonne réactivité et une forte résistance à l'écrasement durant de nombreux cycles. Cependant le principal problème est le taux élevé d'attrition (~ 10 %) et la chute rapide de la réactivité des particules (après une dizaine de cycles redox seulement d'après Erri et al. [71]). L'auto-combustion a été utilisée pour obtenir des pérovskites de manganèse qui sont des porteurs d'oxygène intéressants comme décrit au paragraphe 3.1.3.

**Tableau 3 – Comparaison des méthodes de préparation de porteurs d'oxygène en fonction de quelques critères** (d'après [8])

	Mélange mécanique	Granulation par congélation	Imprégnation en voie sèche	Imprégnation en voie humide	Coprécipitation	Sol-gel	Combustion en solution
Faisabilité économique	++	+	-	-	+	-	+
Charge métallique / support	++	++	-	-	-	+	-
Homogénéité	-	-	na	na	+	++	+
Résistance à l'attrition	-	-	+	-	-	+	-
Matériaux constitués de fer	++	++	+	+	++	++	++
Matériaux constitués de nickel	++	++	+	+	++	++	+
Matériaux constitués de cuivre	-	-	++	+	-	-	-

++ très adapté, + adapté, - peu adapté, -- pas adapté, *na* non applicable

### 2.1.8 Comparaison des méthodes de préparation matrice/support

Dans le tableau 3 sont comparées des méthodes de préparation matrice/support [62] [39] [57] [60] [44] [61] [47] [72] du matériau porteur d'oxygène en fonction de quelques critères de choix :

(i) Les coûts engendrés par la méthode de synthèse (faisabilité économique) ;

(ii) La quantité d'oxyde métallique actif introduite dans le matériau lorsqu'il est associé à un support (charge métallique/support) ;

(iii) La répartition de l'oxyde métallique actif dans le matériau (homogénéité) ;

(iv) La résistance à l'attrition des particules de porteurs d'oxygène obtenues ;

(v) La nature des oxydes métalliques choisis pour constituer le matériau porteur d'oxygène (fer, nickel ou cuivre).

## 2.2 Contrôle de la morphologie des particules – mise en forme

La mise en forme des particules à la taille et à la forme souhaitée peut se faire par :

- **broyage et concassage** pour produire des poudres de granulométrie fine ;
- **granulation** pour obtenir de petits grains ;
- **agglomération en boulettes (ou pelletisation)** et **extrusion** pour fabriquer des boulettes (ou *pellets*).

### 2.2.1 Broyage et concassage

Cette méthode consiste à sécher la poudre de l'assemblage métal-support avant de la mettre dans une petite quantité d'eau distillée dans laquelle des dispersants, comme l'acide polyacrylique, sont parfois ajoutés. La poudre est ensuite mélangée puis broyée pendant une période de temps plus ou moins longue selon la taille des particules souhaitée et leur charge en métal. Un agent de broyage est généralement utilisé pour réduire la taille des grains par impacts. Des broyeurs à boulets à haute énergie peuvent réduire les particules jusqu'à des tailles de l'ordre du nanomètre. Ces poudres ont alors un grand rapport surface sur volume qui leur confère une forte réactivité [73]. Enfin, la poudre doit être séchée et durcie.

### 2.2.2 Granulation

Cette méthode permet d'agréger une poudre finement divisée en petits grains par agitation des particules et ajout d'un liant. Il existe de nombreux procédés de granulation comme décrit dans [J 2254]. Cependant, les méthodes les plus courantes utilisées pour mettre sous forme de grains les particules de porteur d'oxygène sont le séchage par atomisation (*spray drying*) qui combine le séchage et la granulation en une seule étape (voir § 2.3.2) et la granulation par congélation (*freeze granulation*). Ces deux méthodes conduisent à des particules sphériques avec des tailles bien contrôlées.

### 2.2.3 Agglomération en boulettes (ou pelletisation)

Cette méthode produit des boulettes (ou *pellets*) en comprimant sous haute pression la poudre déshydratée qui est humide. Un agent de liaison est ajouté pour augmenter la tenue mécanique de



la boulette lui permettant de conserver sa forme lors de la compression. La poudre peut être utilisée après séchage-calcination ou après granulation. La robustesse de la boulette dépend de la force de compression et des propriétés du métal et du support.

### 2.2.4 Extrusion

Cette technique consiste à mélanger la matrice métal/support avec de l'eau distillée. La pâte obtenue est passée à travers une filière d'extrusion dans laquelle elle est coupée en petites boulettes. Un traitement thermique permet alors d'éliminer l'humidité et de durcir les boulettes.

## 2.3 Contrôle de la rigidité des particules – séchage

Les étapes de séchage et de calcination sont importantes car elles permettent d'éliminer l'eau et tous les autres solvants contenus dans les particules obtenues après l'étape d'élaboration de la matrice métal/support. Le séchage du matériau peut être fait de différentes façons. Les méthodes courantes sont :

- le **traitement thermique** ;
- le **séchage par atomisation** (*spray drying*) ;
- le **séchage par lyophilisation** (*freeze drying*).

### 2.3.1 Traitement thermique

La matrice métal/support est chauffée à haute température pour éliminer l'humidité. Cette méthode est adaptée lorsque la teneur en humidité ou en solvant est faible (sinon il y a apparition d'aggrégats).

### 2.3.2 Séchage par atomisation (ou *spray drying*)

La solution contenant la matrice métal/support passe à travers une buse pour former de petites gouttelettes qui sont ensuite traitées avec un flux de gaz chaud (en général de l'air) soit à co-courant soit à contre-courant. Cette procédure de séchage en une seule étape permet d'obtenir une poudre très bien séchée (le lecteur pourra se référer à [J 2256] pour avoir plus de détails sur cette méthode).

### 2.3.3 Séchage par lyophilisation (ou *freeze drying*)

Cette méthode permet d'obtenir des particules sphériques fines. La solution composée de la matrice métal/support est pulvérisée (elle passe à travers une buse de pulvérisation d'air) pour former des gouttelettes sphériques qui sont directement congelées dans l'azote liquide. Ensuite les gouttelettes passent dans un four, l'eau est alors éliminée de la particule par sublimation. À la fin une calcination est nécessaire pour induire la cristallisation. Les particules ont une taille qui dépend de celle des gouttelettes formées au départ.

### 2.3.4 Calcination et durcissement du matériau

La calcination se fait habituellement après l'étape de séchage. Elle consiste à chauffer la particule à des températures proches ou plus élevées que la température de frittage du matériau pendant une période de temps prolongée. Elle se fait habituellement sous air atmosphérique. Ainsi les sels métalliques contenus dans la particule tels que les nitrates sont convertis en oxydes métalliques. La calcination peut créer des interactions entre le support et le métal renforçant la tenue mécanique de la particule.

## 2.4 Mise à l'échelle pour obtenir des matériaux performants en pilote industriel

Les méthodes de préparation mentionnées ci-dessus permettent la production de matériaux porteurs d'oxygène dont les performances sont testées en laboratoire. Cependant, certains matériaux sélectionnés pour leurs performances se révèlent inappropriés lors de leur utilisation en pilote industriel. Peu d'études ont été faites pour tenter de résoudre ce problème car c'est une démarche longue, coûteuse et fastidieuse. Ryden et ses collaborateurs [74] le prouvent en 2014 en proposant une procédure, schématisée figure 5, dans le but de valider en pilote industriel les performances des matériaux porteurs d'oxygène préalablement testés en laboratoire.

Le schéma figure 5 repose sur trois étapes principales :

- (i) Des tests réalisés à l'échelle du laboratoire (étapes 1 à 3) ;
- (ii) Les tests réalisés dans une petite unité pilote (étapes 4 et 5) ;
- (iii) Les tests réalisés en pilote industriel avec des vitesses de circulation des matériaux entre les réacteurs beaucoup plus importantes (étapes 6 et 7).

Sachant qu'en pilote (étapes 5 et 7 sur la figure 5), les tests de réactivité sont des mesures du taux de conversion du combustible (par analyse des fumées) et les tests de durabilité sont des mesures du taux d'attrition des particules (par mesure de la masse perdue du solide).

Tandis qu'à l'échelle du laboratoire, (étape 3 de la figure 5), les tests sont :

– des caractérisations de la réactivité des matériaux (étape 3a de la figure 5), qui peut se faire :

- soit en cycles d'oxydoréduction par analyse thermogravimétrique (ATG) afin de déterminer la capacité du matériau à transférer l'oxygène ( $R_o$ ),
- soit en atmosphère oxydante par température programmée d'oxydation (TPO) et en atmosphère réductrice par température programmée de réduction (TPR) ;

– des caractérisations de la structure et de la morphologie du matériau (étapes 3b de la figure 5) par :

- identification des phases par diffraction des rayons X (DRX),
- quantification élémentaire par l'analyse en spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma à couplage inductif (ICP-MS),
- détermination de la forme des grains par microscopie électronique à balayage (MEB),
- évaluation de la distribution de taille des grains par granulométrie laser,
- mesure de la porosité des grains (taille, volume) par porosimétrie au mercure,
- estimation de la surface spécifique de la phase active par isotherme de physisorption et méthode BET (décrite par Brunauer, Teller et Emmett.) ;

– des caractérisations de la tenue mécanique des matériaux (étape 3c de la figure 5) : par l'évaluation de l'attrition en faisant des tests à l'écrasement selon la norme ASTM D4179 évoquée au paragraphe 1.4.2.1.

Le lecteur pourra trouver plus de détails sur le principe de certaines méthodes précitées dans les articles [P 1260] [PE 1080] [P 2720] [P 866] [R 2360] [P 1050].

L'exécution d'une telle procédure est si contraignante qu'elle est peu appliquée. Par ailleurs, malgré les nombreux matériaux porteurs d'oxygène potentiels qui ont été testés en pilote de laboratoire, aucun ne semble posséder toutes les qualités requises pour permettre de commercialiser la technologie. La prochaine section propose un résumé des différents types de matériaux porteurs d'oxygène qui ont été répertoriés à ce jour avec leurs avantages et leurs inconvénients selon l'application envisagée.

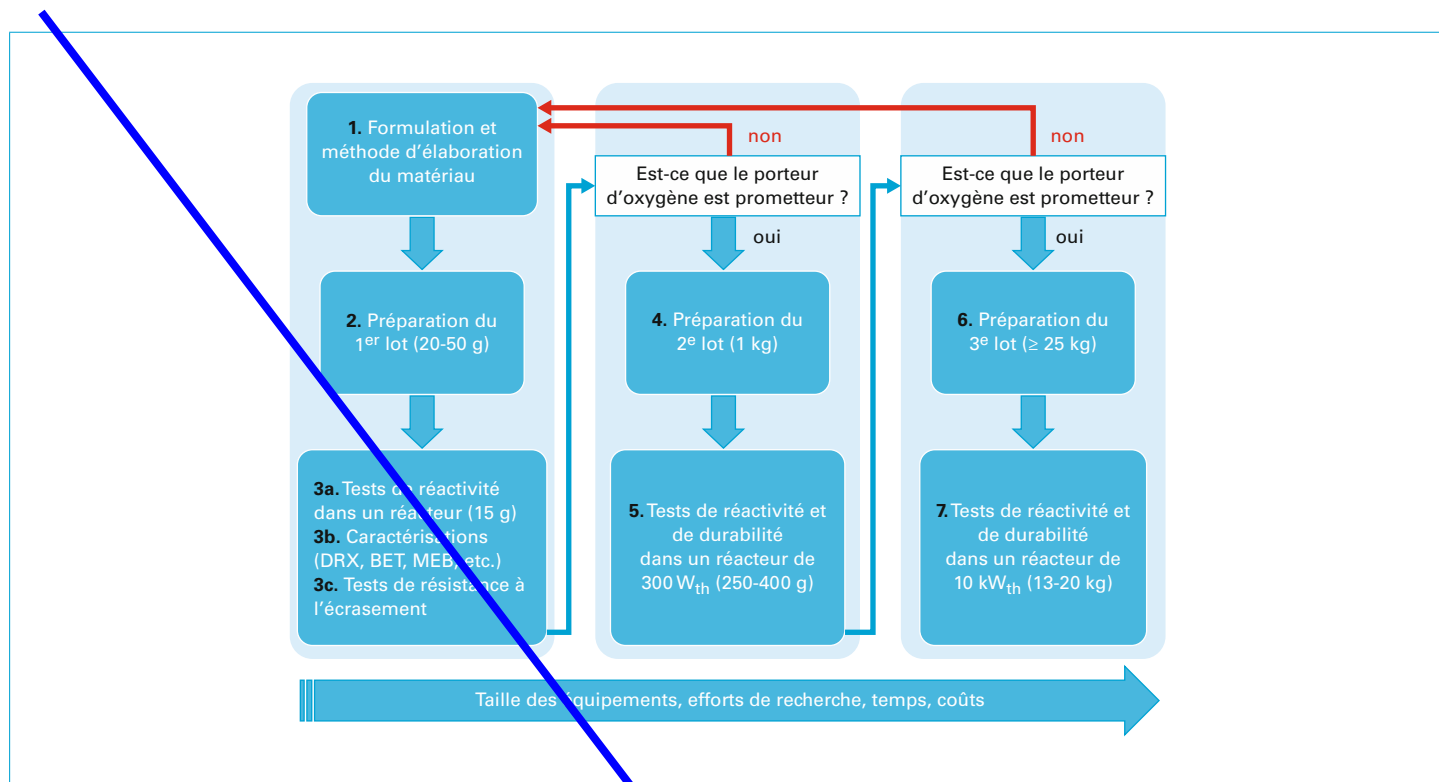


Figure 5 – Schéma d'une procédure pour valider en pilote industriel les performances des matériaux porteurs d'oxygène préalablement élaborés et testés en laboratoire (d'après [74])

### 3. De nombreux matériaux porteurs d'oxygène testés

Il est difficile de trouver un matériau porteur d'oxygène qui soit performant sur des critères aussi variés que la réactivité vis-à-vis du combustible, l'intégrité chimique et mécanique, un coût raisonnable, etc. Par ailleurs, les minerais naturels à bas coût sont encore plus complexes car ils sont souvent inhomogènes et chimiquement impurs.

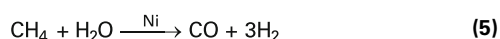
Cette section propose un résumé des nombreux matériaux étudiés, synthétiques et naturels, qui présentent des caractéristiques intéressantes pour jouer le rôle de porteur d'oxygène dans les procédés « Chemical Looping ».

#### 3.1 Matériaux synthétiques

##### 3.1.1 Matériaux constitués de nickel

###### 3.1.1.1 Leur réactivité

Très tôt il a été mis en évidence que les matériaux constitués d'oxyde de nickel présentaient une très bonne réactivité vis-à-vis du méthane notamment à haute température (900-1100 °C). Par conséquent ces matériaux ont été les plus étudiés. Une conversion quasi complète de  $\text{CH}_4$  peut être obtenue notamment dans le procédé *Chemical Looping Combustion*. Cette forte réactivité est généralement expliquée par la réaction de vaporeformage du méthane, catalysée par le nickel métallique selon l'équation ci-dessous :



Ainsi, dans le réacteur de combustion le porteur d'oxygène joue à la fois le rôle de comburant sous sa forme oxydée (NiO) et de catalyseur sous sa forme réduite (Ni). Il faut cependant veiller à ne pas réduire tout l'oxyde de nickel pour éviter de former du carbone (voir réactions (1) et (2)) qui peut désactiver le porteur d'oxygène, dans certains cas, comme expliqué au paragraphe 1.4.2.3. Ainsi lors d'un fonctionnement en pilote, il faut ajuster le taux de circulation des particules de porteurs d'oxygène pour assurer un temps de contact adéquat entre le combustible et le matériau porteur d'oxygène.

###### 3.1.1.2 Choix du matériau support

Au départ les matériaux étaient utilisés purs (c'est-à-dire sans support), mais c'était trop coûteux pour une utilisation à grande échelle, de plus les particules de NiO sont peu poreuses (faible surface active), ce qui limite leur réactivité.

Puis l'oxyde de nickel sur support d'alumine ( $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a été intensivement étudié. Cependant une partie de NiO réagit avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour former le spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (comme expliqué au § 1.3.1.1) dont la réactivité en *Chemical Looping Combustion* est extrêmement faible [75] [76] [77] ; ainsi une partie de la phase active NiO est inefficace rendant le porteur d'oxygène moins réactif. Il est possible de contourner ce problème en prenant les précautions suivantes :

(i) Ajouter un excès de NiO lors de la préparation des particules pour obtenir un matériau contenant suffisamment de NiO actif (typiquement 60 % en poids) sur un support  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  stable. Pour cela, il faut tenir compte à la fois de la nature cristalline de l'alumine choisie ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) et de la méthode de préparation du matériau (mélange mécanique, imprégnation, séchage par atomisation, etc.) qui ont tous deux une influence sur la quantité de spinelle formée et par conséquent sur la quantité de phase active NiO qui gouverne la réactivité du porteur d'oxygène ;

(ii) S'assurer de ne pas réduire complètement la phase NiO dans le réacteur de combustion, car, dans ce cas lorsque les particules sont envoyées dans le réacteur de régénération alimenté en air, une quantité de nickel peut se réoxyder en  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  au lieu de NiO altérant ainsi la régénération du porteur d'oxygène [78] ;

(iii) Désactiver chimiquement le support pour accroître son caractère inerte vis-à-vis des réactions redox, par ajout d'autres composés tels que le magnésium, le calcium, le lanthane ou le cobalt formant des composés stables qui ne sont plus susceptibles de former des réactions indésirables avec la phase active.

#### Exemple

L'addition de CaO ou de MgO dans le mélange de NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  améliore la stabilité du matériau support par formation d'une structure spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  [79]. D'excellentes réactivités et capacités de régénération ont été également observées pour les particules ayant des supports modifiés par le cobalt et le lanthane [80] [81] [82] [83] [84].

C'est ainsi que des porteurs d'oxygène de type NiO/ $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (souvent en proportion massique 60%/40%) très performants ont été synthétisés notamment en utilisant le séchage par atomisation qui est une méthode adaptée à la production à grande échelle [85] [86].

Il faut souligner que ces nombreux efforts pour optimiser les matériaux supports constitués d'alumine pour les adapter à l'oxyde de nickel semblaient nécessaires étant donné la faible efficacité des autres matériaux supports testés.

#### Exemple

Avec la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) [9] [51] ou la zircone stabilisée par l'oxyde d'yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) [87], les porteurs d'oxygène présentent une bonne réactivité, mais leur résistance mécanique est faible.

Avec la bentonite, ils présentent une faible réactivité à des températures supérieures à 800 °C [88] [89] [76] [90] [91].

Avec le rutile ( $\text{TiO}_2$ ) et la magnésite ( $\text{MgO}$ ), ils sont peu ou pas réactifs en raison de la formation de composés complexes stables respectivement  $\text{NiTiO}_3$  et  $\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}$  [88] [51] [92] [52], à l'exception de ceux qui sont préparés par mélange mécanique et qui ont été calcinés à des températures comprises entre 1100 et 1200 °C [9].

### 3.1.1.3 Leurs inconvénients

#### ■ Empoisonnement au soufre

Les matériaux constitués de nickel sont sensibles aux composés sulfurés que contiennent certains combustibles [93] [94] [95]. Il peut se former notamment du disulfure de trinickel ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) qui désactive le porteur d'oxygène [96]. Par conséquent il est nécessaire de dépolluer le combustible autant que possible avant de l'utiliser.

#### ■ Conversion non totale du combustible

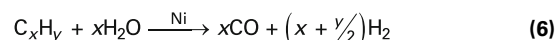
En raison des contraintes thermodynamiques (expliquées dans [AF6937]), les matériaux constitués de nickel ne peuvent pas convertir totalement le méthane, le taux de conversion maximum est de 99,5 %. Ainsi pour éviter de produire CO et  $\text{H}_2$ , même en quantités minoritaires dans les effluents gazeux, du dioxygène gazeux est ajouté dans le réacteur de combustion (étape appelée *oxygen polishing*) pour brûler ces combustibles intermédiaires et atteindre un taux de conversion total (combustion complète) [36].

#### ■ Santé sécurité et environnement

En Europe, avec les fortes restrictions à venir il semble difficile d'introduire un nouveau procédé fonctionnant avec des matériaux constitués de nickel en lit fluidisé en raison de la possible émission de fines particules toxiques dans les fumées.

#### ■ Coûts

Le nickel reste cher sur le marché mondial. C'est la conséquence directe des faibles teneurs en nickel des minerais naturels. Le nickel est nettement plus cher que le cuivre et beaucoup plus cher que les matériaux constitués de manganèse ou de fer. Cependant, il est possible de diminuer les coûts en introduisant de plus petites quantités d'oxyde de nickel, notamment en synthétisant des oxydes mixtes contenant du nickel ainsi que du fer ou du manganèse par exemple. Dans ce cas, le nickel permet de reformer efficacement le combustible  $\text{C}_x\text{H}_y$  selon l'équation (6) et les oxydes de fer ou de manganèse, qui sont très réactifs vis-à-vis de CO et  $\text{H}_2$ , permettent de convertir totalement le combustible en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .



#### Exemple :

Johansson et al. [97] ont ajouté de petites quantités de nickel à un matériau constitué de fer doublant ainsi le taux de conversion du gaz combustible constitué de 50 % de  $\text{CH}_4$  et 50 % d' $\text{H}_2\text{O}$ .

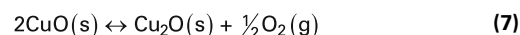
Ryden et al. [98] ont également montré une amélioration nette du taux de conversion de  $\text{CH}_4$  en associant de l'ilménite à des composés de nickel.

Les matériaux constitués de nickel ont été testés dans de nombreux pilotes de puissances comprises entre 0,3 à 140 kW [7].

## 3.1.2 Matériaux constitués de cuivre

### 3.1.2.1 Excellente réactivité : propriétés CLOU

Lorsque l'oxyde de cuivre II ( $\text{CuO}$ ) est introduit dans le réacteur de combustion à haute température, il se dissocie en  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  gazeux pour atteindre l'équilibre suivant :



Cette particularité est appelée effet CLOU ou propriété CLOU en référence au procédé qui les utilise *Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling*.

Ainsi, dans les conditions atmosphériques (pression, température et composition de la phase gazeuse) qui règnent dans le réacteur de combustion, l'oxyde de cuivre II libère de l'oxygène gazeux en quantité pouvant atteindre 10 % en poids de  $\text{CuO}$  lorsqu'il est sous sa forme totalement oxydée [99]. Ce qui explique son excellente réactivité vis-à-vis des combustibles et particulièrement des combustibles solides sans lesquels une conversion complète ne serait pas possible [100].

On notera que la quantité d' $\text{O}_2$  gazeux libérée dans le réacteur de combustion est d'autant plus importante que la température est élevée. Cependant, lors de l'étape de réoxydation du porteur d'oxygène, la thermodynamique impose une température seuil de 950 °C au-delà de laquelle  $\text{Cu}_2\text{O}$  ne pourra pas se réoxyder en  $\text{CuO}$  dans le réacteur de régénération comme expliqué dans [AF6937]. Ainsi, il est judicieux de travailler vers 925 °C avec ce type de matériau pour profiter pleinement du potentiel très avantageux de l'effet CLOU (optimiser la libération d'oxygène gazeux) tout en assurant la régénération complète du porteur d'oxygène.

### 3.1.2.2 Des réactions exothermiques

Les réactions avec les oxydes de cuivre sont exothermiques à la fois dans le réacteur de régénération et de combustion ; ce qui n'est pas le cas avec les autres oxydes métalliques (voir dans [AF6937]). Par conséquent il n'est pas nécessaire d'imposer un fort taux de circulation des particules dans les réacteurs (qui servent généralement à modérer les écarts de température entre les réacteurs).

### 3.1.2.3 Le choix du matériau support

De la même manière que pour NiO, l'oxyde de cuivre CuO a été associé à de nombreux matériaux support par différentes méthodes d'élaboration en introduisant une teneur en CuO dans le porteur d'oxygène, judicieusement choisie pour optimiser les performances en fonctionnement *Chemical Looping Combustion*. Le lecteur pourra trouver le détail des nombreux matériaux étudiés dans la publication d'Adanez [1] ou plus récemment dans les travaux de Ryden et al. [99]. On retiendra qu'il faut éviter d'utiliser Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> car il forme avec CuO des aluminates de cuivre II (CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ou de cuivre I (CuAlO<sub>2</sub>), qui ne sont pas inertes vis-à-vis des réactions d'oxydoréduction. Si CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> remplace CuO au cours de l'étape de réoxydation, le porteur d'oxygène perd ses propriétés CLOU ainsi que sa capacité de régénération.

### 3.1.2.4 Leurs inconvénients

#### ■ Coûts

Bien que le cuivre soit moins cher que le nickel, il reste assez coûteux d'autant plus que les minerais sont composés de seulement quelques pourcents de cuivre.

#### ■ Tenue mécanique

La durée de vie des matériaux constitués de cuivre n'est pas encore satisfaisante.

#### Exemple

Certains matériaux préparés par séchage par atomisation [101], [99] ou par imprégnation [102] forment des fines lors d'une utilisation en pilote. Même si le taux d'attrition peut être diminué en ajoutant de faibles quantités de NiO par exemple, il reste des efforts à faire pour augmenter la durée de vie de ces porteurs d'oxygène.

#### ■ Émission de SO<sub>2</sub>

Les matériaux constitués de cuivre (ou de fer) ne sont pas désactivés jusqu'à des concentrations de 1 300 ppm de H<sub>2</sub>S [103], [104] cependant le soufre est oxydé dans le réacteur de régénération et provoque l'émission indésirable de SO<sub>2</sub>.

## 3.1.3 Matériaux constitués de manganèse

### 3.1.3.1 Leur intérêt

Ces matériaux ont suscité un intérêt car ils ne sont pas toxiques et sont peu chers comparés aux composés de nickel et de cuivre. Cependant moins d'études ont été faites sur ces matériaux car ils présentent une très faible réactivité en CLC à la fois vis-à-vis du méthane et du charbon [105] [106] [107] [108]. Cependant ils s'avèrent efficaces avec le gaz de synthèse (CO et H<sub>2</sub>) et peuvent être utilisés dans le procédé *Syngaz Chemical Looping* (cité dans [AF6937]).

#### Exemple

Des porteurs d'oxygène constitués de manganèse (40 % en masse de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) supportés sur de la zircone (ZrO<sub>2</sub>) stabilisée avec de la magnésie (MgO) ont été testés dans un pilote *Chemical Looping Combustion* de 300 watts thermique fonctionnant en continu et alimenté en gaz de synthèse [109]. Des rendements très élevés (supérieurs à 99,9 %) ont été obtenus dans la gamme de température 800-950 °C. Les particules n'ont pas présenté d'agglomération, seul une faible taux d'attrition a été observé.

### 3.1.3.2 Quelle est la phase active ?

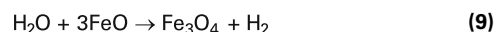
Les couples oxydants-réducteurs du manganèse sont Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO et MnO/Mn. Cependant Jerndal et al. [110] ont montré que dans les conditions de fonctionnement des procédés « Chemical Looping », MnO ne sera jamais réduit en Mn. De plus, concernant le couple Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, d'un point de vue thermodynamique il faudrait une température inférieure à 800 °C pour

réoxyder Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (comme expliqué dans [AF6937]). Ainsi c'est généralement le couple Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO qui entre en jeu dans les procédés « Chemical Looping ». Les matériaux constitués de manganèse sont intéressants lorsqu'ils sont associés à d'autres oxydes métalliques pour obtenir des porteurs d'oxygène possédant des propriétés CLOU (comme décrit au § 3.1.7).

## 3.1.4 Matériaux constitués de fer

Les couples oxydant-réducteur du fer sont Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO et FeO/Fe. Théoriquement, les formes FeO et Fe ne devraient pas être observées dans les conditions de fonctionnement classiques d'un procédé *Chemical Looping Combustion*. En effet d'un point de vue thermodynamique il faut se placer à des températures supérieures à 925 °C et 995 °C pour observer respectivement les formes FeO et Fe pour des pressions en O<sub>2</sub> extrêmement faibles (comme expliqué dans [AF6937]). Cependant, ces composés (FeO et Fe) peuvent être observés lorsque les matériaux sont situés dans des zones du réacteur où la concentration en combustible est élevée.

En général les matériaux constitués de fer sont peu réactifs vis-à-vis du méthane et très réactifs vis-à-vis du gaz de synthèse [111]. Pour la production d'hydrogène, ces formes réduites FeO et Fe sont désirées notamment pour le procédé *Chemical Looping with Water Splitting* décrit dans [AF6937] car ils permettent de réduire l'eau en hydrogène selon les réactions suivantes :



Pour cela les particules de porteurs d'oxygène et le combustible doivent circuler dans le réacteur de combustion à contre-courant [112].

#### Exemple

Les matériaux constitués de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (à des teneurs soit de 20 % soit de 70 % en masse) supportés sur ZrO<sub>2</sub> présentent de bonnes performances pour produire de l'hydrogène décarboné [113] [114]

À noter qu'il faut éviter d'utiliser les matériaux support tels que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ou NiO (généralement utilisés en *Chemical Looping Combustion*) car ils forment avec Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des phases FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeTiO<sub>3</sub> ou NiFeO<sub>4</sub>, respectivement. Ces phases empêchent les oxydes de fer d'être réduits jusqu'aux composés FeO ou Fe, indispensables pour produire de l'hydrogène. En effet, il a été montré qu'en présence de méthane NiFeO<sub>4</sub> était réduit préférentiellement face au Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [115].

## 3.1.5 Matériaux constitués de cobalt

Ils ont été testés en pilote durant de nombreuses heures de fonctionnement [116], [117] mais il semble peu probable qu'ils soient utilisés dans des procédés fonctionnant à grande échelle car ils présentent une température de décomposition trop basse (~ 900 °C) de plus ils sont toxiques et chers.

## 3.1.6 Matériaux constitués de mélanges d'oxydes

Ils peuvent être obtenus en mélangeant (physiquement) plusieurs oxydes métalliques permettant de profiter des propriétés intéressantes de chacun.

#### Exemple

Des synergies intéressantes ont été obtenues :

– en mélangeant NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui présente une forte réactivité avec NiO-MgO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui possède de bonnes propriétés de reformage [118] ;

– en ajoutant du calcaire (CaCO<sub>3</sub>) à de l'ilménite (FeTiO<sub>3</sub>) pour obtenir un porteur d'oxygène utilisé en *Chemical Looping Combustion* alimenté en combustible solide qui améliore à la fois le taux de conversion de la phase gaz et la gazéification du charbon [119].



### 3.1.7 Matériaux constitués d'oxydes métalliques mixtes

Dans ce cas, plusieurs oxydes métalliques sont associés, pas seulement physiquement mais aussi chimiquement, pour obtenir un nouvel oxyde métallique. Les travaux de recherche se sont particulièrement portés sur les matériaux contenant du manganèse car c'est un composé peu cher et il possède des propriétés CLOU.

Par exemple le manganite de calcium  $\text{CaMnO}_3$  de la famille des pérovskites a suscité un intérêt particulier ces dernières années comme décrit au paragraphe 1.3.3.

## 3.2 Minerais naturels

### 3.2.1 Minerais de fer

Ils sont peu chers et présentent une bonne réactivité vis-à-vis du gaz de synthèse, par conséquent ils sont principalement utilisés dans des procédés « Chemical Looping » alimentés en combustibles solides. Des minerais de fer ont fonctionné avec succès dans différents pilotes [120].

L'ilménite est un oxyde mixte naturel de formule  $\text{FeTiO}_3$  dont la forme oxydée est  $\text{FeTiO}_5 + \text{TiO}_2$  avec des zones constituées de fer métallique (Fe ayant migré en surface [121]). On peut considérer que ce matériau est constitué en partie d'oxyde de fer. Il a été intensivement étudié notamment pour les procédés « Chemical Looping » alimentés en combustibles solides en raison de son faible coût, sa forte réactivité vis-à-vis du gaz de synthèse et sa bonne fluidisation en pilote [122] [123].

### 3.2.2 Minerais de manganèse

Ils sont intéressants également pour leurs faibles coûts. Selon leur provenance, les minerais de manganèse peuvent avoir des compositions variées et par conséquent des performances différentes (notamment en termes d'attrition des particules) [124] [125] [126] (voir le brevet EP 2551587 A2).

## 4. Conclusion

Il y a beaucoup d'aspects à considérer quant au **choix du meilleur matériau porteur d'oxygène** selon le procédé envisagé. Ces matériaux doivent résister à l'usure mécanique durant leur circulation entre les réacteurs et rester fluidisables (autrement

dit il faut éviter l'attrition et l'agglomération des particules) tout en gardant leur capacité à transférer l'oxygène après de multiples réactions redox (en évitant notamment de former un dépôt de carbone sur les sites actifs) pour rester des comburants efficaces.

Il semble que des **études complémentaires** soient nécessaires notamment **sur la synthèse de supports** permettant au matériau porteur d'oxygène d'acquérir une meilleure robustesse. Ajouté à cela, il faut trouver un compromis raisonnable entre l'efficacité du porteur d'oxygène selon le procédé envisagé et son prix de revient tout en respectant les normes relatives au respect de l'environnement, de la santé et de la sécurité. Ces dernières années, un intérêt tout particulier a été porté aux minerais naturels accessibles et peu coûteux et ayant une réactivité intéressante (des propriétés CLOU) pour assurer une efficacité de combustion.

Jusqu'à maintenant de nombreux travaux de recherche n'ont pas permis de valider un porteur d'oxygène particulier cependant un **catalogue de matériaux viables** a été constitué permettant d'employer le porteur d'oxygène le plus adéquat selon le procédé « Chemical looping » envisagé et les restrictions imposées.

**Pour mieux comprendre et appréhender la dégradation de ces matériaux** et notamment leur baisse de réactivité après de nombreux cycles d'oxydoréduction, des recherches fondamentales complémentaires sont nécessaires. Il serait intéressant d'étudier plus particulièrement :

- (i) L'importance du mécanisme de diffusion des cations et des anions au sein du matériau ;
- (ii) Les phénomènes de séparation de phase associés ;
- (iii) Le support ajouté à l'oxyde métallique qui aide à fournir un réseau de lacunes pour faciliter la diffusion ionique ;
- (iv) La création de vides, de cavités ou de micropores provoquée par la migration des lacunes, l'agglomération et le frittage.

Par exemple, les pérovskites se sont récemment révélés être des matériaux porteurs d'oxygène intéressants en raison de leurs propriétés CLOU dues aux réseaux de lacunes dans leur structure.

Les efforts importants de recherche et de développement qui sont faits actuellement dans le monde entier pour améliorer la viabilité des porteurs d'oxygène à long terme permettent d'espérer une commercialisation des procédés « Chemical Looping » dans un futur proche.

# Classification Périodique

légende

masse atomique en  $\text{g.mol}^{-1}$  (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le  $^{12}\text{C}$

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																													
I	1 1,0 <b>H</b> Hydrogène																	2 4,0 <b>He</b> Hélium																													
II	3 6,9 <b>Li</b> Lithium	4 9,0 <b>Be</b> Béryllium											5 10,8 <b>B</b> Bore	6 12,0 <b>C</b> Carbone	7 14,0 <b>N</b> Azote	8 16,0 <b>O</b> Oxygène	9 19,0 <b>F</b> Fluor	10 20,2 <b>Ne</b> Néon																													
III	11 23,0 <b>Na</b> Sodium	12 24,3 <b>Mg</b> Magnésium											13 27,0 <b>Al</b> Aluminium	14 28,1 <b>Si</b> Silicium	15 31,0 <b>P</b> Phosphore	16 32,1 <b>S</b> Soufre	17 35,5 <b>Cl</b> Chlore	18 39,9 <b>Ar</b> Argon																													
IV	19 39,1 <b>K</b> Potassium	20 40,1 <b>Ca</b> Calcium	21 45,0 <b>Sc</b> Scandium	22 47,9 <b>Ti</b> Titane	23 50,9 <b>V</b> Vanadium	24 52,0 <b>Cr</b> Chrome	25 54,9 <b>Mn</b> Manganèse	26 55,8 <b>Fe</b> Fer	27 58,9 <b>Co</b> Cobalt	28 58,7 <b>Ni</b> Nickel	29 63,5 <b>Cu</b> Cuivre	30 65,4 <b>Zn</b> Zinc	31 69,7 <b>Ga</b> Gallium	32 72,6 <b>Ge</b> Germanium	33 74,9 <b>As</b> Arsenic	34 79,0 <b>Se</b> Sélénium	35 79,9 <b>Br</b> Brome	36 83,8 <b>Kr</b> Krypton																													
V	37 85,5 <b>Rb</b> Rubidium	38 87,6 <b>Sr</b> Strontium	39 88,9 <b>Y</b> Yttrium	40 91,2 <b>Zr</b> Zirconium	41 92,9 <b>Nb</b> Niobium	42 95,9 <b>Mo</b> Molybdène	43 99 <b>Tc</b> Technétium	44 101,1 <b>Ru</b> Ruthénium	45 102,9 <b>Rh</b> Rhodium	46 106,4 <b>Pd</b> Palladium	47 107,9 <b>Ag</b> Argent	48 112,4 <b>Cd</b> Cadmium	49 114,8 <b>In</b> Indium	50 118,7 <b>Sn</b> Étain	51 121,8 <b>Sb</b> Antimoine	52 127,6 <b>Te</b> Tellure	53 126,9 <b>I</b> Iode	54 131,3 <b>Xe</b> Xénon																													
VI	55 132,9 <b>Cs</b> Césium	56 137,3 <b>Ba</b> Baryum	57 138,9 <b>La</b> Lanthane	72 178,5 <b>Hf</b> Hafnium	73 180,9 <b>Ta</b> Tantale	74 183,9 <b>W</b> Tungstène	75 186,2 <b>Re</b> Rhénium	76 190,2 <b>Os</b> Osmium	77 192,2 <b>Ir</b> Iridium	78 195,1 <b>Pt</b> Platine	79 197,0 <b>Au</b> Or	80 200,6 <b>Hg</b> Mercure	81 204,4 <b>Tl</b> Thallium	82 207,2 <b>Pb</b> Plomb	83 209,0 <b>Bi</b> Bismuth	84 210 <b>Po</b> Polonium	85 210 <b>At</b> Astat	86 222 <b>Rn</b> Radon																													
VII	87 223 <b>Fr</b> Francium	88 226 <b>Ra</b> Radium	89 227 <b>Ac</b> Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 <b>Ce</b> Cérium</td> <td>59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme</td> <td>60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme</td> <td>61 145 <b>Pm</b> Prométhium</td> <td>62 150,4 <b>Sm</b> Samarium</td> <td>63 152,0 <b>Eu</b> Europium</td> <td>64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium</td> <td>65 158,9 <b>Tb</b> Terbium</td> <td>66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium</td> <td>67 164,9 <b>Ho</b> Holmium</td> <td>68 167,3 <b>Er</b> Erbium</td> <td>69 168,9 <b>Tm</b> Thulium</td> <td>70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium</td> <td>71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 <b>Th</b> Thorium</td> <td>91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium</td> <td>92 238,0 <b>U</b> Uranium</td> <td>93 237,0 <b>Np</b> Neptunium</td> <td>94 242 <b>Pu</b> Plutonium</td> <td>95 243 <b>Am</b> Américium</td> <td>96 247 <b>Cm</b> Curium</td> <td>97 247 <b>Bk</b> Berkélium</td> <td>98 251 <b>Cf</b> Californium</td> <td>99 254 <b>Es</b> Einsteinium</td> <td>100 253 <b>Fm</b> Fermium</td> <td>101 256 <b>Md</b> Mendélévium</td> <td>102 254 <b>No</b> Nobélium</td> <td>103 257 <b>Lr</b> Lawrencium</td> </tr> </table>																58 140,1 <b>Ce</b> Cérium	59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme	60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme	61 145 <b>Pm</b> Prométhium	62 150,4 <b>Sm</b> Samarium	63 152,0 <b>Eu</b> Europium	64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158,9 <b>Tb</b> Terbium	66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,9 <b>Ho</b> Holmium	68 167,3 <b>Er</b> Erbium	69 168,9 <b>Tm</b> Thulium	70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium	71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium	90 232,0 <b>Th</b> Thorium	91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium	92 238,0 <b>U</b> Uranium	93 237,0 <b>Np</b> Neptunium	94 242 <b>Pu</b> Plutonium	95 243 <b>Am</b> Américium	96 247 <b>Cm</b> Curium	97 247 <b>Bk</b> Berkélium	98 251 <b>Cf</b> Californium	99 254 <b>Es</b> Einsteinium	100 253 <b>Fm</b> Fermium	101 256 <b>Md</b> Mendélévium	102 254 <b>No</b> Nobélium	103 257 <b>Lr</b> Lawrencium
58 140,1 <b>Ce</b> Cérium	59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme	60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme	61 145 <b>Pm</b> Prométhium	62 150,4 <b>Sm</b> Samarium	63 152,0 <b>Eu</b> Europium	64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158,9 <b>Tb</b> Terbium	66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,9 <b>Ho</b> Holmium	68 167,3 <b>Er</b> Erbium	69 168,9 <b>Tm</b> Thulium	70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium	71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium																																		
90 232,0 <b>Th</b> Thorium	91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium	92 238,0 <b>U</b> Uranium	93 237,0 <b>Np</b> Neptunium	94 242 <b>Pu</b> Plutonium	95 243 <b>Am</b> Américium	96 247 <b>Cm</b> Curium	97 247 <b>Bk</b> Berkélium	98 251 <b>Cf</b> Californium	99 254 <b>Es</b> Einsteinium	100 253 <b>Fm</b> Fermium	101 256 <b>Md</b> Mendélévium	102 254 <b>No</b> Nobélium	103 257 <b>Lr</b> Lawrencium																																		

(H Bépa, chimie PCSI)

## ADS DE CHIMIE

### THÈME : LES CAPTEURS CHIMIQUES

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 10 min
- Entretien avec le jury : 10 min

#### DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « L'éthylotest », L'Actualité Chimique 2012 (367-368), p. 90-93.

Article n°2 : « Des nanoréacteurs chimiques aux capteurs de polluants », L'Actualité Chimique 2012 (366), p. 42-48.

#### TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « l'utilisation des capteurs pour la détection de molécules organiques » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

# L'éthylotest

Lydie Valade, Jean-Louis Pellegatta et Pierre Fau

**Résumé** Les éthylotests et éthylomètres sont des détecteurs d'éthanol qui mettent en œuvre des réactions chimiques ou utilisent des propriétés physico-chimiques de la molécule d'éthanol pour évaluer l'alcoolémie. Cet article explique leur fonctionnement.

**Mots-clés** **Éthylotest, éthanol, capteurs d'éthanol.**

**Abstract** **Breath-alcohol testing**  
Breathalyzers are ethanol sensors that implement chemical reactions or use physico-chemical properties of the ethanol molecule to evaluate breath-alcohol concentration. How do they work?

**Keywords** **Breath-alcohol testing, ethanol, ethanol sensors.**

Le décret n° 2012-284 du 28 février 2012 prévoit l'obligation de détenir un éthylotest à bord de son véhicule à compter du 1<sup>er</sup> juillet 2012 [1]. Les conducteurs ont la possibilité d'acquérir des éthylotests à usage unique ou des éthylomètres électroniques. Les éthylotests et éthylomètres sont des détecteurs d'éthanol. Ils mettent en œuvre des réactions chimiques ou utilisent des propriétés physico-chimiques de la molécule d'éthanol pour évaluer l'alcoolémie. Comment fonctionnent-ils ?

© Éric Franchi (professeur d'arts plastiques, Collège de Plaisance-du-Touch, Haute-Garonne).



## Le parcours de l'alcool dans l'organisme

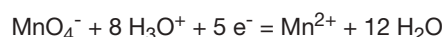
L'alcool contenu dans les boissons est l'éthanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Il n'est pas transformé dans le tube digestif et passe dans le sang très rapidement après l'ingestion [2]. La concentration maximale dans le sang, appelée alcoolémie, est atteinte en une demi-heure lorsqu'on est à jeun et en une heure quand on mange. Plus soluble dans l'eau que dans les graisses, l'alcool se répand dans l'organisme par la circulation sanguine et se concentre au niveau du cerveau, du foie, du cœur, des reins et des muscles. Il est plus concentré dans le lait maternel que dans le sang. Si 5 % de l'alcool contenu dans le sang sont évacués par la sueur, les urines et l'air expiré, c'est dans le foie que la majeure partie (95 % de la quantité ingérée) est éliminée à une vitesse moyenne de 0,17 g/L<sub>sang</sub>/heure [3]. La métabolisation de l'éthanol dans le foie est principalement assurée par deux enzymes : l'alcool déshydrogénase (ADH) intervient dans la conversion de l'éthanol en éthanal, qui est ensuite transformé en acétate par l'aldéhyde déshydrogénase (ALDH) [4].

## L'évaluation de l'alcoolémie

L'alcoolémie est la concentration d'éthanol dans le sang et s'exprime en g<sub>éthanol</sub>/L<sub>sang</sub>. Son estimation à partir d'une mesure sur l'air expiré est fondée sur la loi de Henry qui dit que la pression partielle  $p_i$  d'une substance volatile, qui traduit sa concentration dans l'air au-dessus d'un liquide, est proportionnelle à sa fraction molaire  $x_i$  dans le liquide qui la contient :  $p_i = x_i \times H_i$ , où  $H_i$  est la constante de Henry qui est spécifique

de la substance considérée. Ainsi, l'alcoolémie est exactement proportionnelle à la concentration d'éthanol dans l'air expiré qu'indiquent les éthylotests : 0,25 mg<sub>éthanol</sub>/L<sub>air expiré</sub> correspond à une alcoolémie de 0,5 g/L (voir encadré 1).

Le dosage de l'éthanol dans le sang est la méthode la plus fiable d'évaluation de l'alcoolémie. Elle impose toutefois des contraintes ne permettant pas une évaluation rapide sur le terrain. L'analyse de l'alcool dans l'air expiré s'est donc développée très tôt : le premier instrument, le « Drunkometer », a été mis au point par Rolla N. Harger de l'Université d'Indiana en 1938 [5]. Pour utiliser le Drunkometer, la personne testée soufflait dans un ballon. L'air contenu dans le ballon était ensuite envoyé au travers d'une solution de permanganate de potassium dans l'acide sulfurique. La présence d'alcool dans l'haleine provoquait le changement de couleur de la solution suite à la réduction du permanganate (violet) en ions Mn<sup>2+</sup> (incolores) :



Cependant, le matériel était encombrant et l'évaluation se faisait en fonction de la coloration de la solution par comparaison à une échelle de référence. Le premier équipement réellement compact, mais pas encore portable car il mettait en œuvre des solutions, fut le « Breathalyzer », créé en 1954 par un autre professeur de l'Université d'Indiana, Robert F. Borkenstein. Cet équipement, ancêtre de l'éthylotest jetable actuel, utilisait le dichromate de potassium en milieu acide sulfurique [6].

**Encadré 1****Calculer son alcoolémie**

L'alcoolémie  $T$  (en  $\text{g}_{\text{éthanol}}/\text{L}_{\text{sang}}$ ) peut être évaluée en utilisant la formule suivante :

$$T = \frac{V \times P \times 0,8}{K \times M}$$

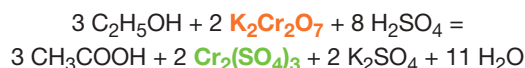
avec  $V$  = volume de boisson (en mL) ;  $P$  = concentration de la boisson en éthanol : 5 %  $\rightarrow$  5 mL pour 100 mL  $\rightarrow P = 0,05$  ; 0,8 = masse volumique de l'éthanol (en g/mL) ;  $K$  = coefficient tenant compte du milieu de diffusion de l'éthanol qui est majoritairement l'eau de notre corps : 0,7 L/kg pour un homme et 0,6 L/kg pour une femme. La teneur moyenne en eau du corps d'une femme adulte est inférieure à celle d'un homme adulte ;  $M$  = masse de la personne (en kg).

Par exemple, une femme de 55 kg ayant bu 500 mL de bière à 5 % a une alcoolémie de 0,6 g/L.

De nombreux équipements ont succédé au Drunkometer et au Breathalyzer. Grâce au développement des techniques analytiques et à la fabrication de capteurs intégrables dans des dispositifs miniaturisés, ils atteignent de bonnes performances et offrent une réelle praticité [7].

**L'éthylotest à usage unique**

Le détecteur d'éthanol de l'éthylotest à usage unique est le dichromate de potassium. En présence d'éthanol et en milieu acide, les ions dichromates (jaunes) sont réduits en ions chrome(III) (verts) :



Lors d'un test, le ballon contenant l'air expiré par le conducteur est dégonflé au travers d'un tube qui contient un solide cristallisé constitué de dichromate de potassium et d'acide sulfurique adsorbés sur un gel de silice. La présence d'éthanol est repérée par le changement de couleur du dichromate de potassium jaune qui devient vert lorsqu'il est réduit en sel de chrome(III). Le taux de transformation est proportionnel à la concentration en éthanol de l'air expiré. Le trait noir dessiné sur le tube matérialise la quantité de dichromate de potassium transformée par une quantité d'éthanol correspondant à la limite légale de concentration de 0,25 mg/L d'air expiré (alcoolémie de 0,5 g/L) (figure 1).

**Les éthylomètres électroniques**

Contrairement à l'éthylotest à usage unique, les éthylomètres électroniques sont réutilisables et fournissent une

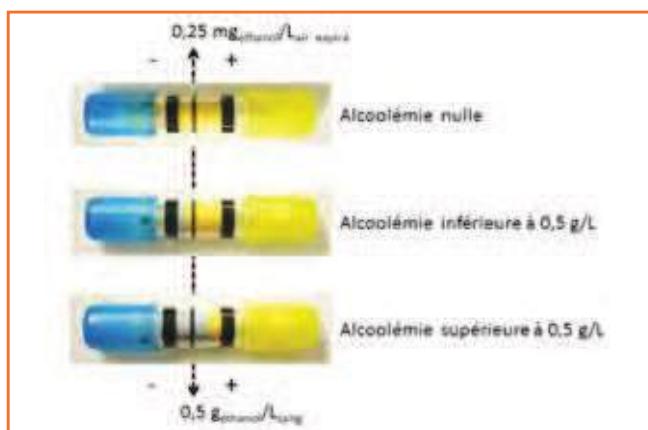


Figure 1 - L'éthylotest change de couleur en fonction de l'alcoolémie.

information quantitative. Ils utilisent plusieurs types de capteurs [8] : des capteurs électrochimiques, à semi-conducteurs, ou à détection par infrarouge. Ils doivent être vérifiés une fois par an par l'utilisation de mélanges de gaz spécifiquement préparés pour leur calibration [9].

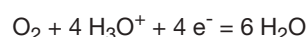
**Capteurs électrochimiques**

Les modèles d'éthylomètres utilisant des capteurs électrochimiques sont principalement équipés de cellules fonctionnant sur le principe de la pile à combustible dans laquelle le dihydrogène est remplacé par l'éthanol (figure 2). Ce type de capteur contient une cellule électrochimique au sein de laquelle se produisent les réactions suivantes :

- Oxydation de l'éthanol à l'anode :



- Réduction du dioxygène à la cathode :



- Réaction globale :

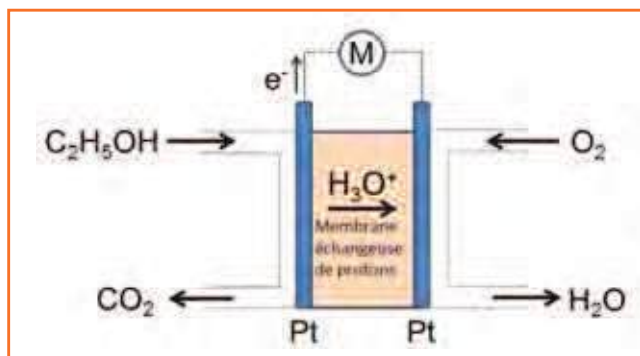
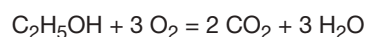
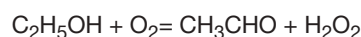


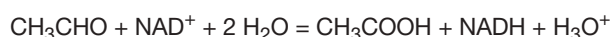
Figure 2 - Principe d'une pile à combustible à éthanol.

À l'anode, l'éthanol contenu dans l'air expiré est oxydé en dioxyde de carbone sur une couche de catalyseur. Les protons produits à l'anode sont transportés au travers d'une membrane échangeuse de protons vers la cathode où ils réagissent avec le dioxygène pour produire de l'eau. Les électrons sont transportés via un circuit externe de l'anode vers la cathode. La pile débite dès lors que l'éthanol est présent et l'intensité du courant est directement liée à la concentration d'éthanol dans l'air expiré.

Des biocapteurs ont été également mis au point pour la détection d'éthanol. À l'instar de la réaction de métabolisation de l'éthanol par le foie, ils exploitent le changement de concentration en oxygène ou la formation d'eau oxygénée intervenant dans la réaction biochimique d'oxydation de l'éthanol en éthanal catalysée par l'enzyme alcool oxydase (AO) :



Ils permettent également de suivre l'oxydation de l'éthanal en acide acétique catalysée par l'enzyme aldéhyde déshydrogénase (ALDH). Les biocapteurs détectent la forme réduite de la nicotinamide adénine dinucléotide (NADH) produite par la réaction suivante :



Les travaux sur ces biocapteurs portent sur l'immobilisation de l'enzyme AO par sérigraphie sur des supports comme

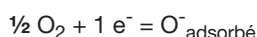


des membranes de nitrocellulose [10] ou de papier [4] qui permettent d'envisager leur intégration dans des équipements portables d'analyse de l'air expiré. Les équipements utiliseront des bandelettes jetables comme ceux commercialisés pour le contrôle de la glycémie.

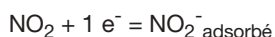
### Capteurs à semi-conducteurs

Les modèles d'éthylomètres électroniques à capteurs à semi-conducteur, aussi appelés capteurs de gaz, sont les plus répandus. Ils sont constitués d'une couche de matériau semi-conducteur dont la composition chimique est modifiée en présence de gaz oxydants ou réducteurs [8]. Les oxydes métalliques constituent la majorité des matériaux appliqués dans ces capteurs. Ces oxydes peuvent présenter des écarts à la stœchiométrie se traduisant par des lacunes ou des excès en ions métalliques ou en oxygène ( $O^{2-}$ ). L'un des plus utilisés, le dioxyde d'étain, a tendance à être sous-stœchiométrique en oxygène, ce qui conduit à l'écrire  $SnO_{2-x}$ . L'écart à la stœchiométrie est à l'origine de son comportement semi-conducteur de type n. Le dioxyde d'étain est sensible à la présence de gaz, car ceux-ci, en s'adsorbant à sa surface, viennent y modifier la concentration d'électrons. Par exemple, lorsque la température est assez élevée ( $> 150\text{ }^\circ\text{C}$ ), l'oxygène moléculaire physisorbé se chimisorbe sous forme  $O_2^-$  et peut se dissocier ensuite en espèce  $O^-$ . À encore plus haute température, on trouve les espèces  $O^{2-}$  qui peuvent intégrer le réseau.

En présence de dioxygène (gaz oxydant) :



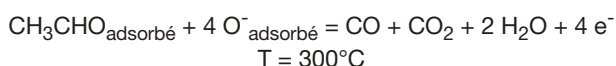
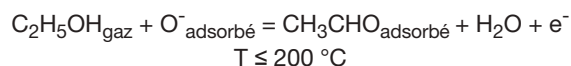
En présence de dioxyde d'azote (gaz oxydant) :



En présence de monoxyde de carbone (gaz réducteur) :



Ainsi, en présence d'un gaz oxydant ou d'un gaz réducteur, la modification de la proportion d'espèces  $O^-_{\text{adsorbé}}$  en surface entraîne une variation des propriétés électriques du matériau qui est mise à profit pour la détection de gaz. L'éthanol étant réducteur, sa présence dans l'air expiré va produire une augmentation de la concentration d'électrons dans le dioxyde d'étain, donc une augmentation de la conductivité du matériau. En présence de vapeurs d'éthanol (gaz réducteur), de nombreuses voies réactionnelles en surface de la couche sensible sont possibles, notamment en fonction de la température. Les réactions suivantes ont par exemple été identifiées [11] :



L'acétaldéhyde  $CH_3CHO_{\text{adsorbé}}$  résultant de la déshydrogénation de l'éthanol est identifié à  $T \leq 200\text{ }^\circ\text{C}$ . À  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , il se décompose en  $CO$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ . En fonctionnement, les capteurs doivent donc être chauffés à  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, la surface spécifique du matériau étant d'autant plus grande que celui-ci est finement divisé, les capteurs de gaz à semi-conducteurs nanoparticulaires sont parmi les plus sensibles [12-14] (voir encadré 2).

L'incorporation de nanomatériaux dans des capteurs électrochimiques et des biocapteurs a été étudiée [15]. Des

résultats récents rapportent des capteurs d'éthanol comprenant des électrodes de platine modifiées par des nanotubes de carbone chargés en nanoparticules d'oxyde de nickel et offrant de bonnes limites de détection [16].

### Capteurs à détection par infrarouge

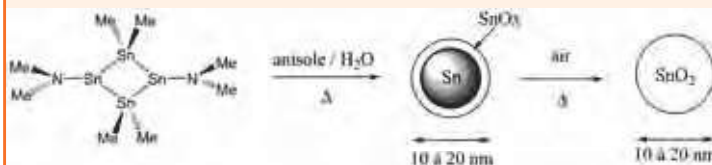
Les éthylomètres à détection par infrarouge sont reconnus comme étant les plus fiables et ceux donnant les mesures les plus exactes. Comme les précédents, ils mesurent la concentration d'éthanol par analyse de l'air expiré. Leur fonctionnement repose sur l'absorption d'un faisceau de radiation infrarouge monochromatique de longueur d'onde  $9,4\text{ }\mu\text{m}$  ( $1063\text{ cm}^{-1}$ ) correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-O de la molécule d'éthanol [17]. L'absorption suit la loi de Beer-Lambert qui établit que l'absorption d'un faisceau de lumière monochromatique dans un milieu homogène et isotrope est proportionnelle à la longueur du trajet optique suivi par cette radiation et à la concentration (en solution) ou la pression partielle (en phase gazeuse) des espèces absorbantes (voir encadré 3). Pour effectuer la mesure, un échantillon d'air expiré est prélevé et envoyé dans la cuve d'analyse qui est traversée par le faisceau infrarouge. L'intensité  $I_0$  du faisceau en l'absence d'air expiré et l'intensité  $I$  du faisceau en présence d'air expiré sont reçues par un détecteur pyroélectrique. Les signaux du détecteur sont traduits en tensions qui sont directement proportionnelles à l'intensité du rayonnement reçu. La tension de sortie, également proportionnelle à la différence  $I - I_0$ , permet de calculer la concentration d'éthanol dans le gaz.

#### Encadré 2

##### Capteur de gaz à nanoparticules de dioxyde d'étain [13]

La synthèse des nanoparticules de dioxyde d'étain de taille contrôlée suit plusieurs étapes :

- thermolyse de la molécule précurseur en atomes d'étain dans un solvant ;
- agrégation des atomes formés en nanoparticules d'étain/ $SnO_x$  ;
- contrôle de la taille des nanoparticules en présence d'un stabilisant limiteur de croissance, dans le cas présent par le contrôle de la teneur en eau dans le milieu réactionnel ;
- oxydation sur la puce des nanoparticules d'étain/ $SnO_x$  en nanoparticules de dioxyde d'étain.



Synthèse des nanoparticules de dioxyde d'étain.



De gauche à droite : image par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRMET) d'une nanoparticule de  $Sn/SnO_x$ , intégration des nanoparticules sur une plate-forme de silicium et capteur prêt à fonctionner (puce Microchemical Systems MiCS).



## Encadré 3

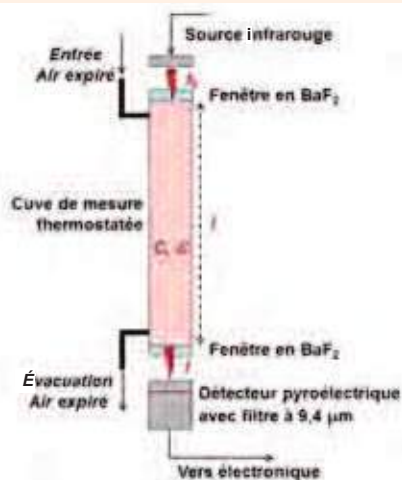
Loi de Beer-Lambert :  
application à l'éthylomètre

La loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$I = I_0 \times e^{-\varepsilon \cdot l \cdot C}$$

$$\text{ou } A_\lambda = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C$$

avec  $A$  = absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (9,4  $\mu\text{m}$  pour l'éthylomètre) ;  $I_0$  = intensité du faisceau infrarouge incident, en l'absence d'éthanol sur le trajet optique ;  $I$  = intensité du faisceau en présence du gaz analysé ;  $\varepsilon$  = coefficient d'extinction molaire de l'éthanol (il dépend de la longueur d'onde et de la température) ;  $l$  = longueur du trajet optique dans le gaz traversé (elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée) ;  $C$  = concentration molaire en éthanol du gaz analysé.



Les détecteurs d'éthanol que nous avons décrits sont installés sur les équipements commercialisés en France qui diffèrent toutefois significativement les uns des autres par leur coût : de l'ordre de l'euro pour l'éthylotest jetable, à quelques centaines d'euros pour les modèles électroniques grand public et à quelques dizaines de milliers d'euros pour les modèles professionnels fixes équipant gendarmeries et postes de police.

Nous encourageons la mise en place d'un recyclage organisé des modèles jetables, que ce soit après leur utilisation ou au-delà de leur date de péremption (voir encadré 4), à l'instar de celui des piles et ampoules basse consommation. Les modèles électroniques contiennent des capteurs dont la durée de vie est d'une dizaine d'années, mais qui doivent aussi être éliminés via la filière des matériels électroniques à l'occasion de leur remplacement.

Dans tous les cas, n'oubliez pas : boire ou conduire, il faut choisir !

Les auteurs remercient Maurice Comtat et Gérard Férey pour leurs conseils.

## Références

- [1] [www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000025417826&](http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000025417826&)
- [2] <http://faiteslafete.univ-lorraine.fr/index.php?id=176>
- [3] Pavič M., Grubwieser P., Libiseller K., Rabl W., Elimination rates of breath alcohol, *Forensic Sci. Intern.*, **2007**, *171*, p. 16.
- [4] Gessei T., Sato H., Kazawa E., Kudo H., Saito H., Mitsubayashi K., Biosniffers for ethanol and acetaldehyde using carbon and Ag/AgCl coated electrodes, *Microchim. Acta*, **2009**, *165*, p. 179.
- [5] Harger R.N., Lamb E.B., Hulpieu R.R., A rapid chemical test for intoxication employing breath, *J. Amer. Med. Assoc.*, **1938**, *110(11)*, p. 779.

## Encadré 4

## Toxicité et recyclage

Il faut 1,06 mg de dichromate de potassium pour oxyder 0,25 mg d'éthanol. Chaque éthylotest jetable contient donc environ 3 à 4 mg de dichromate de potassium. Ce composé du chrome(VI) est classé cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR) par de nombreux organismes, à commencer par l'European Chemicals Agency (ECHA) en charge de REACH (EC number : 231-906-6). Suite à la nouvelle réglementation routière, on peut estimer le nombre d'éthylotests en circulation en France à 80 millions par an (la date de validité étant d'une année), soit 300 kg de dichromate de potassium... qui certes seraient disséminés sur tout le territoire national, mais rejoindraient donc poubelles puis usines d'incinération. En date du 16 juillet 2012, l'ONG Robin des Bois a appelé les Ministères de l'Écologie et des Transports à mettre en place une filière de récupération des éthylotests usagés et périmés [18].

- [6] Borkenstein R.F., Smith H.W., The Breathalyzer and its application, *Medicine, Science and the Law*, **1961**, *2(1)*, p. 13 ; <http://breathalyzer.org/history.html>.
- [7] Mason M.F., Dubowski K.M., Breath-alcohol analysis: uses, methods, and some forensic problems - Review and opinion, *J. Forensic Sci.*, **1976**, *21(1)*, p. 9.
- [8] Jaffrezic-Renault N., Pijolat C., Pauly A., Brunet J., Varenne C., Bouvet M., Fabry P., Les matériaux pour les capteurs chimiques, *L'Act. Chim.*, **2002**, *251*, p. 157.
- [9] Pratzler S., Knopf D., Ulbig P., Scholl S., Preparation of calibration gas mixtures for the measurement of breath alcohol concentration, *J. Breath Res.*, **2010**, *4*, p. 036004.
- [10] Alferor V.A., Zaitsev M.G., Ponomarev O.N., Kuznetsova T.A., Rogova T.V., Reshetilov A.N., An alcohol oxidase-based electrochemical sensor for the rapid determination of lower alcohol, *J. Anal. Chem.*, **2011**, *66(12)*, p. 1205.
- [11] Cheong H.W., Lee M.J., Sensing characteristics and surface reaction mechanism of alcohol sensors based on doped SnO<sub>2</sub>, *Journal of Ceramic Processing Research*, **2006**, *7*, p. 183.
- [12] Chaudret B., Chimie organométallique et nanoparticules, *L'Act. Chim.*, **2005**, *290-291*, p. 33.
- [13] Nayral C., Viala E., Fau P., Senocq F., Jumas J.C., Maisonnat A., Chaudret B., Synthesis of tin and tin oxide nanoparticles of low size dispersity for application in gas sensing, *Chemistry-a European Journal*, **2000**, *6*, p. 4082.
- [14] Nayral C., Maisonnat A., Chaudret B., Fau P., Method of forming metal colloids, metal colloids and method of forming a metal oxide sensitive layer for a chemical sensor device, European patent EP 0947245 (05/02/1998) ; US patent 6395053 (28/05/2002).
- [15] Yogeswaran U., Chen S.-M., A review on the electrochemical sensors and biosensors composed of nanowires as sensing materials, *Sensors*, **2008**, *8*, p. 290.
- [16] Adekunle A.S., Oluwafemi O.S., Ncapayi V., Sadiku R.E., Agee J.T., Ojo S.O., Songca S.P., Ethanol sensor based on platinum-MWCNT-NiO nanoparticles platform electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, *7*, p. 2695.
- [17] Laboratoire national de métrologie et d'essais, Certificats d'examen d'instruments destinés à mesurer la concentration d'alcool dans l'air expiré.
- [18] [www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/2012\\_n\\_14.pdf](http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/2012_n_14.pdf) ; [www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete](http://www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete) ; [www.robindesbois.org/communiqués/dechet/recyclage/2012/REP-ethylotests.html](http://www.robindesbois.org/communiqués/dechet/recyclage/2012/REP-ethylotests.html)



L. Valade



J.-L. Pellegatta



P. Fau

## Lydie Valade

est directrice de recherche au CNRS, Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse\*, et présidente de la Commission Chimie et Société\*\*.

## Jean-Louis Pellegatta

est maître de conférences à l'Université Toulouse 3-Paul Sabatier (LCC)\* et anime Chimie et Société Midi-Pyrénées.

## Pierre Fau

est ingénieur de recherche de l'Université Toulouse 3-Paul Sabatier (LCC)\*.

\* Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 44099, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex 4.  
Courriels : [lydie.valade@cc-toulouse.fr](mailto:lydie.valade@cc-toulouse.fr)  
[jean-louis.pellegatta@lcc-toulouse.fr](mailto:jean-louis.pellegatta@lcc-toulouse.fr)  
[pierre.fau@lcc-toulouse.fr](mailto:pierre.fau@lcc-toulouse.fr)

\*\* [www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete](http://www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete)

# Des nanoréacteurs chimiques aux capteurs de polluants

## Un exemple de transfert technologique

Thu-Hoa Tran-Thi, Wanxian Wang, Sandrine Mariano, Laurent Mugherli, Charles Rivron, Yves Bigay, Sylvain Colomb, Philippe Karpe, Emmanuel Chevallier et Cindy Belon

**Résumé** Comment à partir d'études très fondamentales de la réactivité chimique en milieu confiné parvient-on à la réalisation de capteurs chimiques de polluants et à la création d'une start-up ? La start-up Ethera, créée en mars 2010 avec l'aide du CEA et du CNRS, développe et commercialise des capteurs innovants, spécifiques, sensibles et peu coûteux pour la détection, l'identification et la mesure de composés gazeux ou volatils. Le premier capteur issu du transfert technologique est dédié à la détection très sélective d'un polluant ubiquiste, le formaldéhyde. C'est l'histoire de ce transfert qui est racontée ici, de la recherche menée dans un laboratoire jusqu'à la fabrication des produits par une start-up.

**Mots-clés** Nanoréacteur, capteur colorimétrique, formaldéhyde, pollution, air intérieur, innovation.

**Abstract** **From chemical nano-reactors to pollutants sensors: a technological transfer story**  
How one could end with the production of chemical sensors and the creation of a start-up, when starting from very basic research on the reactivity in confined media? The Ethera start-up, founded on March 2010 with the help of CEA and CNRS, produces and commercializes innovative sensors, sensitive, selective and cheap for the detection, identification and quantification of gaseous or volatile organic compounds. The first sensor, issued from a technological transfer, detects selectively formaldehyde, an ubiquitous air pollutant. The story of this transfer is here reported, from the laboratory research to the start-up production.

**Keywords** Nanoreactor, colorimetric sensor, formaldehyde, pollution, indoor air, innovation.

P our illustrer l'importance du confinement du milieu environnant sur la réactivité chimique, Thu-Hoa Tran-Thi a pour habitude de demander à ses étudiants d'imager une réaction de condensation entre deux molécules, comme celle où deux personnes aveugles et sourdes, ou aux yeux bandés et portant des casques, doivent se retrouver et se tenir par la main. Dans une piscine, la probabilité que ces deux personnes puissent, en nageant, se rencontrer de façon fortuite serait bien faible. En revanche, mises dans une cage d'ascenseur, elles vont pouvoir très rapidement se donner la main. La transposition de cette idée est la réalisation des réactions chimiques avec l'utilisation de matériaux poreux, aux pores de taille nanométrique adaptée à celle des réactifs, pour la réalisation de capteurs innovants de polluants gazeux. Cependant, pour que ces nanopores puissent servir de nanoréacteurs pour exalter les réactions chimiques, il est primordial de pouvoir promouvoir le milieu environnant nécessaire à la réaction.

La plupart des méthodes analytiques sont en effet basées sur la réactivité en solution. Cette dernière peut dépendre du pH et impliquer plusieurs étapes de réaction avec la formation de produits transitoires. Dans des cas aussi complexes, peut-on reproduire dans un pore l'environnement nécessaire à la réaction ? L'exemple que nous allons montrer ici avec le capteur de formaldéhyde va illustrer ces propos. Mais tout d'abord, pourquoi nous sommes-nous intéressés au formaldéhyde ?

### Le formaldéhyde : sources d'émission et toxicité

Le formaldéhyde est le plus léger de la famille des aldéhydes. Il est gazeux à température ambiante et d'odeur piquante, avec un seuil olfactif autour de 60-100 ppb. Le formaldéhyde est naturellement formé dans la troposphère à partir d'hydrocarbures émis par les végétaux, soit par leur décomposition, soit par leur oxydation dans l'air par les radicaux °OH. Sa forte réactivité lui confère une courte durée de vie, de l'ordre de 1,2 jour, qui peut être réduite à 4 h par photolyse durant les journées fortement ensoleillées [1]. Il contribue à la formation de l'ozone troposphérique et sa concentration résiduelle dans l'air extérieur est faible. La concentration dans l'atmosphère (bruit de fond) est inférieure à  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (soit 0,8 ppb) [2]. La majorité du formaldéhyde présent dans l'environnement est d'origine anthropique. Il émane des combustions incomplètes provenant des feux de forêts, des cheminées, des incinérateurs, ou encore des pots d'échappement des automobiles, ce qui explique la grande disparité entre les concentrations en milieux urbains et ruraux [3]. Plus récemment, de nombreuses études semblent montrer une augmentation de la concentration de formaldéhyde due à l'utilisation d'essence contenant 15 % d'éthanol. Les voitures fonctionnant avec ce carburant rejettent beaucoup moins de  $\text{CO}_2$  mais plus de formaldéhyde et d'acétaldéhyde [4-5], précurseurs de l'ozone troposphérique.

Les sources de formaldéhyde dans l'air intérieur sont nombreuses. Elles sont liées d'une part à l'activité humaine (cuisson des aliments, tabagisme, utilisation de poêles à bois), mais proviennent également de matériaux de construction et d'ameublement, de papiers peints, de détergents, assouplissants, colles et tissus infroissables (rideaux, draps et vêtements). Les émissions par les matériaux de construction et d'ameublement sont principalement liées à la présence de colles à base d'urée-formol, comme dans les panneaux à base de bois ou certaines mousses isolantes. Par ailleurs, le formaldéhyde est un bactéricide, et on le retrouve dans la composition de produits cosmétiques, de germicides, insecticides et fongicides. Il est employé en médecine pour la cautérisation, ou comme antiseptique et additif antibactérien pour la conservation des aliments [6]. Tous ces matériaux omniprésents dans les lieux clos émettent au cours du temps une partie du formaldéhyde qu'ils contiennent dans l'air. Ainsi, la population est fortement exposée dans les espaces clos, confinés et peu aérés. Le *tableau I* résume les moyennes des concentrations en formaldéhyde rencontrées dans des lieux communs [7-11].

international de recherche sur le cancer) dans la catégorie 1 des composés cancérigènes certains chez l'homme [19]. Cette classification fait uniquement référence aux effets par inhalation. Le formaldéhyde ne conduit pas par voie digestive au développement de tumeurs cancéreuses. Au niveau européen, il reste classé dans la catégorie 3 des « substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles, mais pour laquelle les informations disponibles ne permettent pas une évaluation satisfaisante » [20]. Cependant, l'Anses (Agence nationale de sécurité sanitaire) a déposé très récemment auprès de l'Agence européenne des substances chimiques (ECHA) une proposition de révision du classement du formaldéhyde, en vue d'un classement cancérigène plus sévère au niveau européen.

Par ailleurs, de nombreuses études réalisées sur la population générale exposée de manière chronique au formaldéhyde dans l'air intérieur des logements ont pu confirmer son pouvoir irritant au niveau des voies aériennes supérieures [21]. Ces études ont contribué à établir les valeurs de référence suivantes pour les adultes [22] :

- Dose maximale sans effet nocif observé (appelée NOAEL pour « no observable adverse effect level ») :  $32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  = 26 ppb.

- Dose minimale entraînant un effet nocif (appelée LOAEL pour « lowest observable adverse effect level ») :  $92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  = 75 ppb.

Une sensibilité exacerbée est trouvée chez les enfants [23], avec l'observation d'une diminution de la fonction respiratoire lorsqu'ils sont exposés à des concentrations faibles (30 ppb), pourtant sans effet sur celle des adultes (~ NOAEL).

### Les réglementations

Avec les plans nationaux Santé Environnement (PNSE I et II) et le Grenelle de l'environnement (2007), les pouvoirs publics ont lancé de nombreuses actions visant à mieux connaître et limiter les sources de pollution de l'air intérieur, aussi bien dans les lieux recevant du public que dans le milieu résidentiel. Ces actions sont menées avec l'aide d'instituts et d'agences françaises comme l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur (OQAI), l'INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques) et l'Anses. À partir des bilans de nombreuses campagnes de mesures, des valeurs guides de qualité de l'air intérieur ont été proposées pour les substances considérées comme prioritaires à surveiller. Le premier polluant de l'air intérieur visé est le formaldéhyde. De ce fait, les ministères chargés de la santé et de l'écologie ont demandé à l'Anses, en novembre 2004, de procéder pour la population générale à une évaluation des risques sanitaires liés à la présence de formaldéhyde

Tableau I - Concentrations en formaldéhyde gazeux retrouvées dans différents milieux intérieurs et extérieurs. Résultats de campagnes de mesures réalisées par l'OQAI, l'INERIS et les Associations de surveillance de la qualité de l'air (ASQA).

Organisme	Lieux ou bâtiment	Concentration moyenne/maximale
OQAI [7]	Air extérieur	$1,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ = 1,5 ppb/ $15,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
	Logements (neufs + anciens)	$23 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ = 18,4 ppb/ $86,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Marchand [8]	Logements (neufs)	$95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ = 76 ppb
	Logements fumeurs	$217 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ = 173 ppb (après 5 cigarettes)
INERIS [9]	Crèches, écoles	$43 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ = 34,4 ppb
Kirchner [10]	Bureaux	$65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ = 48 ppb/ $500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Atmosf'Air [11]	Habitacles de voiture	$13,9/26,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ sans/avec trafic

### Toxicité

Le formaldéhyde étant un polluant ubiquiste, l'ensemble de la population est soumise à une exposition chronique sur une vie entière à des concentrations faibles (dizaines de ppb). Une partie de la population, en particulier les travailleurs directement exposés à cette substance, peut être soumise à des expositions aiguës : à des concentrations beaucoup plus élevées (ppm) à court ou moyen terme (heures, mois) (voir *tableau II* [12-16]). Ainsi, les études des effets du formaldéhyde absorbé par l'homme se scindent en deux classes : la toxicologie aiguë et la toxicologie chronique.

Pour des expositions à de fortes teneurs – entre 0,1 et 1 ppm ( $125-1\ 250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), majoritairement retrouvées en milieu professionnel –, l'irritation des yeux, du nez et de la gorge est ressentie par 75 % des adultes. Ces symptômes s'accompagnent fréquemment de lésions de l'épithélium nasal et peuvent induire des effets cancérigènes (cancers du nasopharynx) reconnus depuis peu chez l'homme [17-18]. Celui-ci a donc été reclassé en 2004 par le CIRC (Centre

Tableau II - Effets observés selon les différents types d'expositions aiguës au formaldéhyde.

Référence	Symptômes	Exposition	Concentrations
[12] [13]	Irritations des yeux, du nez et de la gorge	Inhalation	200-1 600 ppb 200-300 ppb
[14]	Diminution de la fonction respiratoire	Inhalation	1,9-5 ppm/ 20-30 min
[15]	Dermatite allergique	Cutanée	400 ppm/2 h
[16]	Douleurs abdominales et acidose, suivis du décès	Ingestion	37 %/120 mL

dans les environnements intérieurs et extérieurs (Anses, rapport d'expertise collective, mai 2004). En s'appuyant sur ces travaux, le Haut Conseil de la Santé Publique (HCSP) a fixé en 2009 quatre valeurs de gestion pour la qualité de l'air intérieur :

- 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ou 8 ppb : valeur cible à atteindre dans les dix ans ;
- 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ou 24 ppb : valeur repère en dessous de laquelle aucune mesure de gestion n'est à envisager ;
- 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ou 40 ppb : valeur d'information et de recommandation au-delà de laquelle il faudra, dans un délai de quelques mois, identifier la ou les source(s) et mettre en œuvre les actions appropriées ;
- 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ou 80 ppb : valeur d'action rapide avec mise en œuvre d'une solution dans le mois suivant afin de redescendre à une concentration inférieure à 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Un règlement existe pour l'utilisation des mousses urée-formol dans les locaux à usage d'habitation ou destinés à une occupation humaine (permanente ou semi-permanente). Ainsi, le décret n° 88-693 du 6 mai 1988 limite à 200 ppb (250  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) la teneur maximale de la concentration en formaldéhyde dans chaque pièce après application d'un procédé urée-formol.

Compte tenu des nouvelles normes qui seront retenues dans un proche avenir, les teneurs de formaldéhyde à mesurer dans l'air ambiant seront comprises entre 1 et 200 ppb (1,2 à 250  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), avec des teneurs inférieures à 8 ppb (10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) à respecter pour les lieux publics et les habitats neufs dès 2012.

Outre les actions menées pour la protection de la population, le Ministère du Travail a sollicité l'Anses en décembre 2004 pour étendre le champ d'investigation de l'exposition au formaldéhyde au milieu professionnel. Selon l'étude réalisée (rapport Anses, mai 2009), la consommation annuelle en formaldéhyde en 2005 se situerait entre 125 000 et 280 000 tonnes et les filières les plus importantes en tonnage révèlent non seulement une exposition des travailleurs, mais également des utilisateurs de produits finis à usage domestique.

En France, le Ministère du Travail a fixé pour le formaldéhyde la valeur limite d'exposition (VLE) et la valeur moyenne d'exposition (VME) indicatives pouvant être admises dans l'air des locaux de travail. Ces valeurs correspondent respectivement à 1 ppm, soit 1,23  $\text{mg}/\text{m}^3$ , et à 0,5 ppm, soit 0,61  $\text{mg}/\text{m}^3$  ; elles pourraient être prochainement révisées à la baisse. En effet, l'Anses et le Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL) ont proposé de nouvelles valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) élaborées sur des critères strictement sanitaires :

- 0,5  $\text{mg}/\text{m}^3$ , soit 400 ppb, pour une exposition court terme (VLCT : 15 min) ;
- 0,25  $\text{mg}/\text{m}^3$ , soit 200 ppb, pour une exposition long terme (VLEP : 8 h – 8 h/j, 5 j/7, 40 ans).

Au vu des normes pour la qualité de l'air et pour la surveillance des travailleurs directement exposés au formaldéhyde, il apparaît nécessaire de pouvoir mesurer ce polluant dans une très large gamme de teneurs entre le ppb et quelques ppm. Une autre demande tout aussi importante est la possibilité d'avoir un suivi de la concentration du polluant sur des temps très courts pour la mise en évidence de pics de pollution, ou sur des temps très longs pour l'obtention de valeurs moyennes d'exposition.

## Mesure du formaldéhyde dans l'air

### Méthodes normalisées

Toutes les méthodes normalisées pour mesurer le formaldéhyde dans l'air (air ambiant, air intérieur, lieux de travail, chambres d'essai d'émission) sont basées sur le piégeage chimique du formaldéhyde par réaction avec un agent de dérivation, la 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine), imprégné sur support solide (silice ou Florisil®). Le formylhydrazone formé est extrait par élution à l'acétonitrile et analysé par chromatographie liquide haute performance en mode inverse avec une détection UV à 360 nm (HPLC/UV). D'autres diffuseurs passifs, fonctionnant avec le même réactif (2,4-DNPH), existent tels que les badges 3M et SKC qui doivent être analysés en différé. Les limites de détection en HPLC/UV sont satisfaisantes : inférieures à 0,5 ppbv. Néanmoins, il existe un certain nombre d'interférents dont le temps d'élution est le même que celui du dérivé hydrazone du formaldéhyde. Il en est de même lorsque la DNPH est contaminée par la 2,4-dinitroaniline (sous-produit de la 2,4-DNPH) et lorsque le glyoxal (dimère du formaldéhyde) est présent. La présence de dihydroxyméthylurée, de para-formaldéhyde et/ou d'hexaméthylènetétramine peut aussi interférer de manière significative car ces trois composés peuvent se décomposer en formaldéhyde en milieu acide. Par ailleurs, un niveau élevé de dioxyde d'azote peut engendrer la consommation de la totalité de l'agent de dérivation et perturber l'analyse [24]. L'ozone contenu dans l'air prélevé peut également interférer en réagissant avec la 2,4-DNPH et/ou avec les dérivés hydrazones [25]. L'humidité relative est aussi source d'interférence car la capacité de l'adsorbant à piéger efficacement le formaldéhyde varie en fonction du taux d'humidité de l'air.

### Méthodes de mesure directe et active

Le formaldéhyde est le polluant qui a fait l'objet du plus grand nombre de développements. Il est à noter que dans le domaine de la mesure de la qualité de l'air intérieur, il existe des appareils dédiés aux professionnels qui permettent d'atteindre des teneurs de l'ordre du ppb ou de quelques ppb, mais leur coût reste élevé. Les moins chers (~ 1 500 €) sont le Formaldemeter de PPM Technology, avec une sensibilité de 100 ppb, et le FP30 de RKI Instruments, avec une sensibilité de 5 ppb. Le premier, basé sur une mesure électrochimique, nécessite une calibration avant mesure et le second fait usage de papier imbibé de réactif. Ces appareils ne sont pas conçus pour une mise en ligne de la mesure car leur technologie n'est pas adaptée pour la mesure en continu. Par ailleurs, les technologies qui permettent une mesure en ligne avec une bonne sensibilité, comme Aerolaser (réactif de Hantzsch dans la phase liquide [25]) ou la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse restent coûteuses et encombrantes, tout en nécessitant une haute technicité. Depuis 2011, la société GrayWolf commercialise un appareil, le FM-801, utilisant un capteur solide poreux imprégné d'une solution de réactif de Hantzsch [26] et qui se colore en jaune par réaction avec le formaldéhyde. Cette méthodologie est proche de l'alternative proposée par le Laboratoire Francis Perrin, mais la sensibilité est moins bonne et la gamme de mesure s'étend entre 20 ppb et 1 ppm.



## L'alternative proposée par le Laboratoire Francis Perrin

Le laboratoire travaille depuis 1998 sur le piégeage et la détection de composés gazeux et de composés organiques volatils, en utilisant une stratégie basée sur l'utilisation de matériaux poreux pour l'élaboration de capteurs chimiques à transduction optique. Ces matériaux poreux sont des silicates élaborés *via* le procédé sol-gel. Par un choix éclairé des précurseurs silicés et des conditions de synthèse, il est possible non seulement de choisir la distribution de taille des pores, mais également d'imposer une polarité et hydrophilicité ou hydrophobicité des pores, pour la réalisation de nanoréacteurs adaptés à la réaction-cible. Cette dernière fait intervenir une molécule-sonde capable de réagir spécifiquement avec le polluant-cible pour former un produit final, fortement absorbant ou fluorescent.

Dans le cas de la détection du formaldéhyde, la molécule-sonde choisie est une énamine, le Fluoral-P, dont la réaction spécifique avec le formaldéhyde conduit à la formation de la 3,5-diacétyl-1,4-dihydropyridine (DDL), composé cyclique fortement conjugué absorbant et fluoresçant dans le visible.

### Réactivité en solution et ingénierie du nanoréacteur

Il est intéressant de comprendre tout d'abord les mécanismes de réaction entre le Fluoral-P et le formaldéhyde en solution pour pouvoir reproduire le milieu environnant local nécessaire à la réaction. La formation de la 3,5-diacétyl-1,4-dihydropyridine (DDL) implique plusieurs étapes, qui sont résumées dans la *figure 1*.

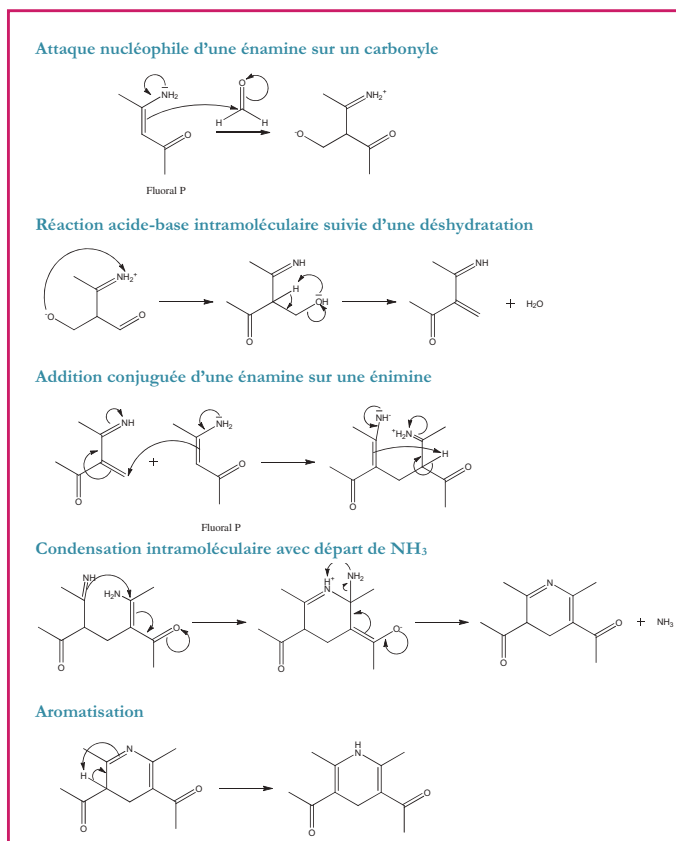


Figure 1 - Mécanisme de la réaction du Fluoral-P avec le formaldéhyde en solution conduisant à la formation du 3,5-diacétyl-1,4-dihydropyridine.

La transposition de cette réaction dans un matériau solide poreux, et en particulier dans un nanopore, implique d'assurer la présence de deux molécules de Fluoral-P dans un même pore, et de celle d'un milieu local polaire et hydrophile propice à la solvation des charges transitoires. Ces conditions sont réunies avec l'utilisation du tétraméthoxysilane, dont l'hydrolyse et la condensation catalysée en présence de Fluoral-P ( $\geq 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) conduisent à la formation d'une matrice aux pores hydrophiles contenant des groupements résiduels silanol (Si-OH) polaires et emprisonnant les molécules de Fluoral-P. Le mécanisme de formation de la DDL peut alors avoir lieu dans un pore hydrophile contenant un groupement silanol et une molécule d'eau (*figure 2*).

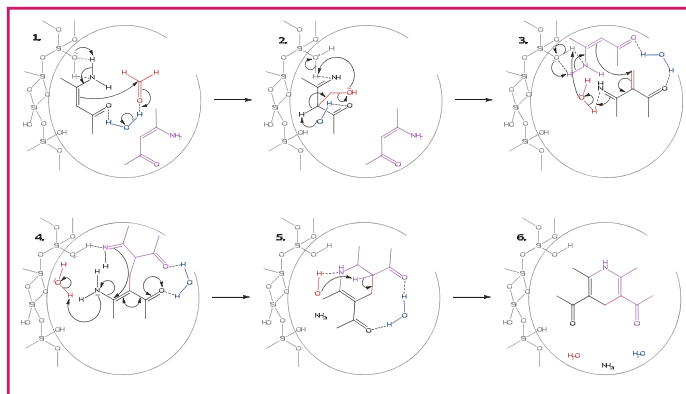


Figure 2 - Mécanisme catalytique proposé de la réaction du Fluoral-P avec le formaldéhyde dans un nanopore hydrophile conduisant à la formation du 3,5-diacétyl-1,4-dihydropyridine.

### Détection de la DDL

La molécule de DDL absorbe et fluoresce dans le visible alors que les réactifs de départ, Fluoral-P et formaldéhyde, absorbent dans l'UV (*figure 3*). La détection du formaldéhyde peut donc être suivie soit par la mesure de la variation d'absorbance à 410 nm de la DDL, soit à partir de la variation de l'aire de fluorescence de la DDL en fonction du temps d'exposition du capteur.

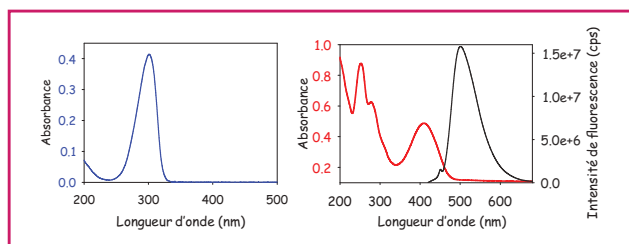


Figure 3 - Spectre d'absorption d'un film mince poreux dopé de Fluoral-P (gauche) et spectres d'absorption (rouge) et de fluorescence (noir) de la DDL (droite) en solution aqueuse.

Pour détecter à la fois l'absorbance et la fluorescence de la DDL, le laboratoire a mis au point une cellule à écoulement spécifique munie d'une entrée et sortie de gaz et de deux entrées et sorties optiques fibrées, reliées à une première source de lumière UV-visible et à une diode électroluminescente pour l'excitation de la DDL. Une troisième sortie optique permet de collecter la lumière d'absorbance ou de fluorescence et est reliée à un spectrophotomètre miniature Ocean Optics piloté par ordinateur (*figure 4*).

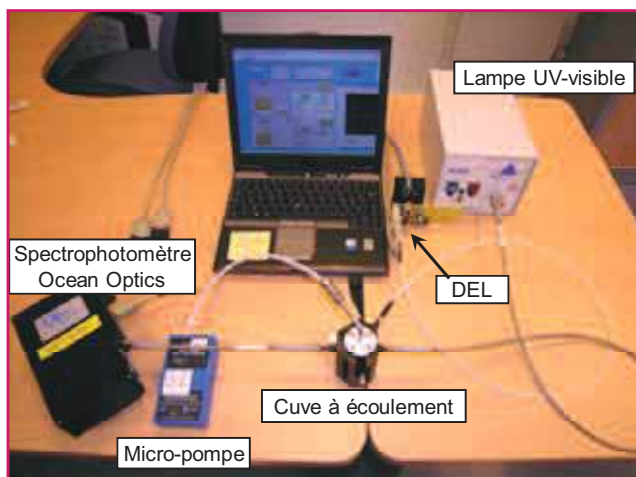


Figure 4 - Dispositif d'exposition des capteurs chimiques du Laboratoire Francis Perrin comprenant une cuve à écoulement reliée à une micro-pompe pour l'écoulement du mélange gazeux, deux sources de lumière pour la mesure d'absorbance et l'excitation de la DDL (lampe UV-visible et diode électroluminescente), et un spectrophotomètre miniature Ocean Optics piloté par un ordinateur.

Les premiers capteurs de formaldéhyde élaborés au laboratoire sont des films minces nanoporeux de silicate dopés de Fluoral-P et déposés par trempage sur des substrats en quartz. Ces films sont exposés à des mélanges calibrés de formaldéhyde dans la cellule à écoulement. La collecte de la variation d'absorbance de la DDL à 410 nm en fonction de la durée d'exposition du film poreux dopé de Fluoral-P au formaldéhyde permet de déterminer la vitesse de formation de celle-ci (figure 5).

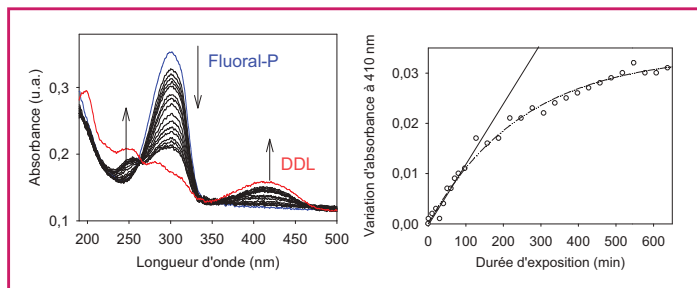


Figure 5 - Variations spectrales observées au cours du temps lors de l'exposition d'un film nanoporeux dopé de Fluoral-P à un mélange d'azote contenant 6 ppb de formaldéhyde (gauche)\* et cinétique de formation de la DDL (droite)\*\*.

\*Flux du mélange gazeux = 200 mL.min<sup>-1</sup>. Les spectres, collectés toutes les 10 min, ne sont pas tous présentés. Les spectres d'absorption en bleu et rouge correspondent aux spectres avant exposition et au bout de 10 h d'exposition.

\*\*La vitesse de formation de la DDL est extraite de la pente à l'origine ; elle est proportionnelle à la concentration du formaldéhyde.

La vitesse de formation de la DDL obéit à une loi de croissance exponentielle à plateau exprimée selon :

$$[DDL]_t = [Fluoral-P]_0(1 - \exp(-k[CH_2O]t))$$

où  $[Fluoral-P]_0$  est la concentration initiale de Fluoral-P dans le film nanoporeux,  $k$ , la constante de vitesse de réaction du Fluoral-P avec le formaldéhyde, et  $[DDL]_t$ , la concentration du dérivé de lutidine formé à l'instant  $t$ .

La pente de la courbe (exprimée en min<sup>-1</sup>) à  $t = 0$  est égale à  $[Fluoral-P]_0k[CH_2O]$  et est proportionnelle à la concentration du formaldéhyde.

En faisant varier la teneur du formaldéhyde dans le mélange gazeux et en collectant les valeurs de vitesse de formation de la DDL au cours des quinze premières minutes, on obtient une courbe de calibration pour le capteur de formaldéhyde. Celle-ci s'étend de 0,4 à 250 ppb pour les capteurs sous forme de films minces.

## Transfert technologique vers la start-up Ethera

Au cours des années 2007 et 2008, les résultats obtenus par le Laboratoire Francis Perrin sur les capteurs de formaldéhyde et d'autres polluants ont intéressé plusieurs industriels du domaine de la mesure environnementale. Cependant, l'idée de devoir créer une unité de synthèse des matériaux innovants *via* le procédé sol-gel, impliquant un savoir-faire trop éloigné du cœur de leurs compétences (électronique, optique), ne correspondait pas à la politique de ces sociétés, qui n'ont pas donné suite après divers contacts. C'est en juillet 2009 qu'Yves Bigay, directeur de la valorisation à la division des Sciences de la matière du Commissariat à l'Énergie Atomique, a montré son intérêt pour ces capteurs innovants. Ayant aidé depuis 2005 le laboratoire à déposer ses brevets et ayant suivi la progression de l'équipe durant quatre années, il a été séduit par la versatilité et le potentiel des matériaux sol-gel, ainsi que par le potentiel de l'équipe « Capteurs ». Avec l'accord de cette dernière, il décide de monter une start-up avec des co-fondateurs aux profils complémentaires alliant les compétences scientifiques, de marketing et de management de société. La start-up Ethera, créée en mars 2010 avec l'aide du CEA et du CNRS, va donc développer et commercialiser des capteurs innovants, spécifiques, sensibles et peu coûteux, pour la détection, l'identification et la mesure de composés gazeux ou volatils.

Le premier capteur élaboré par Ethera est le capteur de formaldéhyde, dont les propriétés ont été améliorées pour répondre à trois besoins :

- une durée d'utilisation plus longue permettant une exposition et une mesure en continu de la concentration de formaldéhyde dans l'atmosphère ;
- la possibilité d'utiliser le capteur en mode d'exposition passif ou actif ;
- l'élargissement du domaine d'application entre 1 ppb et 2 ppm.

Il ne s'agit plus de films minces nanoporeux, mais de blocs monolithiques nanoporeux dopés de Fluoral-P (figure 6) et les appareils de mesure ont été simplifiés pour diminuer le coût, tout en conservant une réponse rapide et une grande sensibilité et sélectivité (tableau III).



Figure 6 - Kit de diagnostic du formaldéhyde Profil'air® commercialisé par la société Ethera.



Tableau III - Spécifications des systèmes de détection en modes passif et actif.

\*Échantillonnage actif sur cartouche imprégnée de 2,4-dinitrophénylhydrazine, avec analyse par HPLC ; \*\*en fonction de la teneur mesurée.

	Profil'air® <i>static</i> Réf. PA-KSF421	Profil'air® <i>dynamic</i> Réf. PA-KDF421
<b>Gaz mesuré</b>	Formaldéhyde (HCHO)	
<b>Gamme de mesure</b>	0-2 000 ppb (0-1,24 mg/m <sup>3</sup> ), en fonction du type de badge d'exposition	
<b>Résolution</b>	0,1 ppb	
<b>Sensibilité</b>	< 1 ppb, en fonction du temps d'exposition	
<b>Méthode d'échantillonnage</b>	Passive	Active (passive : voir Profil'air® <i>static</i> )
<b>Durée d'échantillonnage</b>	8 h à 7 jours environ, en fonction des conditions et de la précision souhaitée	1 min à 8 h environ, en fonction des conditions et de la précision souhaitée
<b>Méthode de détection</b>	Lecture optique avec matériau nanoporeux	
<b>Comparaison avec méthode de référence DNPH*</b>	Écart < 30 %	Écart < 10 %
<b>Conditions d'utilisation</b>	Température entre 15 et 40 °C** Taux d'humidité entre 20 et 80 % (HR)	
<b>Conditions de conservation</b>	Entre 2 et 8 °C	
<b>Dimensions (H x L x P) approximatives</b>	Module de lecture optique : 120 x 100 x 40 mm Diffuseur : 26 x 26 x 80 mm Badge d'exposition : 77 x 12 x 4 mm	Module d'exposition : 135 x 70 x 65 mm Module de pompage : 135 x 70 x 40 mm
<b>Poids total</b>	2 kg	3 kg
<b>Alimentation</b>	Lecteur : USB/AC	Lecteur : USB/AC Pompe : AC
<b>Accessoires inclus</b>	module de lecture logiciel de gestion scanner code-barres USB badge étalon mallette de transport	module de lecture module d'exposition dynamique module de pompage logiciel de gestion scanner code-barres USB badge étalon mallette de transport
<b>Options</b>		module de pompage spécifique pour la mesure des VLEP (valeurs limites d'exposition professionnelle)
<b>Configuration requise</b>	PC avec Windows XP ou supérieur, avec deux ports USB disponibles	
<b>Garantie</b>	1 an pièces et main d'œuvre	

L'étalonnage du capteur Profil'air® a été réalisé à l'aide de la méthode de référence DNPH. La *figure 7* donne un exemple de corrélation entre la réponse du capteur chimique et les teneurs en formaldéhyde déterminées avec la méthode de référence sur la gamme de 0 à 700 ppb.

Par ailleurs, des analyses utilisant les capteurs d'Ethera ont été comparées aux détecteurs Supelco, utilisant la méthode agréée des cartouches contenant du DNPH (*tableau IV*) ; les écarts observés entre les deux méthodes

sont inférieurs à 10 %. Ces valeurs sont reportées en vert dans la *figure 7*.

La gamme étendue d'utilisation des appareils d'Ethera permet non seulement la mesure de la qualité de l'air (1 à 100 ppb), mais également des émissions des matériaux (100 ppb à quelques ppm) et de l'exposition des travailleurs (50 ppb à 2 ppm).

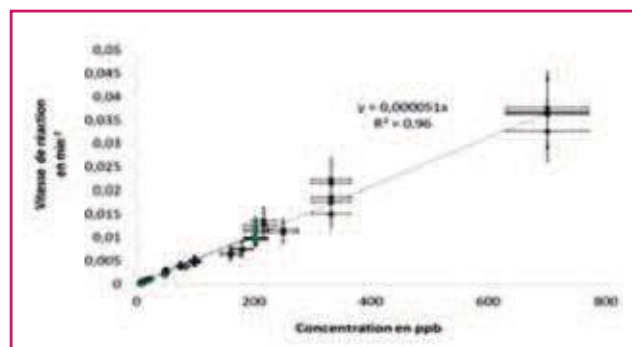


Figure 7 - Courbe de calibration du capteur de formaldéhyde d'Ethera (Profil'air® dynamique).  
Vitesse du flux gazeux : 200 mL.min<sup>-1</sup>.

Tableau IV - Comparaison des réponses des capteurs Ethera et des cartouches Supelco.

Les teneurs de mélanges gazeux de formaldéhyde ont été mesurées avec les cartouches Supelco, qui servent de référence.

Teneur HCHO (ppb)		Écart
Cartouche Supelco	Badge Ethera	
7	7,4	6 %
10	9,7	3 %
18	17,9	1 %
25	26,5	6 %
48	44,8	7 %
83	75,9	9 %
203	211,5	4 %

## Conclusion et perspectives

Depuis sa création, Ethera a connu une évolution très rapide, avec un parcours jalonné de récompenses. Dès avril 2010, la société devient le coordinateur du projet COVADIS, subventionné par le Fonds unique interministériel (FUI) et labellisé par les pôles de compétitivité Lyonbiopôle, Axelera et Advancity. Ce projet, qui regroupe cinq partenaires (Ethera, Laboratoire Francis Perrin, CEA-LETI, Pléiades-Technologie et bioMérieux), vise à développer des kits de diagnostics de pathologie et de mesure de la qualité de l'air. En juin 2010, Ethera est lauréate du concours national de la création d'entreprise innovante du Ministère de la Recherche. Ce premier succès a été suivi par d'autres en 2010, avec le trophée des éco-innovations de la région Rhône-Alpes et le Grand prix de l'innovation de la Ville de Paris. Ces succès sont basés d'une part sur la qualité de la technologie protégée par cinq familles de brevets internationaux, et d'autre part sur les perspectives de marché dans le domaine de la mesure de la qualité de l'air pour les professionnels et pour les particuliers, et celui de la protection des travailleurs. Ces perspectives de marché ont séduit les investisseurs d'Emertec Gestion et de CEA Investissement et permis à la start-up de lever des fonds d'investissement d'un montant de 1,2 M€. Grâce à l'ensemble de ces fonds, Ethera a pu mettre en place d'importants moyens de fabrication et de contrôle de capteurs nanoporeux. Son premier kit de diagnostic du formaldéhyde a été qualifié : le kit Profil'air<sup>®</sup>, et mis sur le marché en septembre 2011 (figure 6). Il est, dans un premier temps, destiné aux professionnels du diagnostic environnemental.

Forts de ce premier succès, le CEA, CNRS et Ethera ont renforcé leurs moyens de R & D en créant sur le plateau de Saclay le laboratoire mixte LIMPID, constitué de dix permanents (trois Laboratoire Francis Perrin et sept Ethera). Ces nouvelles forces permettront à la société d'étendre rapidement sa gamme de produits aux autres principaux polluants de l'air intérieur (autres aldéhydes, composés aromatiques monocycliques, chloramines...), mais également à d'autres usages comme la mesure d'émission des matériaux (formaldéhyde). Des kits de mesure de la qualité de l'air intérieur plus simples seront proposés aux particuliers, et à plus long terme, des kits de diagnostic de pathologie par la mesure de COV marqueurs présents dans notre haleine viendront encore compléter la gamme des produits.

Ethera emploie actuellement treize salariés et prévoit un effectif de plus de quarante salariés d'ici à 2015.

## Références

- [1] Sawerysyn J.-P., Chimie multiphasique du formaldéhyde dans la troposphère, *Air Pur*, 2008, 74, p. 22.
- [2] Environmental Health Criteria N° 89: Formaldehyde, World Health Organisation, *Int. Programme on Chemical Safety (OMS IPCS)*, 1989.
- [3] Wood dust and formaldehyde, Int. Agency for Research on Cancer, *Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, 1995, 62, p. 217-362.
- [4] Jacobson M.Z., Effects of ethanol (E85) versus gasoline vehicles on cancer and mortality in the United States, *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(11), p. 4150.
- [5] Ginnebaugh D.L., Liang J., Jacobson M.Z., Examining the temperature dependence of ethanol (E85) versus gasoline emissions on air pollution with a largely-explicit chemical mechanism, *Atmospheric Environment*, 2010, 44(9), p. 1192.
- [6] Concise International Chemical Assessment, Formaldehyde N° 40, World Health Organisation, *Int. Programme on Chemical Safety (OMS IPCS)*, Genève, 2002.
- [7] Kirchner S. et al., OQAI, Campagne nationale logement : État de la qualité de l'air dans les logements français, *Rapport final, DDD/SB-2006-57*, Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, 2006, p. 8.
- [8] Marchand C., Bulliot B., Le Calvé S., Mirabel P., Aldehydes measurements in indoor environments in Strasbourg (France), *Atmospheric Environment*, 2006, 40, p. 1336.
- [9] Mandin C., Exposition de la population française au bruit de fond de formaldéhyde et risques sanitaires associés, INERIS, *Rapport final INERIS-04-DRC-45956-ERSA*, 2004, p. 53.
- [10] Kirchner S., Riberon J., Cochet C., *European Audit Project to optimize indoor air quality and energy consumption in office buildings*, National Report, France, 1995.
- [11] *Qualité de l'air intérieur : Mesures, analyses et recherches sur l'origine et la toxicité des polluants*, Atmosf'Air Bourgogne, 2003.
- [12] Pichard A., Bission M., Didench R., Heuze G., Lacroix G., Lefèvre J.P., Magaud H., Malleret L., Oberon D., *Formaldéhyde : Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, INERIS-DRC-01-25590-01DR023, 2005.
- [13] Kulle T.J., Acute odor and irritation response in health nonsmokers with formaldehyde exposure, *Inhalation Toxicology*, 1993, 5, p. 323.
- [14] Burge P.S., Harries M.G., Lam W.K., O'Brien I.M., Patchett P.A., Occupational asthma due to formaldehyde, *Thorax*, 1985, 40(4), p. 255.
- [15] Krakowiak A., Gorski P., Pazdrak K., Ruta U., Airway response to formaldehyde inhalation in asthmatic subjects with suspected respiratory formaldehyde sensitization, *American Journal of Industrial Medicine*, 1998, 33(3), p. 274.
- [16] Burkhardt K.K., Kulig K.W., McMartin K.E., Formaldehyde levels following a formalin ingestion, *Vet. Hum. Toxicol.*, 1990, 32(2), p. 135.
- [17] Blair A., Stewart P., O'Berg M., Gaffey W., Walrath J., Ward J., Bales R., Kaplan S., Cubit D., Mortality among industrial workers exposed to formaldehyde, *J. Natl. Cancer Inst.*, 1986, 76(6), p. 1071.
- [18] Partanen T., Formaldehyde exposure and respiratory cancer: A meta-analysis of the epidemiologic evidence, *Scand. Journal Work Environment Health*, 1993, 19, p. 8.
- [19] Gaudin N., Groose Y., IARC classifies formaldehyde as carcinogenic to humans, *IARC, Release N° 153*, 2004, p. 1.
- [20] JOCE, *Technical guidance document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances*, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1996.
- [21] Garry V.F., Oatman L., Pleus R., Gray D., Formaldehyde in the home-some environmental disease perspectives, *Minn. Med.*, 1980, 63(2), p. 107.
- [22] AFSEET, *Valeurs guide de la qualité d'air intérieur*, janvier 2007.
- [23] Krzyzanowski M., Quackenboss J.J., Lebowitz M.D., Chronic respiratory effects of indoor formaldehyde exposure, *Environmental Research*, 1990, 52(2), p. 117.
- [24] Taso I., Masao Y., Chizuko O., Nitrogen dioxide interference in the determination of aldehydes by assaying on 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated silica gel, *J. Japan Soc. Atmos. Environ.*, 2001, 36(4), p. 195.
- [25] Arnts R.R., Tejada S.B., 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated silica-gel cartridge method for determination of formaldehyde in air: Identification of an ozone interference, *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23(11), p. 1428.
- [26] Nash T., The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction, *The Biochemical Journal*, 1953, 55(3), p. 416.



T.-H. Tran-Thi



W. Wang



S. Mariano



L. Mugherli



C. Rivron



Y. Bigay



S. Colomb



P. Karpe



E. Chevallier



C. Belon

**Thu-Hoa Tran-Thi** (auteur correspondant) est directrice de recherche et anime l'équipe « Capteurs chimiques » au sein du Laboratoire Francis Perrin, une unité du CEA de Saclay associée au CNRS<sup>1</sup>. Elle est co-fondatrice d'Ethera et y occupe les responsabilités de conseillère scientifique.

**Wanxian Wang** a rejoint l'équipe en 2010 en tant qu'ingénieur de recherche pour le transfert de technologie entre le Laboratoire Francis Perrin<sup>1</sup> et la start-up Ethera. Elle est actuellement « plating process engineer » chez FCI Connectors à Singapour.

**Sandrine Mariano** a travaillé dans l'équipe en tant qu'ingénieur de recherche, permettant le transfert technologique vers la start-up<sup>1</sup>.

**Laurent Mugherli** est docteur-ingénieur chimiste et **Charles Rivron** est assistant ingénieur au Laboratoire Francis Perrin<sup>1</sup>.

**Yves Bigay** est docteur-ingénieur et co-fondateur d'Ethera où il assure la présidence et la direction générale<sup>2</sup>.

**Sylvain Colomb** est ingénieur et co-fondateur d'Ethera où il est directeur marketing<sup>2</sup>.

**Philippe Karpe** est directeur technique d'Ethera<sup>3</sup>.

**Emmanuel Chevallier** est docteur et met ses compétences au service du laboratoire de R & D d'Ethera<sup>3</sup>.

**Cindy Belon** est ingénieur R & D chez Ethera<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> CEA-Saclay, DSM/DRECAM/SPAM/Laboratoire Francis Perrin, URA CEA-CNRS 2453, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.  
Courriel : thu-hoa.tran-thi@cea.fr

<sup>2</sup> Ethera (siège), 7 Parvis Louis Néel, F-38040 Grenoble Cedex 9.

<sup>3</sup> Ethera R & D, CEA-Saclay, Bât. 451 pièce 09, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.  
[www.etheralabs.com](http://www.etheralabs.com)

## ADS DE CHIMIE

### THÈME : LES SOLVANTS VERTS

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

### DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Solvants verts », p 1 à 7, Techniques de l'ingénieur, 10 août 2016.

Article n°2 : « Les solvants biosourcés, Opportunités et limitations », p 91 à 94, l'Actualité Chimique n°427-428, mars-avril 2018.

### ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

### TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « les solvants verts » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

## Les solvants biosourcés

### Opportunités et limitations

**Résumé** Les solvants occupent une place importante dans notre société et sont utilisés dans de nombreux domaines, notamment en chimie ou pour la formulation de produits d'hygiène et d'entretien, de peintures, d'actifs phytosanitaires, etc. Dans le cadre d'un développement plus durable de notre société, la synthèse de solvants biosourcés, principalement à partir de ressources non alimentaires, et leur utilisation en formulation améliorée font aujourd'hui l'objet de nombreux travaux. Cet article donne une vision critique des potentialités offertes par l'utilisation de ces solvants biosourcés en chimie, en abordant également les contraintes et les limitations associées.

**Mots-clés** Chimie durable, solvants biosourcés, industrie du futur, innovation, formulation, développement.

**Abstract** Bio-based solvents: opportunities and limitations

Solvents occupy an important place in our society and are used in many fields of our daily life, particularly in chemistry or for the formulation of personal care ingredients, detergents, crop protection agents, paints, etc. With the progressive transition of our society to a more sustainable development, the production of bio-based solvents, particularly from non-edible raw materials, and their utilization to obtain improved formulations, is the topic of numerous investigations. This article provides a critical view on the potentialities offered by these bio-based solvents in the field of chemistry and also covers the associated constraints and limitations.

**Keywords** Sustainable chemistry, bio-based solvents, industry of the future, innovation, formulation, development.

Les solvants occupent une place stratégique dans notre société [1]. Dans le domaine des procédés chimiques, ils permettent par exemple de faciliter le contact entre les réactifs, de modifier les performances d'une transformation chimique en stabilisant ou déstabilisant son état de transition, d'augmenter les transferts de matière, de mieux maîtriser les transferts de chaleur, de faciliter la purification des produits de réaction, etc. Les solvants se retrouvent aussi en tant que composant important dans la formulation des peintures, des colles, des vernis, des produits d'hygiène et d'entretien, des phytosanitaires, des parfums, des cosmétiques... Le marché annuel des solvants représente environ vingt millions de tonnes et génère un chiffre d'affaires de plus de dix milliards d'euros. Le quart de la production mondiale est réalisée en Europe [2].

La transition de notre société vers un mode de développement plus durable révolutionne le secteur industriel des solvants qui est aujourd'hui en pleine mutation. Si l'impact environnemental des solvants utilisés en chimie est généralement limité grâce à la mise en place de procédés de recyclage (l'exposition des travailleurs aux solvants restant toutefois toujours un problème dans certains cas), cela devient plus critique lorsqu'ils sont, *in fine*, destinés à être dispersés dans la nature (peinture, colle, cosmétique, détergence, parfumerie...). La mise en place de la législation REACH en Europe [3], ainsi que des évolutions dans la réglementation, ont permis, permettent et permettront une évolution du marché des solvants en privilégiant des produits plus vertueux. Les exemples les plus illustratifs en sont certainement le remplacement des solvants chlorés, de la *N*-méthyl-2-pyrrolidinone et du diméthylformamide par des solvants plus respectueux de l'environnement et de la santé. L'hexane, utilisé à grand échelle pour l'extraction des huiles végétales, soulève également de nombreux débats. L'évolution va aussi vers l'introduction de formulations plus concentrées, c'est-à-dire avec moins de solvants, ou de formulations plus complexes permettant d'utiliser l'eau comme solvant.

### Du solvant biosourcé au solvant durable

Limiter l'impact des solvants sur l'environnement et la santé est devenu une priorité pour notre société. Substituer un solvant utilisé industriellement depuis des années par un « solvant durable » n'est pas chose aisée, chaque solvant ayant ses propres propriétés de solvation, mais aussi ses propres caractéristiques physico-chimiques comme le point d'ébullition, le point éclair, etc. Parmi les solutions explorées, la production de solvants biosourcés est devenue un axe de recherche prioritaire et soutenu financièrement depuis de nombreuses années à l'échelle nationale, européenne et internationale. Les solvants biosourcés ont aussi fait l'objet de travaux en vue de l'élaboration d'une norme européenne (CEN/TS 16766:2015). Ils peuvent être produits plus ou moins directement à partir de ressources agricoles (huiles, sucres) ou de déchets de l'agriculture ou de l'industrie forestière, de manière à ne pas rentrer en compétition avec les productions alimentaires de biomasse. Le prix marché de ces solvants (généralement aux alentours de 1-3 €/kg) est bien entendu un critère important et doit être impérativement en phase avec les propriétés visées pour offrir un meilleur ratio coût/performance. Pour un bénéfice durable, deux principaux critères doivent être respectés pour pénétrer le marché, voire en créer de nouveaux [4] :

- Le solvant biosourcé doit impérativement faire progresser l'application visée, c'est-à-dire apporter un bénéfice systémique et indéniable. Il doit apporter une innovation scientifique et/ou une solution technique pour répondre à un réel besoin. C'est une condition importante qui doit lui permettre de se différencier des solvants d'origine fossile.

- Un solvant biosourcé n'est pas une assurance d'avoir un solvant durable. Il est donc nécessaire d'évaluer le cycle de vie du solvant considéré en le comparant à la solution fossile actuelle pour en mesurer le bénéfice. L'ensemble de la chaîne de valeur doit être prise en compte : filières d'approvisionnement



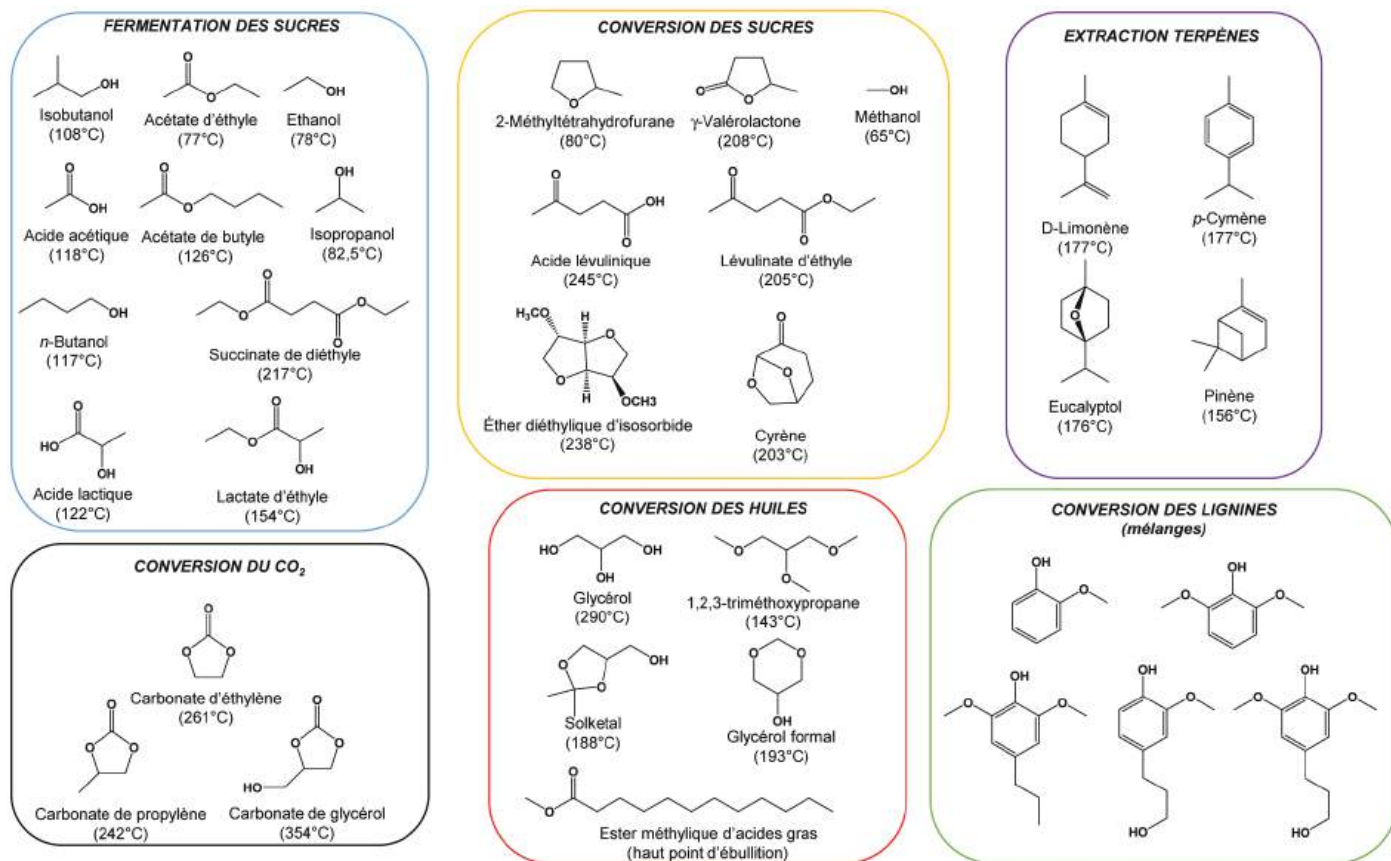


Figure 1 - Les principaux solvants biosourcés étudiés et leurs points d'ébullition.

des matières premières, processus de transformation ou d'extraction, recyclage en fin de vie, stockage, toxicité, biodégradabilité, stabilité chimique, etc.

Actuellement, un grand nombre de publications et de brevets traite des solvants biosourcés. Les principaux solvants qui y sont décrits sont donnés dans la figure 1 [2] ; ils peuvent être classés en six grandes catégories selon leur origine et leurs procédés de synthèse/d'extraction :

- **Catégorie 1** : les solvants issus de la fermentation des sucres. Cette approche permet d'obtenir des acides carboxyliques ou des alcools qui peuvent ensuite être estérifiés pour conduire à une large famille de solvants. À titre d'exemples, on peut citer l'éthanol, le butanol, le lactate d'éthyle, le succinate de diméthyle, l'acétate d'éthyle, qui sont actuellement produits à l'échelle industrielle.

- **Catégorie 2** : les solvants issus de la conversion catalytique ou thermochimique des sucres, parmi lesquels on retrouve le furfural, les esters d'acide lévulinique, la  $\gamma$ -valérolactone, le méthyl- et le diméthyltetrahydrofurane (MeTHF), le pentanediol, le diméthyl isosorbide (DMI), le lévoglucosénone (cyrène), etc. Certains d'entre eux sont déjà disponibles industriellement comme le MeTHF ou le DMI.

- **Catégorie 3** : les solvants issus de la conversion catalytique de la lignine. Ces procédés, aujourd'hui exploratoires, consistent à réaliser une hydrogénolyse catalytique de la lignine en milieu alcoolique conduisant à la formation d'alkylphénol. Dans ce cas, il ne s'agit pas de solvants purs mais de mélanges. À notre connaissance, ces solvants ne sont pas encore disponibles à l'échelle industrielle.

- **Catégorie 4** : le couplage du  $\text{CO}_2$  avec des alcools ou des oléfines qui conduit à une large gamme de carbonates cycliques, parmi lesquels on peut citer le méthyl- et le diéthylcarbonate ou bien encore le carbonate de glycérol régulièrement

mentionné dans la littérature. Bien que ces solvants soient aujourd'hui disponibles à grande échelle, leur synthèse industrielle ne se fait pas au départ du  $\text{CO}_2$  en raison des faibles rendements de réaction (thermodynamique très défavorable).

- **Catégorie 5** : les terpènes qui sont essentiellement extraits de la biomasse, comme par exemple le limonène (aussi appelé dipentène) ou le pinène (essence de térébenthine).

- **Catégorie 6** : les solvants dérivés de la chimie des huiles végétales, tels que le glycérol et ses dérivés (esters, éthers, acétals comme la gamme Augeo<sup>TM</sup> de Solvay), les esters gras comme les EMHV (esters méthyliques d'huile végétale), etc. Ils sont déjà utilisés au niveau industriel dans les peintures, les détergents, etc.

### Les freins au développement

Bien que le nombre d'articles et de brevets concernant la synthèse de solvants biosourcés augmente de manière exponentielle depuis une vingtaine d'années, l'émergence de solvants biosourcés sur le marché reste difficile, et ce pour au moins deux raisons principales.

Tout d'abord, depuis plusieurs décennies, la chimie a développé des technologies très performantes pour synthétiser une multitude de solvants à partir de ressources fossiles. La transposition directe de ces technologies à la biomasse n'est pas aisée et, dans de nombreux cas, il est difficile d'atteindre les spécifications industrielles en termes de sélectivité, rendement, productivité, etc [5]. La synthèse de solvants biosourcés à partir de sucres est un exemple typique, quelle que soit la voie privilégiée, chimique, fermentaire ou thermochimique. Dans la plupart des cas, des sélectivités et des rendements de l'ordre de 70-100 % sont obtenus, ce qui est en soit un bon résultat. Malheureusement, afin d'atteindre ces spécifications,

les réactions sont réalisées en milieux très dilués (concentration en sucre typiquement inférieure à 1-5 % en poids). Souvent associées à une désactivation des (bio)catalyseurs, il en résulte dans la plupart des cas une productivité trop faible pour un déploiement compétitif au niveau industriel. C'est d'ailleurs l'une des raisons expliquant pourquoi les coûts de production des molécules biosourcées, dont les solvants, sont généralement supérieurs à ceux des molécules d'origine fossile.

La deuxième raison provient indirectement de la législation européenne REACH qui impose l'enregistrement de toute substance produite ou importée à plus d'une tonne par an auprès de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA). Quelques 14 000 produits ont ainsi été enregistrés depuis 2006, et en 2018, pour la dernière échéance de REACH, ce sont plus de 25 000 substances, incluant les solvants, qui seront enregistrées. Si cette législation permet de mettre sur le marché des solvants toujours plus respectueux de l'environnement et de la santé, les coûts d'enregistrement sont souvent très élevés et les délais d'autorisation de mise sur le marché sont longs. Pour cette raison, de nombreuses stratégies visent à produire des solvants déjà existants sur le marché dans une logique de substitution des ressources fossiles par des ressources renouvelables, plutôt que de réellement concevoir de nouveaux solvants. La probabilité de succès est faible car les prix ciblés sont bas. Cela permettra certes d'abaisser l'empreinte CO<sub>2</sub> des solvants disponibles sur le marché mais cette stratégie n'a que peu d'effet sur l'impact du solvant, qui restera le même au final.

La mise sur le marché de solvants biosourcés se heurte donc à la fois à des problèmes scientifiques ou technologiques, mais également à des enjeux financiers importants.

### Focus sur les eutectiques

En 2004, une nouvelle catégorie de solvants biosourcés a été proposée et mérite un focus plus particulier dans cet article : il s'agit des solvants eutectiques profonds (« deep eutectic solvent », DES) [6]. Ils sont obtenus en mélangeant mécaniquement deux composés, généralement d'origine renouvelable, qui ont la particularité de s'associer, souvent par liaison hydrogène ou par interaction de type van der Waals, pour former un eutectique. Cet eutectique est liquide à des températures proches de l'ambiante. Le cas le plus illustratif est très certainement celui du mélange entre le chlorure de choline ( $T_{\text{fusion}} = 302\text{ °C}$ ) et l'urée ( $T_{\text{fusion}} = 133\text{ °C}$ ) (figure 2). Lorsque ces deux composés sont mélangés dans un ratio chlorure de choline/urée de 1/2, il se forme un eutectique dont le point de fusion est de 12 °C.

Il existe aujourd'hui une multitude de combinaisons possibles pour l'obtention de DES. Pour des raisons « écologiques », le choix se porte très souvent sur l'utilisation de sucres ou glycérol, qui, en mélange avec des acides carboxyliques naturels (acide malique, succinique, tartrique, etc.), forment une large librairie d'eutectiques ayant des propriétés physico-chimiques différentes. Bien que très récemment décrits, ces DES sont l'objet de nombreuses études dans le domaine de la synthèse de matériaux, mais également en électrochimie, dans le domaine de la catalyse ou de la synthèse organique [6]. L'avantage de ces systèmes provient de leur synthèse qui consiste à simplement mélanger deux composés dans les bonnes proportions afin d'obtenir un liquide. Ces milieux sont généralement visqueux, mais leur viscosité décroît très rapidement en présence de faibles quantités d'eau. La communauté scientifique

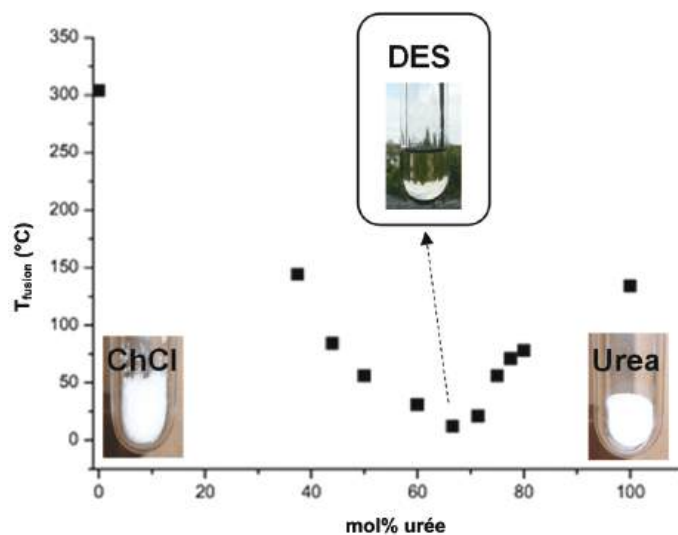


Figure 2 - Exemple d'un solvant eutectique profond (DES) à base de chlorure de choline et d'urée.

à aujourd'hui très peu de recul sur le potentiel offert par ces nouveaux solvants et l'utilisation des DES en chimie reste un nouveau champ de recherche à explorer.

### Patience et longueur de temps...

Remplacer un solvant actuel par un solvant biosourcé n'est possible que si ce dernier présente les propriétés physico-chimiques requises pour répondre au cahier des charges à un coût acceptable. Parmi les propriétés requises, comme le point éclair, la toxicité, il y a bien sûr en premier lieu la fonction applicative comme la solubilisation du/des soluté(s) par le solvant. L'approche semi-empirique de Hansen mise au point à partir de l'étude de la solubilisation des polymères dans les solvants permet de définir une sphère de solubilité en fonction de trois indices appelés paramètres de Hansen, représentant la capacité du solvant à établir des interactions à partir des forces de dispersion, des interactions entre dipôles et des liaisons hydrogène [7]. Différents logiciels sont accessibles pour avoir accès à ces indices (méthodes basées sur les contributions de groupes). Des approches basées sur la chimie quantique comme COSMO RS (« conductor-like screening method for real solvent ») sont aujourd'hui plus précises [8].

Les solvants sont généralement classés en fonction de leur polarité et polarisabilité ( $\pi^*$ ), de la mesure de leur basicité ou de leur capacité à accepter des liaisons hydrogène ( $\beta$ ), et de leur acidité ou de leur capacité à être donneur de liaisons hydrogène ( $\alpha$ ). Par exemple, les solvants protiques ont un coefficient  $\alpha$  supérieur à 0,5, alors qu'à l'inverse, le coefficient  $\alpha$  est inférieur à 0,5 pour les solvants aprotiques.

La figure 3 illustre la classification des solvants protiques et aprotiques usuels en fonction de leurs paramètres  $\pi^*$  et  $\beta$ , qu'ils soient pétrosourcés ou biosourcés [9]. Il apparaît très clairement des quatre graphes présentés que certaines zones ne sont pas couvertes par les solvants biosourcés, c'est-à-dire qu'il n'existe pas aujourd'hui de solutions pour remplacer certains solvants indésirables. Par exemple, dans le cas des solvants aprotiques, il manque encore des candidats pour remplacer les amines, l'hexaméthylphosphoramide, les solvants halogénés et certains solvants aromatiques. Il en est de même pour les solvants protiques pour lesquels des solvants alternatifs ne sont pas disponibles, par exemple pour remplacer des solvants tels que l'acide trifluoroacétique, les alcools halogénés et certains dérivés phénoliques.



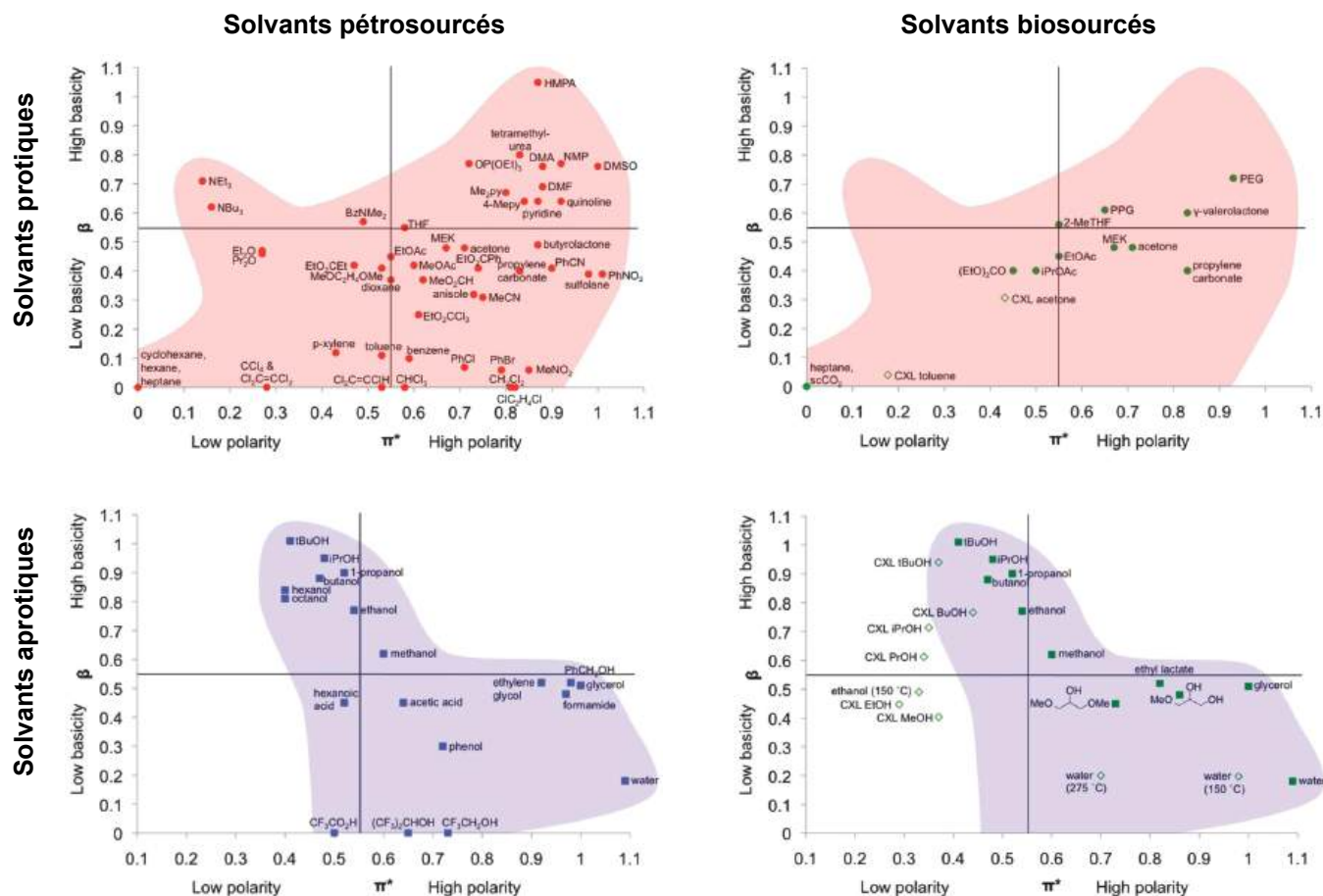


Figure 3 - Comparaison des propriétés physico-chimiques entre des solvants protiques et aprotiques, d'origine fossile ou biosourcée. Adapté de [9a] avec l'aimable autorisation de la Royal Chemical Society.

Notre société doit vite évoluer vers un développement plus durable. Malheureusement, la science n'est pas encore assez mature pour assurer rapidement cette transition. Des innovations scientifiques dans le domaine des solvants sont en cours et d'autres sont attendues, mais comme pour le développement de la pétrochimie, cela prendra du temps. Sur le court terme, il est clair que la mise sur le marché de solvants biosourcés aura un coût financier important. La question à se poser n'est plus le coût de cette transition à court terme mais plutôt qui va payer : le consommateur, les industriels, les gouvernements ? La réponse ne sera pas la même en fonction des marchés. L'apparition de normes sur le contenu biosourcé et sur la naturalité des produits va accroître la sensibilité des pouvoirs publics et des consommateurs et pourrait être un catalyseur pour l'évolution du portefeuille des solvants vers plus de solvants biosourcés à empreinte environnementale bénéfique. Il est urgent de mettre en contact les mondes de la finance, de l'industrie, de la recherche, de la formation et les politiques pour accélérer la mise sur le marché de solvants biosourcés vertueux et compétitifs. Plus généralement, le modèle de notre économie, basé sur des profits à court terme et sur une limitation de la prise de risques, n'est pas bien adapté à ces changements qui nécessiteront des investissements sur le long terme. La mise en place de normes et de réglementations est un levier pour faire évoluer les marchés. Le bénéfice global doit être tangible et sans équivoque pour être durablement accepté.

[1] *Industrial Solvents, Selection, Formulation and Application*, P. Garbelotto (ed.), 2009, Ed. Blucher; Alfonsi K. et al., Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organisation, *Green Chem.*, 2015, 17, p. 1779.

[2] *Bio-Based Solvents*, F. Jérôme, R. Luque (eds), John Wiley & Sons, 2017.

[3] [http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_en.htm)

[4] Marion P., Bernela B., Piccirilli A., Estrine B., Patouillard N., Guillot J., Jérôme F., Sustainable chemistry: how to produce better and more from less?, *Green Chem.*, 2017, 19, p. 4973.

[5] Lange J.-P., Renewable feedstocks: the problem of catalyst deactivation and its mitigation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, p. 13186; Lange J.-P., Catalysis for biorefineries: performances criteria for industrial operation, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, p. 4759.

[6] Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jérôme F., Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, p. 7108.

[7] Hansen M., The three dimensional solubility parameter, *J. Paint. Technol.*, 1967, 39, p. 104.

[8] Moity L., Benazzouz A., Molinier V., Nardello-Rataj V., Elmekdem M.K., de Caro P., Thiébaud-Roux S., Gerbaud V., Marion P., Aubry J.-M., Glycerol acetals and ketals as bio-based solvents: positioning in Hansen and COSMO-RS spaces, volatility and stability towards hydrolysis and autoxidation, *Green Chem.*, 2015, 17, p. 1779; Durand M., Molinier V., Kunz W., Aubry J.-M., Classification of organic solvents revisited by using the COSMO-RS approach, *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, p. 5155.

[9] a) Jessop P.G., Searching for green solvents, *Green Chem.*, 2011, 13, p. 1391; b) Jessop P.G., Jessop D.A., Fu D., Phan L., Solvatochromic parameters for solvents of interest in green chemistry, *Green Chem.*, 2012, 14, p. 1245; c) Benazzouz A., Moity L., Pierlot C., Sergent M., Molinier V., Aubry J.-M., Selection of a greener set of solvents evenly spread in the Hansen space by space-filling design, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, p. 16585.

**Philippe MARION\***,

Fellow scientist, Solvay Research & Innovation, Saint-Fons.

**François JÉRÔME\*\***,

directeur de recherche en chimie au CNRS, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers.

\* philippe.marion@solvay.com

\*\* francois.jerome@univ-poitiers.fr

# Solvants verts

par **Bruno ANDRIOLETTI**

Professeur des Universités  
Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS – UMR CNRS 5246)  
Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

1. <b>La problématique « solvants »</b> .....	CHV 4 000 - 2
2. <b>Solvants pour une chimie plus respectueuse de l'environnement</b> .....	— 3
2.1 L'eau : un solvant idéal ? .....	— 3
2.2 Les fluides supercritiques .....	— 4
2.3 Les liquides ioniques .....	— 4
2.4 Les <i>Deep Eutectic Solvents</i> (DES) .....	— 4
2.5 Les solvants perfluorés .....	— 4
2.6 Les solvants « commutables » ( <i>switchable solvents</i> ) .....	— 5
2.7 Les solvants biosourcés .....	— 5
2.8 Les solvants de « seconde vie » .....	— 6
3. <b>Conclusion</b> .....	— 6
4. <b>Glossaire</b> .....	— 7
<b>Pour en savoir plus</b> .....	Doc. CHV 4 000

L'omniprésence des solvants (organiques et aqueux) en chimie de spécialité génère une quantité de déchets considérable et requiert le développement de procédés d'extraction souvent coûteux et chronophages. De plus, la mise en place d'une réglementation de plus en plus contraignante conduit le monde industriel et académique à repenser la « problématique solvant ». Ainsi cette conjoncture offre à l'homme du métier une possibilité d'ouverture et d'évolution vers une chimie plus durable et plus respectueuse de l'environnement via la recherche de procédés ou de solvants alternatifs.

Si des approches sans solvants sont aujourd'hui réétudiées, la plupart du temps la substitution des solvants s'impose. À ces fins, des outils d'aide à la décision (méthode de Hansen-HSP, approches *in silico* type COSMO-RS) ont été développés, mais l'expertise de l'expérimentateur reste un passage obligé.

De très nombreuses alternatives sont aujourd'hui présentes sur le marché ou en cours de développement. Cependant, compte tenu du coût lié au changement d'un procédé, le choix de « LA » solution de remplacement s'avère souvent crucial et difficile. Néanmoins, cette notion de coût doit être analysée avec discernement, et notamment comparée aux coûts réels (et futurs) liés au retraitement et/ou à la destruction des solvants dans les procédés actuels.

Afin d'aider l'utilisateur dans ses choix, nous dressons ici un panorama des principales solutions de remplacement et discutons de la pertinence de chacune d'entre elles en termes environnementaux mais également économiques. Les avantages/inconvénients de chacune de ces approches seront discutés.

# 1. La problématique « solvants »

De nombreuses études s'accordent sur le fait que malgré des contraintes environnementales croissantes, le marché des solvants est en progression constante et devrait atteindre 31,63 milliards de dollars à l'horizon 2020, avec un taux de croissance de 3,3 % par an de 2014 à 2020 [1]. Ces chiffres correspondent à un volume de solvants qui atteindra 22,9 Mt en 2020 (contre 18,3 Mt en 2013). Ce marché est notamment porté par la forte demande de l'industrie des peintures et du revêtement, notamment dans les pays émergents.

Pourtant, l'utilisation massive de solvants contribue massivement au mauvais impact environnemental de la chimie de spécialité et de la chimie fine (tableau 1).

Afin de modérer cet impact, de nombreuses approches sont envisageables. À titre d'exemple, le développement de procédés en milieu concentré, voire sans solvant, est particulièrement séduisant. Ainsi, des stratégies de synthèse en phase gaz, en masse (état fondu) voire même à l'état solide (mécanochimie) sont aujourd'hui revisités.

Lorsque l'utilisation de solvants s'avère indispensable pour des raisons de processabilité (viscosité, agitation, extraction...) ou de sécurité (pour contrôler l'exothermie d'une réaction par exemple), il convient alors de travailler en milieu relativement concentré, mais également d'utiliser le solvant le plus éco-compatible.

Au cours des vingt dernières années, un nombre considérable d'études a été consacré au développement de « solvants verts ». Cette terminologie très générale a parfois été utilisée abusivement et a parfois même été galvaudée. Qu'est-on en droit d'attendre derrière le terme « solvant vert » ? Capello et al. furent parmi les premiers à définir le concept de solvant vert [2]. En effet, en 2007, ils rappellent qu'à travers le concept de solvant vert, l'utilisateur a

pour objectif de diminuer l'impact environnemental imputable à l'utilisation de solvants lors d'une transformation chimique. Sur cette base, de très nombreuses approches sont envisageables et seront discutées dans la suite de cet article [3].

Si la nécessité de remplacer les solvants présentant un profil « Hygiène, Sécurité, Environnement, HSE » défavorable est relativement récente, la prise de conscience est plus ancienne comme en atteste une longue série de réglementations qui ont été promulguées au cours des vingt-cinq dernières années. Ainsi, dès 1990, les États-Unis adoptaient un amendement au « Clear Air Act » qui limitait la teneur des polluants dans l'atmosphère sur l'ensemble du territoire américain. Neuf ans plus tard, l'Union européenne promulguait la directive européenne COV (1999/13/CE) suivie dès 2001 de la National Emission Ceiling (NEC) qui définit des plafonds d'émissions pour les  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  et composés organiques volatils (COV). Enfin, la réglementation la plus exigeante est sans aucun doute la réglementation REACH adoptée en juin 2007 qui requiert la justification de l'innocuité des produits commercialisés.

Le caractère contraignant de la réglementation REACH, ainsi qu'une prise de conscience dans un environnement de chimie « éco-responsable » et une demande sociétale croissante sont sans aucun doute les déclencheurs de très nombreuses approches de substitution récentes. Remarquablement, des rapprochements par branche ont permis la publication de « guides de solvants » destinés à aider à la substitution. À titre d'exemple, l'industrie pharmaceutique s'est structurée autour de cette thématique et l'idée de « guides de sélection des solvants » est apparue dès 2008 puis a été reprise par la suite par Pfizer, et Sanofi entre autres [4][5].

Malgré ces efforts, le remplacement des solvants les plus toxiques s'avère souvent extrêmement complexe. Un exemple représentatif concerne la famille des solvants polaires aprotiques utilisés à grande échelle dans de très nombreuses transformations. En effet, une majorité des solvants appartenant à cette famille sont toxiques. Ainsi, l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) est CMR 2B, la N-méthylpyrrolidone (NMP) est CMR 2, le diméthylformamide est un composé CMR 2B, le diméthylacétamide est R1B, quant au diméthylsulfoxyde (DMSO), s'il ne fait pas partie des composés CMR, sa faculté à vectoriser à travers la peau des produits chimiques et sa réactivité chimique limitent parfois son emploi (figure 1).

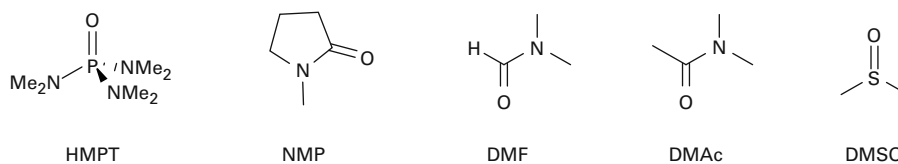
**Composé CMR :** l'acronyme CMR est issu de la réglementation sur la prévention des risques chimiques, et caractérise une substance chimique qui, à moyen ou long terme, peut induire des effets cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction.

Afin d'assister l'utilisateur dans sa démarche, des outils d'aide à la décision pouvant être particulièrement utiles ont été développés et apparaissent très complémentaires à l'approche « essai-erreur » souvent utilisée. Sans vouloir être exhaustif dans un domaine qui a déjà été largement documenté par ailleurs [CHV 4020], nous citerons en particulier la méthode HSP (Hansen Solubility Parameters) dite méthode de Hansen qui permet de caractériser une substance à

**Tableau 1 – Facteurs environnementaux moyens dans l'industrie chimique**

Secteur	Tonnage annuel	Facteur E(*)
Raffinerie	$10^6$ - $10^8$	~ 1
Chimie lourde	$10^4$ - $10^6$	< 1-5
Chimie fine	$10^2$ - $10^4$	5-50
Industrie pharmaceutique	$10$ - $10^3$	25-100

(\*)  $E = \sum_i M_{\text{déchet } i} / M_{\text{produit désiré}}$  avec  $M_{\text{déchet } i}$  la masse de déchet  $i$  produit et  $M_{\text{produit désiré}}$  la masse de produit.



**Figure 1 – Structure de solvants polaires aprotiques courants**

l'aide de 3 coordonnées ( $\delta_n$ ,  $\delta_d$ , et  $\delta_p$ ) et ainsi envisager une substitution par une espèce présentant des paramètres proches [6]. Plus complète et plus récente, l'approche COSMO-RS permet de prédire la solubilité d'un substrat dans un solvant en déterminant le potentiel chimique d'une espèce en solution [7].

## 2. Solvants pour une chimie plus respectueuse de l'environnement

### 2.1 L'eau : un solvant idéal ?

Dès 2005, R. A. Sheldon déclarait que « *The best solvent is no solvent* » et que si un solvant était indispensable, l'eau était particulièrement appropriée. Mais est-ce vraiment le cas ?

Les propriétés physico-chimiques de l'eau sont particulièrement attractives et ont déjà été largement exploitées [K1210]. En revanche, l'eau reste relativement peu utilisée comme milieu réactionnel pour la transformation de molécules organiques [8]. La raison principale a trait à la faible solubilité des molécules organiques dans l'eau (à l'exception notable de nombreuses molécules issues de la biomasse). Ainsi, pour la grande majorité des transformations chimiques, des additifs ou des conditions réactionnelles particulières doivent être mise en œuvre pour utiliser l'eau comme solvant.

Une des approches les plus simples à envisager est la réalisation de transformations en milieux biphasiques. Cependant, une telle stratégie se révèle immédiatement moins intéressante d'un point de vue environnemental puisque 1) souvent l'utilisation d'un co-solvant organique s'impose, 2) l'utilisation d'agents de transfert de phase ou de tensioactifs peut être nécessaire. Malgré ces handicaps, des résultats remarquables ont été obtenus, y compris au niveau industriel. À titre d'exemple, nous rappellerons le procédé Rhône Poulenc/Ruhrchemie qui permet l'hydroformylation du propène dans l'eau en utilisant une phosphine hydrosoluble, la TPPTS (tris (3-sulfophényl) phosphine) développée par E. Kuntz avec une très bonne sélectivité branché/linéaire de 94/6 en milieu biphasique [9][10]. Ce résultat remarquable a notamment ouvert la voie à d'autres transformations métallo-catalysées, comme des réactions de carbonylation [11][12] ou d'oxydation [13].

Plus récemment encore, B. Lipshutz a étendu cette approche en réalisant dans l'eau des couplages pallado-catalysés de type Negishi alors que les organozinciques sont réputés extrêmement sensibles à l'eau ! Ce tour de force a été rendu possible par l'utilisation de tensioactifs qui créent des micelles où se concentrent les espèces organiques [14]. Dans ce dernier exemple, la notion de confinement des espèces réactives dans la micelle apparaît comme clé. Cette notion d'effet positif dû au confinement des molécules organiques dans l'eau avait par ailleurs déjà été envisagée, même en l'absence de tensioactifs. En effet, dès 1980, R. Breslow avait observé une forte accélération de réactions de Diels-Alder dans l'eau et avait évoqué un effet « hydrophobe » qui a depuis été confirmé [15].

D'autres types d'additifs ont également été proposés pour réaliser des transformations de produits organiques dans l'eau. Il s'agit des hydrotropes.

Dans un cadre de chimie verte, des hydrotropes biosourcés ont été développés comme les amyl xylosides qui ont notamment été utilisés pour améliorer l'extraction de la pipérine naturelle. Il a, entre autres, été proposé que l'hydrotrope s'adsorbe probablement sur la paroi cellulosique et induit une désorganisation de la membranaire cellulaire favorisant, de fait, l'extraction de la pipérine (figure 2) [16].

L'eau est également un milieu réactionnel particulièrement adapté pour la réalisation de réactions biocatalysées. Dans un contexte de développement durable, la biocatalyse connaît aujourd'hui un regain d'intérêt très marqué puisque la transformation d'une molécule biosourcée dans l'eau par voie biocatalytique dans des conditions douces peut apparaître comme le prototype d'une transformation idéale. Dans ce domaine, des résultats remarquables ont été obtenus récemment. Ainsi, nous pourrions signaler par exemple la synthèse de l'acide succinique par voie fermentaire qui s'avère économiquement aussi compétitive que la synthèse de son analogue pétrosourcé par voie chimique classique (figure 3).

Enfin, les propriétés physico-chimiques de l'eau peuvent également être profondément modifiées en modulant la température et/ou la pression du milieu réactionnel. En effet, la température et la pression critiques de l'eau sont  $T_c = 374\text{ °C}$  et  $P_c = 218\text{ bar}$ , respectivement. Au-delà de ces valeurs, l'eau est donc en phase supercritique avec des propriétés bien différentes de celle de l'eau à température et pression normales [17]. Même en dessous du point critique (conditions subcritiques), les propriétés physico-chimiques de l'eau évoluent d'une manière conséquente. À titre d'exemple, il est estimé qu'à  $300\text{ °C}$ , la constante diélectrique de l'eau n'est plus que de 21 (contre 78 à température ambiante) [18]. Ainsi, à haute pression (et température) le côté polaire de l'eau diminue, et l'eau est ainsi capable de solubiliser des espèces peu polaires. Néanmoins, la nécessité d'utiliser des équipements adaptés à un coût énergétique important limite aujourd'hui l'utilisation de l'eau dans ces conditions exigeantes.

L'autre aspect qui freine encore aujourd'hui l'utilisation de l'eau comme solvant « universel » a trait à la raréfaction de la ressource (notamment en Asie à cause du développement industriel) et à la difficulté de traiter l'eau. En effet, avant d'être rejetée dans la nature, l'eau doit être « saine » et la purification de l'eau est

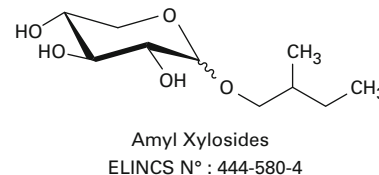


Figure 2 – Structure d'un hydrotrope

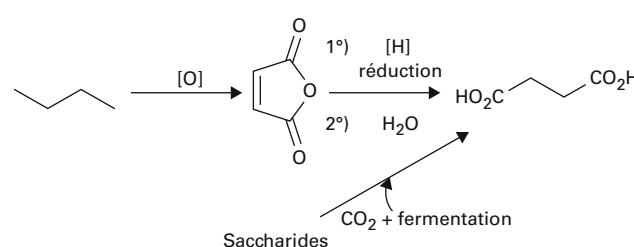


Figure 3 – Accès à l'acide succinique biosourcé vs pétrosourcé

**Composé hydrotrope :** un composé hydrotrope est un composé permettant la solubilisation d'une espèce lipophile dans l'eau. De structures proches de celles des tensioactifs (une tête polaire et une courte queue apolaire), les hydrotropes ne permettent pas en général une auto-agrégation spontanée.



d'autant plus onéreuse qu'elle est contaminée. Par ailleurs, l'incinération de l'eau polluée est difficilement envisageable sauf diluée à de faibles proportions dans des solvants organiques. Ainsi, si l'eau est utilisée comme solvant, il convient de développer en parallèle un système de recyclage qui permet de travailler en circuit fermé.

## 2.2 Les fluides supercritiques

En dehors de l'eau, tous les corps purs présentent une température et une pression critiques. À titre d'exemples, nous pouvons citer le dioxyde de carbone ( $T_c = 31,1\text{ °C}$  ;  $P_c = 73,8\text{ bar}$ ), le tétrafluoroéthane R134a ( $T_c = 101\text{ °C}$  ;  $P_c = 101,6\text{ bar}$ ), l'éthane ( $T_c = 32,2\text{ °C}$  ;  $P_c = 48,8\text{ bar}$ ) l'éthylène ( $T_c = 9,5\text{ °C}$  ;  $P_c = 50,8\text{ bar}$ ), et bien d'autres.

Compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques remarquables, les fluides supercritiques sont particulièrement attrayants et prometteurs. Néanmoins, leur utilisation reste encore limitée de par la nécessité d'avoir accès à un équipement adapté, et en raison du coût énergétique élevé qu'elle requiert. Une exception notable concerne le  $\text{scCO}_2$  [IN5]. Du fait de ses températures et pressions critiques basses et de sa non-dangerosité, l'utilisation de  $\text{scCO}_2$  a connu un développement rapide au cours de ces dernières années. Ainsi, nous pouvons par exemple citer l'utilisation de  $\text{scCO}_2$  comme solvant pour l'extraction de la caféine du café à l'échelle industrielle, pour l'extraction de principes actifs, pour la teinture de tissus (il faut 150 L d'eau pour teindre un t-shirt) et le développement de la séparation en phase supercritique (SFC) [CHV4015][19][J4950].

## 2.3 Les liquides ioniques

Par définition, les liquides ioniques sont des sels présentant un point de fusion inférieur à  $100\text{ °C}$ . Même si la découverte des premiers liquides ioniques remonte à plus d'un siècle [20], l'utilisation de liquides ioniques comme nouveau milieu réactionnel est bien plus récente. En effet, les premières contributions mentionnant l'utilisation de liquides ioniques comme solvants datent des années 1990 [21][22]. Les propriétés souvent mises en avant pour justifier l'utilisation des liquides ioniques comme solvant sont leur faible tension de vapeur, leur faible inflammabilité, leur stabilité thermique, le nombre gigantesque de combinaisons cations/anions et leur propension à dissoudre une très large quantité de substrats. Néanmoins, leur prix, leur toxicité éventuelle et la difficulté à les recycler (notamment lorsqu'une réaction produit des sels) constituent de sérieux handicaps.

Trois procédés industriels importants utilisent les liquides ioniques [AF6712]. Il s'agit du procédé Difasol<sup>TM</sup> [23] qui permet la dimérisation des butènes en octènes avec une bonne conversion (70 %) et une excellente sélectivité. Autre procédé en cours d'exploitation : la synthèse du 2,5-dihydrofurane à partir du monoépoxyde de butadiène qui est réalisé dans un iodure de phosphonium selon un procédé Eastman Chem Co [24]. Enfin, le procédé BASIL développé par BASF permet la synthèse de phosphites à partir de la dichlorophenylphosphine et d'un alcool en utilisant le 1-méthylimidazole comme base/liquide ionique [25].

Après avoir longtemps été présentés comme des solvants verts idéaux (cf. propriétés mentionnées ci-dessus), un regard plus critique vis-à-vis des liquides ioniques a permis de revenir à plus de modération. En effet, s'ils apparaissent sans aucun doute comme une alternative à considérer, deux aspects des liquides ioniques sont sujets à débat. D'une part, peut-on considérer comme vert un « solvant » dont la synthèse requiert un nombre important d'étapes de synthèse et de purification (et donc un mauvais facteur environnemental) ? À titre d'exemple, Zhang *et al.* ont démontré que la synthèse de  $[\text{bmim}]\text{BF}_4$  nécessitait plus de trente

étapes élémentaires tandis qu'une analyse du cycle de vie plaçait ce liquide ionique parmi les pires solvants [26] !

Une autre inquiétude concerne les sous-produits résultant de la synthèse ou de la dégradation des liquides ioniques. En effet, dès 2003, Rogers *et al.* ont montré que des impuretés potentiellement toxiques pouvaient être massivement présentes dans certains liquides ioniques et pouvaient ainsi compromettre leur utilisation dans certains domaines industriels (pharmacie par exemple) [27]. Nous avons par ailleurs démontré qu'à haute température, certains liquides ioniques pouvaient se dégrader et générer des espèces toxiques et/ou problématiques en vue de leur recyclage [28].

Un des autres aspects négatif des liquides ioniques concerne leur toxicité. Longtemps, cet aspect a été négligé. Ce n'est que récemment que des études poussées ont mis en évidence leur toxicité potentielle. À titre d'exemple, une étude de Romero *et al.* en 2008 révèle que ces nouveaux solvants peuvent s'avérer plus toxiques que des solvants conventionnels vis-à-vis des cellules, et que leur persistance dans l'environnement constituait également un point d'inquiétude [29]. D'autres études, essentiellement réalisées sur des imidazoliums ou des pyridiniums ont confirmé ces informations [30].

La prise en compte de ces inconvénients a permis de nouvelles avancées dans l'utilisation de sels comme milieu réactionnel alternatif. Ainsi, des liquides ioniques issus de molécules naturelles ont été proposés. Sans vouloir être exhaustif, nous pouvons par exemple citer les sels de cholinium qui ont été utilisés avec succès pour solubiliser la cellulose microcristalline [31]. Avantagusement, les alcoates de cholinium sont peu onéreux, non toxiques et souvent biodégradables [32].

D'autres sels ont récemment reçu beaucoup d'attention : il s'agit des *Deep Eutectic solvents* (DES).

## 2.4 Les Deep Eutectic Solvents (DES)

Par définition, un DES consiste en un mélange eutectique d'un acide de Lewis ou de Brønsted avec une base [33]. Ainsi, si les propriétés physiques des DES rappellent celles des liquides ioniques, leurs propriétés chimiques diffèrent assez fortement. Comme les liquides ioniques, le cation et l'anion d'un DES peuvent être « naturels » et dériver de métabolites primaires comme les acides aminés, les sucres ou encore la choline. Dans ces cas, nous parlerons de DES naturels, ou NADES. Du fait de leur accès facile, de leur faible coût et d'une toxicité limitée (qui dépend néanmoins fortement de la nature de la paire cation-anion), les NADES ont récemment été proposés comme « solvants du XXI<sup>e</sup> siècle » par certains auteurs [34]. La versatilité des NADES a récemment été éprouvée dans divers domaines de la chimie. Ainsi, il a été montré que les NADES pouvaient avantageusement être utilisés comme milieu réactionnel tant en chimie organique classique qu'en biocatalyse. À titre d'exemple, il a été montré que des acylations de Friedel et Crafts ou des réactions de Perkin pouvaient être conduites de manière efficace dans un NADES [35][36]. De même, il a été montré que des DES pouvaient être utilisés pour réaliser la transestérification biocatalysée (lipase CALB) d'acides organiques avec une efficacité prometteuse pour la synthèse de biodiesel [37].

## 2.5 Les solvants perfluorés

Dans les années 1990, l'utilisation de solvants perfluorés a été plébiscitée notamment après la publication de Horváth et Rábai en 1994 dans le journal *Science* qui démontrait, entre autres, l'intérêt des solvants perfluorés en chimie organométallique et en catalyse en général [38][CHV1530]. Par la suite de nombreuses contributions ont confirmé cette observation [39][40]. En effet, les solvants perfluorés sont inertes, thermiquement stables et sont non mis-



cibles avec l'eau (ils sont peu polaires) et parfois avec les solvants organiques [41]. De fait, leur utilisation permet en général un isolement aisé des produits de réaction par extraction liquide-liquide, et un recyclage du catalyseur [42][43].

Si les solvants perfluorés permettent le développement de procédés relativement verts (isolement des produits), une analyse complète du cycle de vie vient cependant ternir le tableau. En effet, les solvants perfluorés sont généralement préparés à partir de leurs analogues hydrocarbonés par fluoration électrochimique ou chimique ( $\text{CoF}_3$ ). Comme nous avons déjà mentionné qu'une large proportion de solvants organiques ne peuvent être considérés comme « verts », il en est ainsi de même pour les analogues perfluorés. Par ailleurs, l'étape de fluoration étant onéreuse, les solvants perfluorés sont généralement beaucoup plus chers que les solvants non fluorés correspondants.

## 2.6 Les solvants « commutables » (switchable solvents)

Sous l'impulsion du professeur Philip Jessop au Canada, l'utilisation de solvants « commutables » a récemment pris de l'importance [44][45][46]. On pourrait définir un solvant commutable comme étant un solvant dont on peut changer les propriétés par action d'un additif. À titre d'exemple, on peut envisager de transformer un solvant apolaire en solvant polaire ou un solvant hydrophobe en solvant hydrophile. Dans un concept de développement durable, il est généralement souhaitable que cet effet soit réversible afin de favoriser le procédé de traitement. Ainsi, l'utilisation d'un gaz revêt un intérêt particulier puisqu'il peut aisément être déplacé. Dans cet esprit, le  $\text{CO}_2$  est particulièrement intéressant. Peu cher, peu toxique et inerte, il a récemment été utilisé avec succès en combinaison avec l'eau ou un solvant organique pour en changer les propriétés. Les deux exemples de la figure 4 illustrent ces propriétés.

Dans le premier exemple (figure 4a), le bullage de  $\text{CO}_2$  dans le mélange hétérogène conduit à une augmentation de la polarité du solvant organique, et permet d'obtenir un mélange homogène avec l'eau. Dans le second exemple (figure 4b), un solvant apolaire est transformé (réversiblement) en solvant polaire par addition de  $\text{CO}_2$ . Cette stratégie est séduisante et permet ainsi de s'affranchir de systèmes complexes pour passer d'un milieu apolaire à un milieu polaire. Cette approche peut en particulier être mise en œuvre pour l'extraction de molécules naturelles comme l'ont montré Jessop *et al.* pour l'extraction de l'huile de soja à partir des graines [47].

## 2.7 Les solvants biosourcés

Les solvants obtenus à partir de molécules issues de la biomasse font actuellement l'objet d'intenses développements [CHV4020]. Une large gamme de structures et de polarités sont désormais accessibles commercialement. À titre d'exemple, de nombreux produits dérivés des oligosaccharides donnent accès à des solvants protiques ou non ; nous citerons par exemple les dérivés de l'acide lactique, la  $\gamma$ -valérolactone, les dérivés du glycérol, de l'isosorbide, ou directement les alcools (EtOH) (figure 5). D'autres solvants, notamment utilisés pour le nettoyage ou la formulation sont issus des huiles. De manière avantageuse, un grand nombre d'esters de lipides présentant une large gamme de points d'ébullition sont disponibles commercialement. Enfin, les terpènes constituent également une source de solvants apolaires, particulièrement prometteurs, notamment pour le remplacement des alcanes légers, encore utilisés à grande échelle, en particulier pour l'extraction de substances naturelles.

En termes d'impact environnemental, l'utilisation de solvants biosourcés présente un avantage environnemental évident puisque la plante consomme du dioxyde de carbone pour son développement. Néanmoins, une analyse du cycle de vie précise doit être établie pour s'en assurer car le développement de la

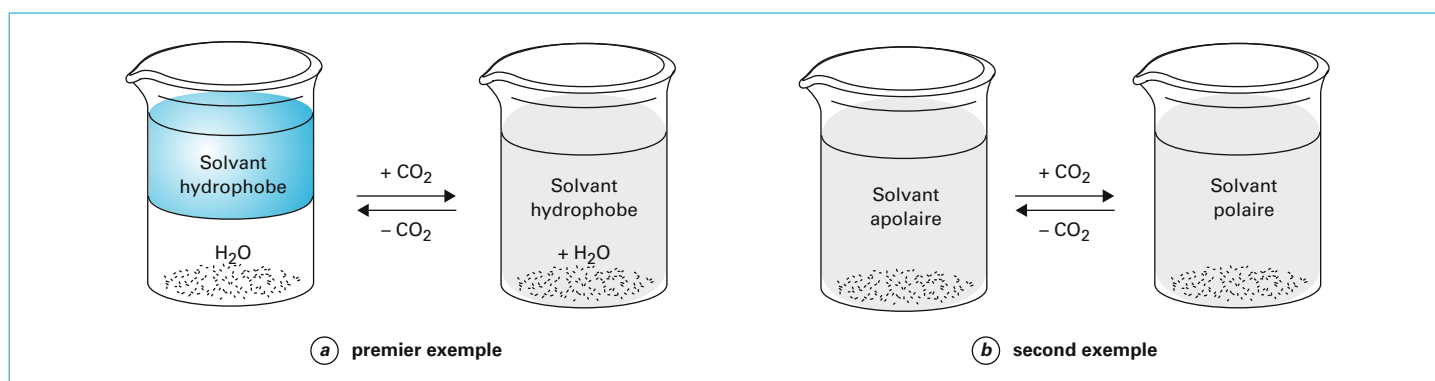


Figure 4 – Principe du solvant commutable

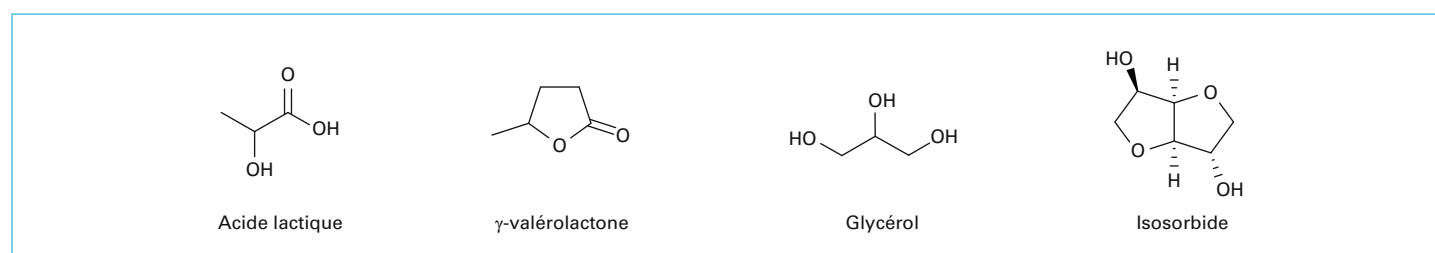


Figure 5 – Molécules plateformes biosourcées

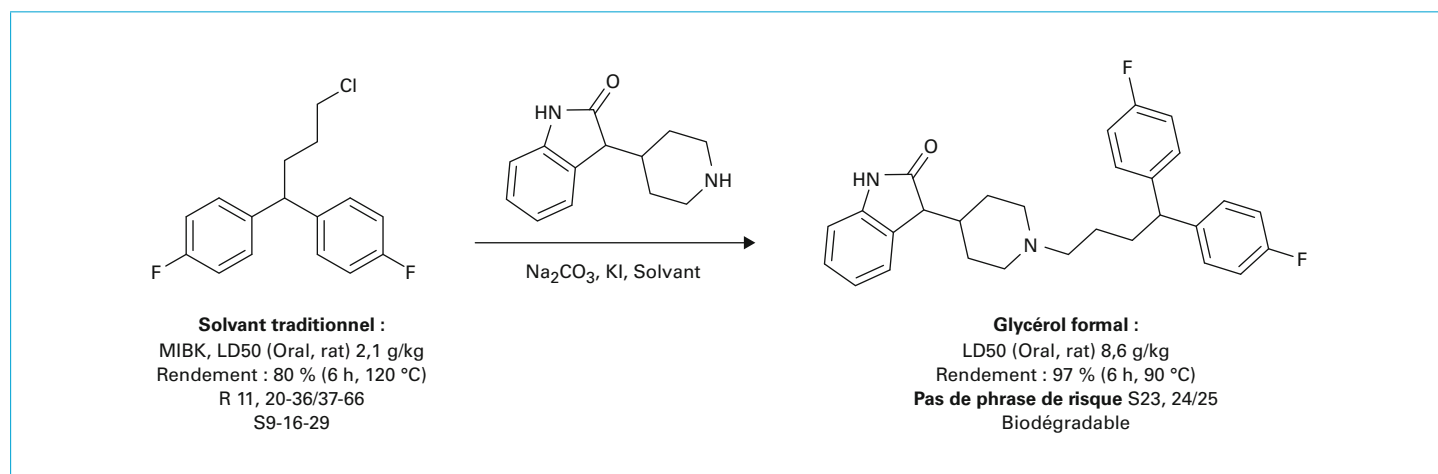


Figure 6 – Synthèse du pimozide

plante peut nécessiter l'utilisation d'engrais et de pesticides à grande échelle, et venir de l'autre côté de la planète... Par ailleurs, il est important de rappeler que « biosourcé » n'est pas synonyme de non toxique, ni biodégradable. À titre d'exemple, l'alcool hydrofurfurylique qui a été proposé comme une alternative prometteuse à l'utilisation de la NMP, du xylène ou du dichlorométhane est lui-même classé H351 (*suspected of causing cancer*) selon la nouvelle classification GSH.

Enfin, la contrainte de coût constitue toujours un frein important à la substitution. En effet, à l'exception de quelques rares cas, les solvants biosourcés sont souvent significativement plus chers que les solvants pétrosourcés à remplacer. Cependant, une étude complète du procédé peut conduire à des résultats inattendus. Un exemple représentatif concerne la synthèse du pimozide, un médicament antipsychotique prescrit pour le traitement de la schizophrénie ou de psychoses chroniques. Une étape clé de la synthèse du pimozide était initialement réalisée dans l'isobutylméthylcétone (MIBK). Le remplacement de la MIBK par le formol de glycérol a non seulement permis l'utilisation d'un solvant moins toxique (figure 6) mais a corrélativement permis d'obtenir un meilleur rendement (97 % contre 80 % précédemment) en travaillant à plus basse température.

## 2.8 Les solvants de « seconde vie »

La contrainte du coût des solvants biosourcés mentionnée dans le paragraphe précédent a été contournée avantageusement en transformant un déchet en produit à plus haute valeur ajoutée. Ainsi, le glycérol produit massivement par l'industrie du biodiesel constitue une plateforme de choix pour le développement de solvants abordables. Ainsi, le glycérol formol et l'Augeo™ SL 191 produits par Solvay constituent des alternatives prometteuses aux éthers de glycols dans les formulations pour revêtements.

D'autres solvants de « seconde vie », pas nécessairement biosourcés, mais présentant une empreinte environnementale favorable ont également vu le jour. Il s'agit en particulier des solvants Rhodiasolv®RPDE et Polarclean (figure 7). Ces solvants sont des mélanges d'esters d'acides glutarique, succinique et adipique ou un dérivé ester/amide à faible tension de vapeur proposés pour les formulations de résines pour acier laqué ou pour la formulation de produits phytosanitaires. De manière tout à fait intéressante, ils sont biodégradables, solubles dans l'eau, et sont issus de sous-produits de la chaîne polyamide.

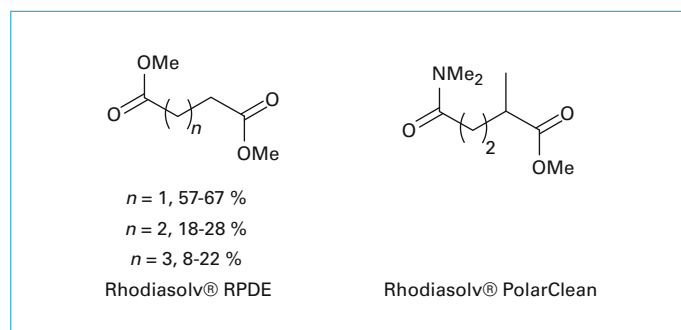


Figure 7 – Structures du Rhodiasolv®RPDE et Polarclean

## 3. Conclusion

Dans un contexte de chimie verte, le développement de milieux réactionnels à faible impact environnemental revêt un caractère essentiel. Au cours des quinze dernières années, des progrès considérables ont été réalisés, mais la route reste encore longue, les solutions proposées (quand elles existent) n'étant pas toujours viables économiquement. En particulier, le remplacement de plusieurs gammes de solvants reste problématique. Il s'agit des coupes d'aromatiques à haut point d'ébullition de type Solvesso™ ou Solvarex pour lesquelles il n'existe, pour l'heure, aucune alternative réaliste. En effet, ces coupes peu polaires largement utilisées en formulation (peintures, *coatings*...) n'ont pas d'équivalent dans la nature, et leur coût très bas impose l'utilisation d'une matière première très peu onéreuse. Leur remplacement nécessitera certainement un changement complet de paradigme, aucune structure alternative analogue n'étant pour le moment envisagée. Un autre domaine problématique a trait aux solvants polaires aprotiques. Une étude des sphères de Hansen révèle que peu de solutions de remplacement direct à la NMP, DMAc ou DMF sont envisageables. Si des solutions ponctuelles de remplacement pourront être trouvées, envisager de trouver un solvant « universel » capable de remplacer la NMP ou le DMF reste pour l'heure illusoire.

Après quelques balbutiements et quelques effets de mode (« *green washing* »), des progrès très significatifs ont été

accomplis, et plusieurs approches semblent très prometteuses (biosolvants, NADES, fluides supercritiques...). De plus, la communauté des chimistes bénéficie aujourd'hui d'outils d'aide à la décision qui permettront une évaluation rationnelle et factuelle de solutions de remplacement (analyse du cycle de vie – ACV ou LCA, analyse du coût du cycle de vie – ACCV ou LCC). Il ne fait aucun doute que la substitution des solvants n'en est qu'à ses débuts.

## 4. Glossaire

### **Analyse du cycle de vie (ACV) ; *Life Cycle Analysis (LCA)***

L'analyse du cycle de vie (ACV) est une méthode d'évaluation des impacts environnementaux globaux d'un produit ou d'une transformation (procédé). L'analyse du cycle de vie permet d'évaluer l'impact environnemental imputable à la production d'un pro-

duit tout au long de sa vie (matière première, transport, transformation, utilisation, fin de vie...).

### **Analyse du coût du cycle de vie (ACCV) ; *Life Cycle Cost (LCC)***

L'analyse du coût du cycle de vie d'un produit correspond au coût total d'un produit tout au long de sa vie, « du berceau à la tombe » (« *cradle to grave* »).

### **Composé CMR ; *carcinogenic, mutagenic or toxic to reproduction compound***

L'acronyme CMR est issu de la réglementation sur la prévention des risques chimiques et caractérise une substance chimique qui, à moyen ou long terme, peut induire des effets cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques.

### **Composé hydrotrope ; *hydrotropic agent***

Composé permettant la solubilisation d'une espèce lipophile dans l'eau. De structures proches de celles des tensioactifs (une tête polaire et une courte queue apolaire), les hydrotropes ne permettent pas en général une auto-agrégation spontanée.

# Classification Périodique

légende

masse atomique en  $\text{g.mol}^{-1}$  (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le  $^{12}\text{C}$

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

↓ période

	1																	18				
I	1 1,0 <b>H</b> Hydrogène																	2 4,0 <b>He</b> Hélium				
II	3 6,9 <b>Li</b> Lithium	4 9,0 <b>Be</b> Béryllium															5 10,8 <b>B</b> Bore	6 12,0 <b>C</b> Carbone	7 14,0 <b>N</b> Azote	8 16,0 <b>O</b> Oxygène	9 19,0 <b>F</b> Fluor	10 20,2 <b>Ne</b> Néon
III	11 23,0 <b>Na</b> Sodium	12 24,3 <b>Mg</b> Magnésium											13 27,0 <b>Al</b> Aluminium	14 28,1 <b>Si</b> Silicium	15 31,0 <b>P</b> Phosphore	16 32,1 <b>S</b> Soufre	17 35,5 <b>Cl</b> Chlore	18 39,9 <b>Ar</b> Argon				
IV	19 39,1 <b>K</b> Potassium	20 40,1 <b>Ca</b> Calcium	21 45,0 <b>Sc</b> Scandium	22 47,9 <b>Ti</b> Titane	23 50,9 <b>V</b> Vanadium	24 52,0 <b>Cr</b> Chrome	25 54,9 <b>Mn</b> Manganèse	26 55,8 <b>Fe</b> Fer	27 58,9 <b>Co</b> Cobalt	28 58,7 <b>Ni</b> Nickel	29 63,5 <b>Cu</b> Cuivre	30 65,4 <b>Zn</b> Zinc	31 69,7 <b>Ga</b> Gallium	32 72,6 <b>Ge</b> Germanium	33 74,9 <b>As</b> Arsenic	34 79,0 <b>Se</b> Sélénium	35 79,9 <b>Br</b> Brome	36 83,8 <b>Kr</b> Krypton				
V	37 85,5 <b>Rb</b> Rubidium	38 87,6 <b>Sr</b> Strontium	39 88,9 <b>Y</b> Yttrium	40 91,2 <b>Zr</b> Zirconium	41 92,9 <b>Nb</b> Niobium	42 95,9 <b>Mo</b> Molybdène	43 99 <b>Tc</b> Technétium	44 101,1 <b>Ru</b> Ruthénium	45 102,9 <b>Rh</b> Rhodium	46 106,4 <b>Pd</b> Palladium	47 107,9 <b>Ag</b> Argent	48 112,4 <b>Cd</b> Cadmium	49 114,8 <b>In</b> Indium	50 118,7 <b>Sn</b> Étain	51 121,8 <b>Sb</b> Antimoine	52 127,6 <b>Te</b> Tellure	53 126,9 <b>I</b> Iode	54 131,3 <b>Xe</b> Xénon				
VI	55 132,9 <b>Cs</b> Césium	56 137,3 <b>Ba</b> Baryum	57 138,9 <b>La</b> Lanthane	72 178,5 <b>Hf</b> Hafnium	73 180,9 <b>Ta</b> Tantale	74 183,9 <b>W</b> Tungstène	75 186,2 <b>Re</b> Rhénium	76 190,2 <b>Os</b> Osmium	77 192,2 <b>Ir</b> Iridium	78 195,1 <b>Pt</b> Platine	79 197,0 <b>Au</b> Or	80 200,6 <b>Hg</b> Mercure	81 204,4 <b>Tl</b> Thallium	82 207,2 <b>Pb</b> Plomb	83 209,0 <b>Bi</b> Bismuth	84 210 <b>Po</b> Polonium	85 210 <b>At</b> Astate	86 222 <b>Rn</b> Radon				
VII	87 223 <b>Fr</b> Francium	88 226 <b>Ra</b> Radium	89 227 <b>Ac</b> Actinium																			
				VI	58 140,1 <b>Ce</b> Cérium	59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme	60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme	61 145 <b>Pm</b> Prométhium	62 150,4 <b>Sm</b> Samarium	63 152,0 <b>Eu</b> Europium	64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158,9 <b>Tb</b> Terbium	66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,9 <b>Ho</b> Holmium	68 167,3 <b>Er</b> Erbium	69 168,9 <b>Tm</b> Thulium	70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium	71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium				
				VII	90 232,0 <b>Th</b> Thorium	91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium	92 238,0 <b>U</b> Uranium	93 237,0 <b>Np</b> Neptunium	94 242 <b>Pu</b> Plutonium	95 243 <b>Am</b> Américium	96 247 <b>Cm</b> Curium	97 247 <b>Bk</b> Berkélium	98 251 <b>Cf</b> Californium	99 254 <b>Es</b> Einsteinium	100 253 <b>Fm</b> Fermium	101 256 <b>Md</b> Mendélévium	102 254 <b>No</b> Nobélium	103 257 <b>Lr</b> Lawrencium				

(H Bépa, chimie PCSI)





## ADS DE CHIMIE

### THÈME : ELECTRONÉGATIVITÉ

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 10 min
- Entretien avec le jury : 10 min

#### DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Electronégativité absolue, dureté absolue et orbitales frontalières », par P. Chaquin, 8 pages numérotées de 44 à 51.

Document : Extrait de cours sur les différentes échelles d'électronégativité, 1 page.

Document : Tableau périodique, 1 page

Document : Tables d'électronégativité, d'affinité électronique et de potentiels d'ionisation, 2 pages

#### TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « l'électronégativité et la dureté absolues ainsi que leur utilisation en chimie organique » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

# Électronégativité absolue, dureté absolue et orbitales frontalières

## Des repères théoriques et expérimentaux pour la chimie moléculaire

Patrick Chaquin

**Résumé** Les notions d'électronégativité et de dureté sont depuis longtemps utilisées dans l'interprétation des phénomènes chimiques alors qu'elles n'avaient pas encore reçu de définition unique ou rigoureuse. La théorie de la fonctionnelle de la densité a pu proposer ces définitions, il y a une vingtaine d'années, sous la forme de grandeurs moléculaires : l'électronégativité absolue et la dureté absolue. Bien que ces notions soient d'un accès théorique assez aride, elles peuvent être comprises et utilisées aisément. Elles sont déterminées expérimentalement à partir des énergies d'ionisation et de l'affinité électronique, et quantifient le caractère donneur-accepteur d'électrons et la polarisabilité des entités chimiques. De plus, elles sont directement reliées aux énergies des orbitales frontalières. Quelques exemples d'exploitation de ces données dans des problèmes classiques d'effets électroniques, de conformation, de réactivité et de stabilité des ions sont présentés dans cet article.

**Mots-clés** **Électronégativité absolue, dureté absolue, orbitales moléculaires, réactivité, stabilité des ions, théorie.**

**Abstract** **Absolute electronegativity, absolute hardness and frontier orbitals: theoretical and experimental landmarks for molecular chemistry**

The concepts of electronegativity and hardness have been used for a long time to explain a variety of chemical phenomena, though they did not receive unambiguous or rigorous definitions. This was achieved, twenty years ago, by conceptual density functional theory, according to "absolute electronegativity" and "absolute hardness". Though the theory of these notions is not straightforward, they are quite intuitive and can be easily used in the practice. They can be measured experimentally from ionisation potential and electron affinity; they are related to the electronic properties of molecules, as electron donor-acceptors and polarisable entities. Moreover, these data are directly connected to frontier orbital energies and provide a useful guideline in the interpretation of various molecular properties such as electronic structure, conformation, reactivity and ion stability as shown by few classical examples.

**Keywords** **Absolute electronegativity, absolute hardness, molecular orbitals, reactivity, ion stability, theory.**

Les propriétés physico-chimiques des molécules sont conditionnées par leur structure électronique, décrite par la densité électronique totale en chaque point, seule grandeur observable. Cette donnée brute ne se prête guère *a priori* à des raisonnements qualitatifs conduisant à des règles générales et c'est pourquoi depuis la naissance de la chimie moderne, on s'est efforcé de la représenter de façon simplifiée ou de l'analyser, donnant lieu à une série de paradigmes d'interprétation des phénomènes chimiques.

Les formules de Lewis constituent la plus ancienne de ces représentations, remarquable par sa simplicité et sa fécondité : un tiret indique la position d'un doublet électronique, soit entre deux atomes (doublet liant), soit sur un seul atome (doublet non liant). Lorsque ce schéma s'est avéré par trop grossier pour décrire la structure électronique de certains systèmes (phénomènes de conjugaison ou de polarisation), on a eu recours à un mélange de plusieurs formules de Lewis sous la forme des concepts de mésomérie et de délocalisation. Les formes mésomères ont été très tôt introduites dans le calcul quantique (Heitler et London, 1927) avec la méthode des liaisons de valence (« valence bond », VB). Cependant, dans un premier temps, les calculs qui se sont développés depuis un demi siècle ont massivement suivi une autre voie, techniquement plus aisée, où la structure électronique est décrite par le truchement d'orbitales moléculaires (OM),

combinaisons linéaires d'orbitales monocentriques dérivées des orbitales atomiques et déterminées par la méthode de Hartree-Fock. Si ces OM ne sont pas observables, elles ne sont pas dénuées de sens physique comme nous espérons en donner ici une nouvelle confirmation. En outre, d'un point de vue pragmatique, elles constituent, avec l'approximation frontalière (« frontier molecular orbitals », FMO), un outil interprétatif et prédictif sinon irremplaçable, du moins non encore remplacé.

Avec le développement dans les années 1980 de la théorie de la fonctionnelle de la densité (« density functional theory », DFT) où la densité électronique totale est directement calculée, l'attention s'est portée sur cette grandeur, et on s'est efforcé d'en extraire des données utilisables par le chimiste pour redéfinir ou préciser des concepts de base. Il a été ainsi possible de fournir un fondement physique, théorique et expérimental aux notions d'électronégativité et de dureté.

Si l'électronégativité est une notion familière à tout chimiste, celle de dureté l'est peut-être moins. Elle fut introduite par Pearson [1] à la suite de la constatation qu'une espèce acide, par exemple, peut se montrer forte vis-à-vis de certaines bases et faible vis-à-vis d'autres. Les espèces acido-basiques ont donc été classées empiriquement sur une échelle qualitative de dureté-mollesse, de sorte que les espèces de même type donnent des associations fortes. Les

## Encadré 1

Modèle électrostatique  
de l'électronégativité et de la dureté/mollesse

Par analogie avec la définition du potentiel chimique d'un constituant  $i$  en thermodynamique :

$$\mu_i = -\frac{\partial G}{\partial n_i}$$

on pose  $\mu = -\chi$ , appelé également « potentiel chimique ». Sur ce sujet et sur l'établissement des relations (2) et (3) du paragraphe « Interactions orbitales de deux systèmes », le lecteur pourra consulter les références [3] et [4].

On peut cependant exploiter une autre analogie, de nature électrostatique, permettant de comprendre ces relations. Chaque système se comporte en effet comme un conducteur de potentiel  $V$  et capacité  $C$ , sa charge étant  $Q = CV$ . Des expressions de l'énergie électrostatique :

$$E = \frac{1}{2}CV^2 = \frac{1}{2}QV = \frac{1}{2}\frac{Q^2}{C}$$

on déduit immédiatement :

$$\frac{\partial E}{\partial Q} = \frac{1}{2}V \text{ et } \frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} = \frac{1}{2C}$$

ce qui assimile le potentiel à  $-\chi$  (au facteur  $\frac{1}{2}$  près) et la capacité à la mollesse.

Si l'on met en contact deux conducteurs 1 et 2 possédant initialement des charges respectives  $Q_1 = C_1V_1$  et  $Q_2 = C_2V_2$ , la capacité de l'ensemble est  $C_1 + C_2$  (s'ils sont suffisamment éloignés pour éviter leur influence mutuelle). Leur potentiel  $V$  est tel que :  $Q_1 + Q_2 = (C_1 + C_2)V$ .

Les charges respectives deviennent  $Q'_1 = C_1V$  et  $Q'_2 = C_2V$ ; la charge  $\Delta Q$  transférée du conducteur 1 au conducteur 2 a pour expression :

$$\Delta Q = \frac{V_1 - V_2}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}}$$

et la variation d'énergie est :

$$\Delta E = \frac{-(V_1 - V_2)^2}{2\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right)}$$

Ces relations sont formellement analogues à (2) et (3).

espèces dures ont un site acido-basique fortement chargé, constitué d'un petit atome peu polarisable. Les espèces molles ont un site acido-basique pouvant être faiblement ou non chargé, constitué d'un gros atome polarisable. Une première justification théorique de cette échelle fut apportée par le théorème de Klopman-Salem [2] montrant que l'énergie d'interaction de deux entités chimiques peut se scinder en deux composantes : d'une part, les interactions électrostatiques de charges atomiques et d'autre part, les interactions orbitales. Ces dernières peuvent se réduire, selon l'approximation frontalière, à la seule interaction de l'orbitale occupée de plus haute énergie (HO) de la base avec l'orbitale vacante de plus basse énergie (BV) de l'acide. Ainsi, une interaction entre espèces dures est dominée par les interactions de charge, alors qu'une interaction entre espèces molles est dominée par une interaction orbitale. Néanmoins, cette interprétation, essentiellement qualitative, ne permettait pas d'établir une échelle numérique de la dureté.

A l'opposé, l'électronégativité souffrait de la concurrence de nombreuses échelles, de fondements différents, même si elles montraient en pratique une forte convergence. Rappe-

lons que l'échelle de Pauling repose sur les énergies de liaison, celle de Allred-Rochow sur la force exercée par un noyau (écrané de ses électrons internes) sur un électron de liaison et celle de Mulliken se déduit des énergies d'ionisation et d'attachement électronique des atomes isolés.

La DFT propose une théorie unifiée de ces concepts sous les formes de l'*électronégativité absolue* et de la *dureté absolue*. Il se trouve que ces grandeurs sont d'un accès théorique peu aisé, et c'est sans doute pourquoi elles n'ont été que peu ou pas utilisées dans l'enseignement. Elles sont pourtant sous-tendues par des idées assez simples et intuitives et s'articulent aisément avec la méthode FMO, les deux cadres interprétatifs pouvant s'étayer mutuellement, ce qui semble avoir été peu exploité en pratique.

Électronégativité absolue  
et dureté absolue

La recherche de la signification physique de certains paramètres intervenant dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a amené à reconsidérer un certain nombre de notions chimiques, donnant naissance à une branche de la chimie théorique, la DFT « interprétative » (« conceptual DFT ») [3-4]. L'électronégativité absolue  $\chi$  d'un système (atome, molécule, ion, radical, etc.) d'énergie  $E$  possédant  $N$  électrons est définie comme :

$$\chi = -\frac{\partial E}{\partial N}$$

Sa dureté absolue  $\eta$  est :

$$\eta = -\frac{1}{2}\frac{\partial \chi}{\partial N} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}$$

(où le facteur arbitraire  $\frac{1}{2}$  est parfois omis). L'électronégativité apparaît ainsi comme la stabilisation du système lors de l'apport d'une fraction infinitésimale  $dN$  d'électron : c'est bien son « appétit » pour les électrons. La dureté est la diminution d'électronégativité lors de cet apport : elle mesure donc sa « perte d'appétit » annonçant une « satiété » plus ou moins aisée (pour une analogie avec un modèle électrostatique, voir l'encadré 1).

Les constantes  $\chi$  et  $\eta$  représentent, respectivement, l'opposé de la pente de la tangente et la courbure de la courbe  $E = f(N)$  au point d'abscisse  $N$ . Le nombre  $N$  n'étant pas une variable continue, on peut cependant évaluer ces constantes par des variations finies,  $N - 1$  et  $N + 1$  (figure 1). Supposons

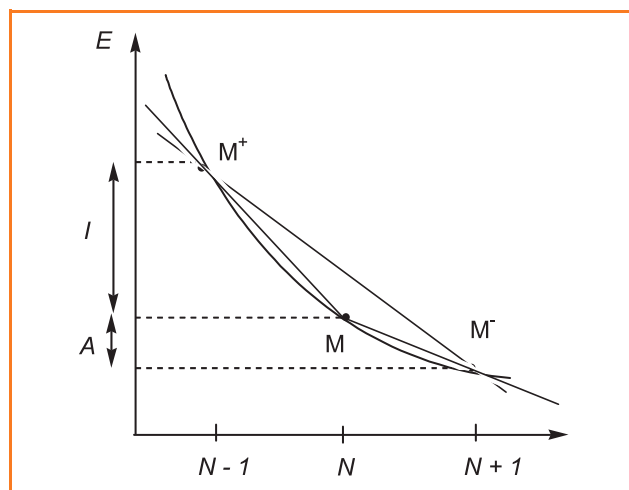
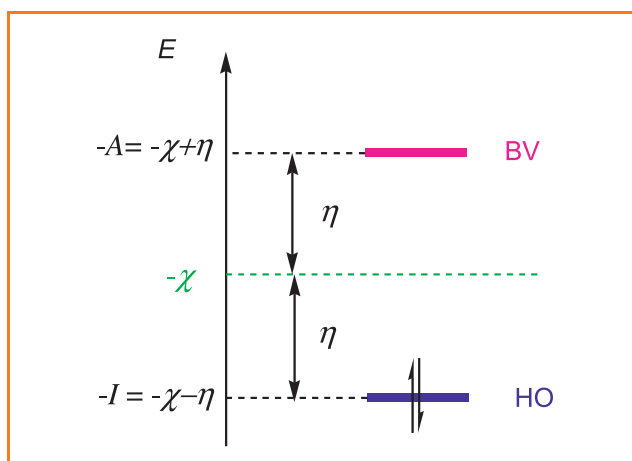


Figure 1 - Approximation de  $\chi$  et de  $\eta$  avec des variations finies de  $N$ .

Figure 2 - Énergies des HO et BV en fonction de  $\chi$  et  $\eta$ .

l'entité M neutre :  $M^+$  est un cation dont l'énergie diffère de celle de M de son énergie d'ionisation  $I$ ,  $M^-$  est l'anion qui en diffère de son affinité électronique  $A$ . La tangente en M est assimilée à la sécante  $M^+M^-$  de pente  $-\frac{1}{2}(I + A)$ , soit :

$$\chi \approx \frac{1}{2}(I + A)$$

La courbure en M est assimilée à la différence des pentes des sécantes  $M^+M$  et  $MM^-$ , respectivement  $-I$  et  $-A$ , soit :

$$\eta \approx \frac{1}{2}(I - A)$$

La mollesse  $\sigma$  est définie comme l'inverse de la dureté :

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

On remarque que cette définition de l'électronégativité coïncide avec celle de Mulliken relative aux atomes, mais en la généralisant à une entité chimique quelconque, molécule, ion, radical.

La détermination expérimentale de l'électronégativité et de la dureté absolues est le plus souvent limitée en pratique par la difficulté de mesurer  $A$ , en particulier lorsque cette grandeur est négative (anion instable). De nombreuses valeurs

sont cependant disponibles dans les références [3], [5] et [6], et c'est à ces données que nous nous référerons dans les tableaux et les discussions des paragraphes suivants.

Par ailleurs, d'après le théorème de Koopmans [7], l'énergie des OM (obtenue par un calcul Hartree-Fock) est approximativement égale à l'opposé de l'énergie d'ionisation d'un électron qui l'occupe, de sorte que la HO et la BV ont pour énergies respectives  $-I$  et  $-A$ . La moyenne des énergies HO et BV (figure 2) est donc  $-\chi$  et leur écart est  $2\eta$ .

Les valeurs absolues de  $\chi$  et de  $\eta$  ainsi obtenues sont cependant entachées d'erreurs importantes. Il est connu que l'énergie des BV donnée par les calculs Hartree-Fock est beaucoup trop élevée. Les orbitales utilisées en DFT (orbitales de Kohn-Sham, qui ne relèvent pas du théorème de Koopmans) ont au contraire une BV trop basse. Mais en pratique, la plupart des méthodes fournissent des valeurs comparatives acceptables pour une discussion qualitative, y compris les plus rustiques d'entre elles, comme AM1 et Hückel généralisée (cette dernière ayant d'ailleurs le mérite de traiter de la même façon les orbitales occupées et vacantes). Le théorème de Koopmans offre ainsi une alternative à l'évaluation expérimentale en permettant un calcul approché de l'électronégativité et de la dureté d'une molécule, radical, ion, mais aussi d'une partie suffisamment individualisée de ces entités et bien décrite par son couple HO-BV : liaison, groupement fonctionnel, substituant, etc.

## Relation entre la mollesse et la polarisabilité

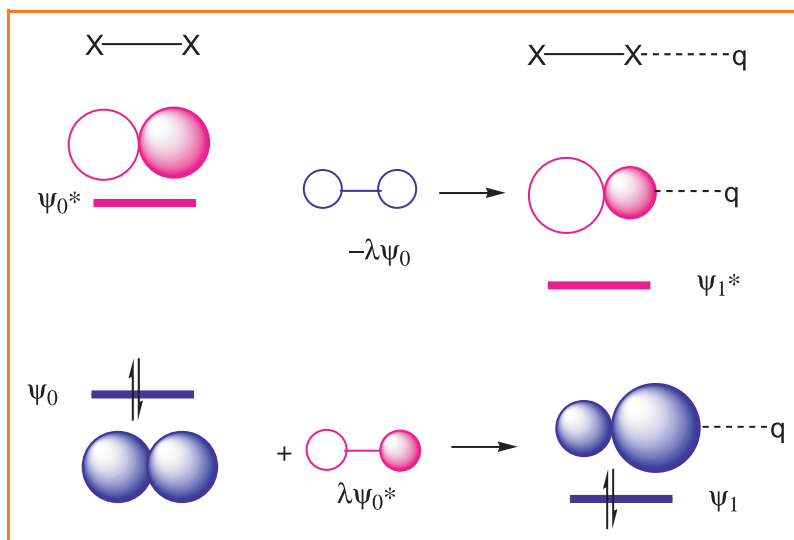
Le terme même de mollesse contient l'idée de déformabilité, donc de polarisabilité, et cette relation est expérimentalement établie. Elle peut se comprendre à l'aide d'un modèle simple d'une liaison X-X à deux OM exprimées en fonction de deux OA (tel que  $H_2$ ). Cette liaison (figure 3) est décrite par son couple HO liant et BV antiliant, les fonctions correspondantes  $\psi_0$  et  $\psi_0^*$  étant des solutions approchées de l'hamiltonien  $H_0$  du système. Si ce système subit une perturbation électrostatique, sous la forme par exemple d'une charge ponctuelle placée sur l'axe de la liaison, l'hamiltonien devient  $H_0 + \hat{h}$ , où  $\hat{h} = -q/r$  (en unités atomiques). Cette perturbation, selon un traitement classique de mécanique quantique [7], induit une correction des fonctions d'onde précédentes, donnant au premier ordre pour l'orbitale occupée  $\psi_1$  :

$$\psi_1 = C(\psi_0 + \lambda\psi_0^*)$$

$$\lambda = \frac{\langle \psi_0 | \hat{h} | \psi_0^* \rangle}{2\eta}$$

où  $C$  est un facteur de normalisation. Ainsi, la perturbation induit un mélange de  $\psi_0$  et  $\psi_0^*$  d'autant plus important que la dureté  $\eta$ , donc la différence HO-BV, est plus faible. L'orbitale vide  $\psi_0^*$  est de même perturbée par le mélange avec  $\psi_0$  donnant les OM polarisées comme indiqué dans la figure 3. Les énergies sont abaissées par rapport aux niveaux initiaux dans le cas  $q > 0$  de la figure 3, et l'orbitale liante « se gonfle » vers la droite pour approcher ses électrons de la charge  $q$ . L'énergie de l'orbitale occupée  $\psi_1$  est donnée au deuxième ordre par :

$$E = E_0 + \langle \psi_0 | \hat{h} | \psi_0 \rangle - \frac{\langle \psi_0 | \hat{h} | \psi_0^* \rangle^2}{2\eta} \quad (1)$$

Figure 3 - Mécanisme orbitalaire de la polarisation d'une liaison  $X_2$  par une charge  $q > 0$ .

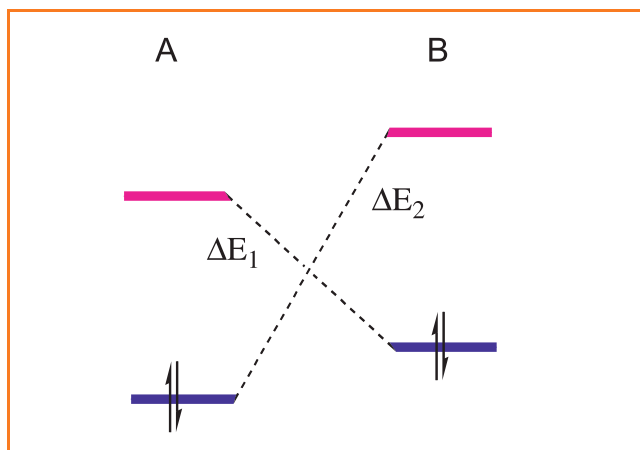


Figure 4 - Interactions frontalières de deux espèces A et B.

où  $E_0$  est l'énergie du niveau  $\Psi_0$  en l'absence de perturbation, le 2<sup>e</sup> terme est l'énergie d'interaction de  $\Psi_0$  non polarisée avec  $q$ , qui a le signe de  $-q$ , et le 3<sup>e</sup> terme est l'énergie de polarisation, toujours négative.

Ce modèle s'applique à une perturbation sans interaction orbitale : effet  $\sigma$  de substituant (incluant l'effet inductif à travers les liaisons et l'effet de champ à travers l'espace) ou présence d'un centre chargé (cation, anion), à l'exclusion donc des effets  $\pi$  de substituants, conjugaison et hyperconjugaison.

### Interactions orbitales de deux systèmes

On considère maintenant deux systèmes A et B présentant des interactions orbitales, ce qui présuppose un recouvrement non nul (figure 4). Il en résulte en général un transfert électronique entre A et B provenant des interactions HO-BV, l'interaction HO-HO ayant un bilan nul de ce point de vue. L'interaction HO-BV prédominante, qui détermine le sens du transfert, correspond à la plus petite des différences HO-BV, respectivement  $\Delta E_1$  et  $\Delta E_2$ .

Avec les notations dérivées de la figure 2 :

$$\Delta E_2 - \Delta E_1 =$$

$$[(-\chi_B + \eta_B) - (-\chi_A - \eta_A)] - [(-\chi_A + \eta_A) - (-\chi_B - \eta_B)] = 2(\chi_A - \chi_B)$$

Si cette quantité est positive,  $\Delta E_1 < \Delta E_2$  : le transfert est contrôlé par  $\Delta E_1$  et a lieu de B, le moins électronégatif, vers A, le plus électronégatif. Ce sens ne dépend, comme attendu, que de la différence  $\chi_A - \chi_B$  des électronégativités.

On doit se demander ensuite de quoi dépendent (i) l'importance de la charge transférée et (ii) la nouvelle répartition des électrons sur l'accepteur. Le modèle précédent sera encore simplifié et limité à la HO d'un donneur (base/nucléophile) et au couple HO-BV de l'accepteur (figure 5).

(i) L'énergie  $\Delta E_1$  se décompose ainsi :

$$\Delta E_1 = [(-\chi_A + \eta_A) - (-\chi_B - \eta_B)] = -(\chi_A - \chi_B) + \eta_A + \eta_B$$

On voit que l'interaction orbitale, inversement proportionnelle à  $\Delta E_1$ , augmente quand la différence d'électronégativité  $\chi_A - \chi_B$  augmente et quand les durestés  $\eta_A$  et  $\eta_B$  de A et de B diminuent. Plus précisément, on peut montrer grâce

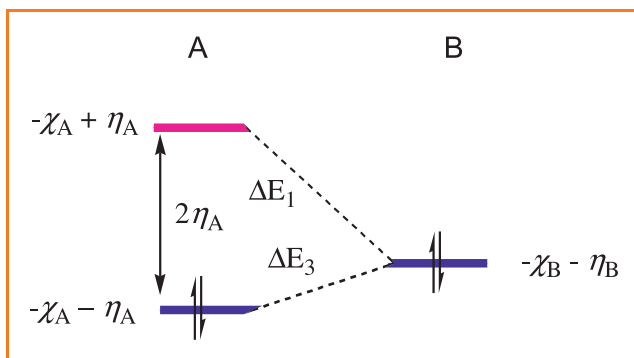


Figure 5 - Interaction à trois orbitales entre un nucléophile B et une molécule A.

aux équations de la DFT [3-4] que la quantité  $\Delta N$  d'électrons transférés a pour valeur approchée (au premier ordre) (voir encadré 1) :

$$\Delta N = \frac{\chi_A - \chi_B}{2(\eta_A + \eta_B)} \quad (2)$$

ce qui entraîne la variation d'énergie

$$\Delta E = \frac{-(\chi_A - \chi_B)^2}{4(\eta_A + \eta_B)} \quad (3)$$

Ces deux relations impliquent que transfert et interaction énergétique augmentent avec la différence d'électronégativité  $\chi_A - \chi_B$ , mais aussi qu'ils peuvent demeurer importants entre espèces d'électronégativités peu différentes pourvu qu'elles soient suffisamment molles ( $\eta_A + \eta_B$  petit).

(ii) La polarisation de A par cette interaction résulte comme dans le cas précédent d'un mélange HO-BV induit par B selon le processus, familier de la chimie orbitale, de l'interaction à trois orbitales (figure 6). La HO du système en interaction peut être construite qualitativement en corrigeant  $\Psi_B$  par « mélange » avec  $\Psi_A$  (d'énergie inférieure) de manière antiliante et avec  $\Psi_B^*$  (d'énergie supérieure) de manière liante, l'importance de ces mélanges étant inversement proportionnelle à  $\Delta E_3$  et  $\Delta E_2$  respectivement. Avec un nucléophile donné B et un substrat A dur, ces deux énergies sont importantes : on a à la fois une participation faible de A

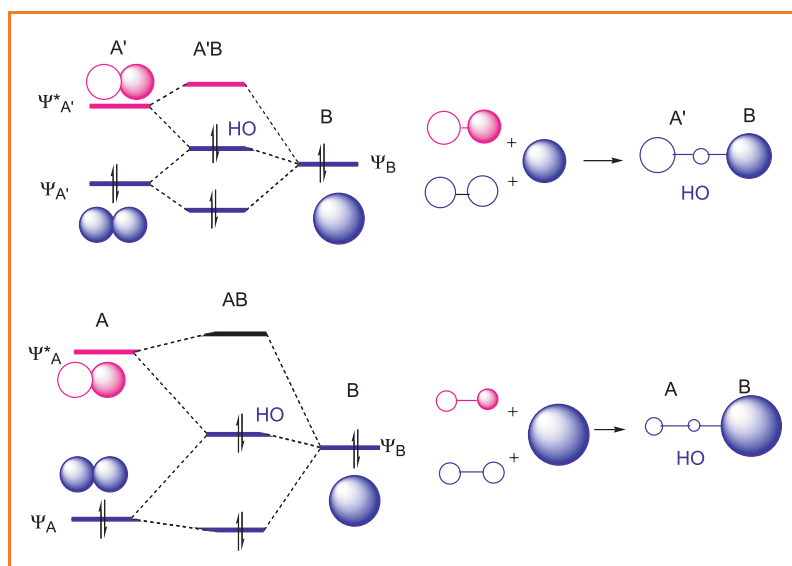


Figure 6 - Interaction d'un même nucléophile B avec deux substrats A (dur) et A' (mou) de même électronégativité et construction de la HO du système en interaction.



à la HO de AB (qui reste donc localisée sur B) et un faible mélange HO-BV de A (donc une faible polarisation). Dans le cas de l'espèce molle A', supposée ici de même électronégativité que A,  $\Delta E_3$  et  $\Delta E_2$  sont petits et on observe au contraire un transfert important de B vers A et une forte polarisation de A.

## Relations entre les caractéristiques orbitales et les électronégativités/duretés expérimentales de quelques molécules

Les valeurs numériques auxquelles nous nous référons sont des valeurs expérimentales données par Pearson [5-6] en eV dans une gamme qui va de 1,5 à 10 pour les électronégativités (unités environ 2,5 fois plus petites que celles des échelles classiques allant de 0,5 à 4), et de 3 à 11 pour les duretés.

Examinons tout d'abord quelques systèmes insaturés pour lesquels on dispose des données, approximatives mais familières, de la méthode de Hückel simple, en fonction des paramètres énergétiques classiques  $\alpha$  et  $\beta$  (tous deux négatifs). Pour le radical  $\text{CH}_3$ , dont l'orbitale  $p$  semi-occupée d'énergie  $\alpha$  est l'unité de base de ces systèmes, on prévoit  $I = -\alpha$  et  $A = -\alpha$ , d'où une électronégativité de  $-\alpha$  et une dureté nulle (ce dernier résultat, manifestement aberrant, provient de l'approximation selon laquelle on considère l'énergie orbitale comme indépendante de l'occupation électronique). Pour l'éthylène, l'énergie de la HO est  $\alpha + \beta$ , celle de la BV  $\alpha - \beta$ , d'où une électronégativité de  $-\alpha$  et une dureté de  $-\beta$ . Le butadiène  $\text{C}_4\text{H}_6$  et tous les hydrocarbures conjugués alternants ont une HO et une BV symétriques par rapport à  $\alpha$ , donc la même électronégativité  $-\alpha$ . Les hydrocarbures linéaires voient l'écart HO-BV diminuer avec la conjugaison et donc leur mollesse (et leur polarisabilité) augmenter. Dans le benzène, l'écart HO-BV est  $2\beta$  comme dans l'éthylène et il diminue également dans la série naphthalène, anthracène, etc.

Ces tendances sont bien confirmées par les valeurs expérimentales reportées dans le *tableau I*. La dureté de l'acétylène, comparée à celle de l'éthylène, s'explique par sa liaison C-C plus courte, ce qui augmente les recouvrements et l'écart HO-BV ( $\pi-\pi^*$ ).

Les hydrocarbures non alternants sont, selon le cas, plus ou moins électronégatifs que l'éthylène. Les radicaux cyclopentadiényle et cycloheptatriényle ont des électronégativités, au niveau Hückel, de  $-(\alpha + 0,31\beta)$  et  $-(\alpha - 0,22\beta)$  respectivement, ce qui manifeste leur tendance respective à accepter et donner des électrons dans un système  $\pi$  (voir l'azulène).

Pour les liaisons  $\pi$  hétéroatomiques, les groupements C=O et C $\equiv$ N sont plus électronégatifs que l'éthylène, comme  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , etc. La dureté de  $\text{H}_2\text{CO}$  est égale à celle de l'éthylène. Il faut cependant se rappeler que sa HO est une paire non liante de l'oxygène, et que l'écart  $\pi-\pi^*$ , et donc la « dureté de la liaison  $\pi$  » sont supérieurs à ceux de l'éthylène.

Les hydrocarbures saturés et les groupements alkyles ne comportent que des OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$ . Ils sont moins électronégatifs

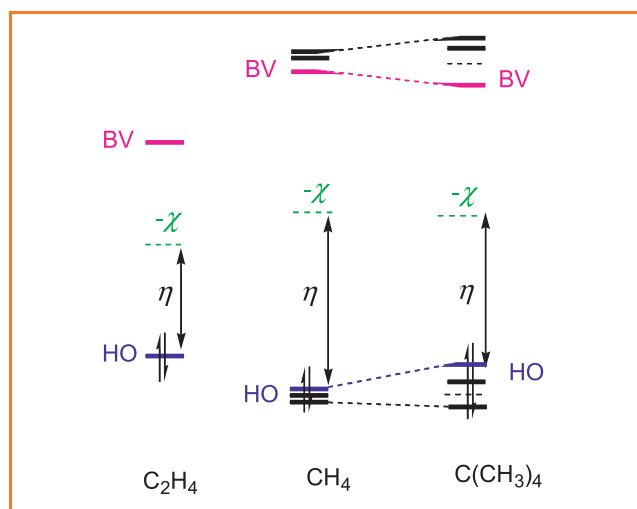


Figure 7 - Électronégativités et duretés comparées de l'éthylène et d'hydrocarbures saturés.

que l'éthylène, ce qui s'explique par l'énergie élevée de leur BV qui « tire vers le haut » la moyenne HO-BV (*figure 7*). Leurs premiers termes sont des espèces dures, mais quand la taille de la molécule augmente, les niveaux liants et antiliants interagissent et, de manière très analogue aux hydrocarbures conjugués, il en résulte une diminution de la dureté et une faible variation de l'électronégativité. On relève les valeurs suivantes pour  $\chi$  et  $\eta$  respectivement :  $\text{CH}_4$  (2,5 et 10,3),  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  (2,2 et 8,3) et  $\text{CH}_3\text{-CH-C}(\text{CH}_3)_3$  (3,3 et 5,5).

Les hydrides d'hétéroéléments  $\text{AH}_n$  (*tableau II*) ont une HO non liante et une BV de type  $\sigma^*$ . Ils ont une électronégativité moyenne à faible et une dureté élevée pour les atomes A de la deuxième période, décroissant avec la période. Ce tableau montre des résultats qui peuvent surprendre : ainsi HI,  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{PH}_3$  sont plus électronégatifs que HF,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$  respectivement, au contraire de leur atome lourd. C'est l'affaiblissement de la liaison AH avec les atomes des périodes supérieures qui, en diminuant l'écart  $\sigma-\sigma^*$ , abaisse cette dernière et « tire vers le bas » leur valeur moyenne  $-\chi$  (*figure 8*).

Les molécules  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  et  $\text{I}_2$  ont des électronégativités moyennes et très proches les unes des autres. La BV est l'orbitale  $\sigma^*$  et la HO est une orbitale  $\pi^*$  de plus en plus faiblement antiliante dans la série. Leurs électronégativités et duretés relatives s'expliquent, ainsi que celles des halogénométhane  $\text{CH}_3\text{X}$ , de manière analogue à celles des hydracides  $\text{HX}$  par l'affaiblissement le long de la série de la liaison X-X ou C-X, d'où l'abaissement de la BV  $\sigma^*$  (*tableau III*).

## Exemples d'applications à la chimie organique

Le champ d'application des concepts précédemment exposés s'étend à l'ensemble de la chimie moléculaire, et nous nous limiterons à quelques exemples significatifs dont certains sont empruntés à Pearson [5]. Cet auteur a examiné des familles de réactions chimiques dont l'étape clé est une interaction nucléophile/électrophile ou radical/molécule. Il

Tableau I - Électronégativité  $\chi$  et dureté  $\eta$  absolues d'espèces insaturées.

	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_4\text{H}_6$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{CO}$	HCN
$\chi$	4,96	4,4	4,3	4,1	4,4	4,7	5,7
$\eta$	4,87	6,2	4,9	5,3	7,0	6,2	8,0

Tableau II - Électronégativité  $\chi$  et dureté  $\eta$  absolues d'espèces  $\text{AH}_n$ .

	HF	HCl	HI	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{NH}_3$	$\text{PH}_3$
$\chi$	5,0	4,7	5,3	3,1	4,2	2,6	4,1
$\eta$	11,0	8,0	4,7	9,5	6,2	8,2	6,0

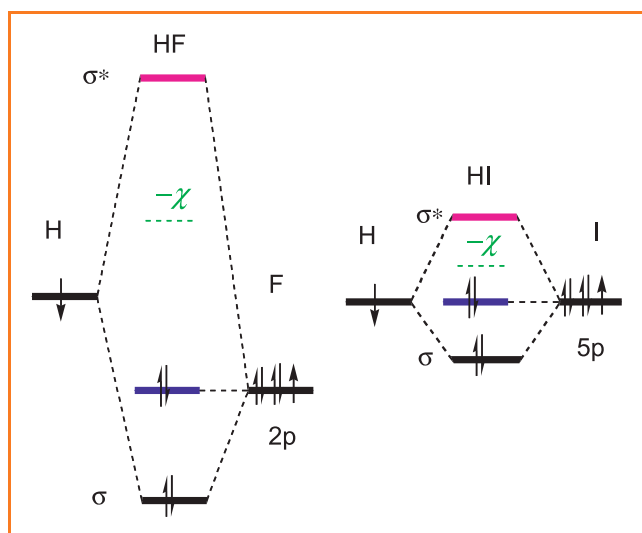


Figure 8 - Diagrammes orbitaux comparés de HF et HI.

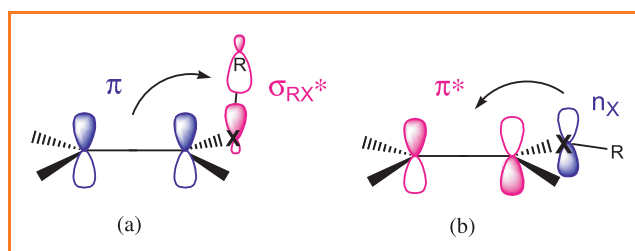
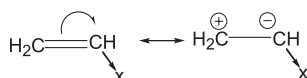
Tableau III - Électronégativité  $\chi$  et dureté  $\eta$  absolues de molécules halogénées.

	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> F	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> I
$\chi$	7,0	6,6	6,0	3,2	3,8	4,8	4,9
$\eta$	4,6	4,0	3,4	9,4	7,5	5,8	4,7

apparaît dans de nombreux cas une excellente corrélation entre la quantité électronique  $\Delta N$  transférée, calculée à partir de la relation (2) donnée plus haut, et la constante de vitesse. Cette approche représente un affinement du précepte selon lequel « les espèces dures préfèrent s'associer aux espèces dures et les espèces molles préfèrent s'associer aux espèces molles », dont certaines insuffisances ont pu être relevées [8]. Ces résultats sont largement corroborés par l'analyse des interactions frontalières, moyennant cependant quelques aménagements. En effet, comme la dureté et l'électronégativité sont des grandeurs moléculaires, il est parfois nécessaire de les adapter à la partie active du substrat (groupe fonctionnel) pour un type donné d'interaction où l'une des orbitales frontalières de la molécule entière ne joue qu'un rôle de spectatrice. Par exemple, une réaction SN2 sur CH<sub>3</sub>X implique les OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$  de C-X et non les HO, paires non liantes de l'halogène. Les valeurs expérimentales de l'électronégativité et la dureté de la liaison C-X ne sont pas disponibles, mais ces grandeurs peuvent être assez bien extrapolées (au moins qualitativement) des données moléculaires ou évaluées à partir de l'énergie des orbitales.

### Effets électroniques de substituants sur le système $\pi$ de l'éthylène ; conformations

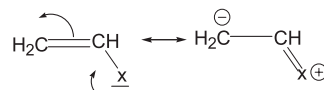
Les effets  $\sigma$ , inductif (à travers les liaisons  $\sigma$ ) et de champ (à travers l'espace), provenant de la substitution d'un H de l'éthylène par un groupement plus ou moins électronégatif, n'impliquent pas d'interaction orbitale (recouvrement) avec les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$ . Ils relèvent du modèle du paragraphe « Relation entre la mollesse et la polarisabilité » et de la figure 3, et la polarisation est bien décrite, pour un X attracteur par exemple, par la mésométrie classique :

Figure 9 - Conformations d'un alcène substitué par un -XR à paire libre  $n_X$ .

(a) : conformation gauche permettant le transfert  $\pi \rightarrow \sigma^*_{XR}$ ; (b) conformation plane permettant le transfert  $n_X \rightarrow \pi^*$ .

Les substituants à paire libre  $-XR_n$  (X = halogène, O, S, N, P, etc.) peuvent interagir en outre avec un système  $\pi$ , soit par leur paire libre (conjugaison), soit quand  $n > 0$  par une orbitale  $\sigma^*$  de symétrie  $\pi$  (hyperconjugaison). Ces orbitales sont très voisines de celles des molécules  $HXH_n$  qui sont moins électronégatives que l'éthylène (tableau II). Ces substituants sont donc donneurs vis-à-vis de l'éthylène et la molécule adopte la conformation plane qui permet l'interaction (par recouvrement) de la paire libre HO avec le système  $\pi$  plutôt que la conformation gauche permettant le transfert inverse par le recouvrement de la BV  $\sigma^*$  du substituant avec ce même système (figure 9).

L'importance du transfert vers l'alcène augmente quand la dureté et l'électronégativité du substituant diminuent. La polarisation de la liaison C=C dans la HO augmente quand  $\Delta E_2$  et  $\Delta E_3$  (figure 4) sont simultanément petits, donc lorsque l'énergie de la paire du substituant  $-\chi - \eta$  augmente. Elle se déduit de la construction de la figure 6, en conformité avec la mésométrie classique :



Au contraire, les substituants tels que CN, COR, etc., plus électronégatifs que l'éthylène, sont de sa part accepteurs  $\pi$ .

Les alkyles sont des substituants pouvant interagir avec un système  $\pi$  par un couple d'OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$  (hyperconjugaison). Dans ce cas, la même conformation permet les deux interactions HO-BV,  $\pi-\sigma^*$  et  $\sigma-\pi^*$ ; cependant, CH<sub>3</sub> par exemple étant moins électronégatif (2,5) que l'éthylène (4,4), un transfert net s'opère dans le propène de CH<sub>3</sub> vers la double liaison et donc la deuxième interaction prédomine.

Un substituant a souvent des effets  $\sigma$  et  $\pi$  opposés. La plupart des substituants du type  $-XR_n$  sont  $\sigma$  attracteurs, ce qui tend à abaisser les HO et BV (figure 3) et  $\pi$  donneurs, ce qui tend à les élever (figure 6). L'électronégativité et la dureté absolues de la molécule substituée permettent d'évaluer l'énergie  $-\chi - \eta$  de sa HO et sont donc de bons indicateurs de l'effet prépondérant. Ainsi, le propène est-il moins électronégatif ( $\chi = 3,9$ ) et moins dur ( $\eta = 5,9$ ) que l'éthylène, montrant que l'effet donneur  $\pi$  de CH<sub>3</sub> l'emporte sur son caractère  $\sigma$  attracteur, avec une HO à -9,2 eV contre -10,6 eV pour l'éthylène. Le chloroéthylène a la même électronégativité que l'éthylène et une dureté de 5,6, d'où un bilan peu net avec une HO à -10 eV.

L'effet anomère des tétrahydropyranes privilégiant la conformation axiale de certains substituants X (halogène, OR) en position 2 peut se comprendre en termes d'électronégativité-dureté des groupements -O- et C-X en interaction (figure 10).

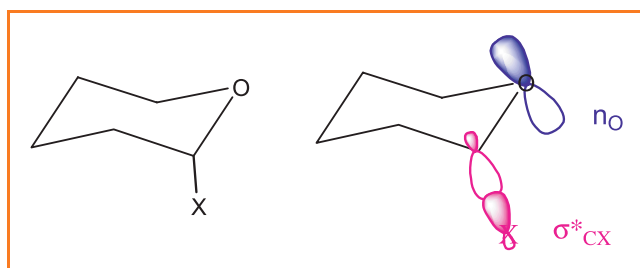


Figure 10 - Effet anomère dans les tétrahydropyranes.

La conformation axiale permet le recouvrement de la paire libre  $n_O$  de l'oxygène (groupement le moins électronégatif) avec la BV  $\sigma^*_{CX}$  du groupement le plus électronégatif. Cette interaction s'accompagne d'une stabilisation qui croît selon la relation (3) avec la différence d'électronégativité et avec la mollesse de C-X, donc dans l'ordre  $F < OR < Cl < Br < I$ .

### Réaction d'addition des dihalogènes aux alcènes

Les dihalogènes (tableau III) sont plus électronégatifs que les alcènes et donc accepteurs. Le transfert augmente avec leur électronégativité (qui varie peu ici) et leur mollesse ; leur polarisation conduisant à leur dissociation en  $X^+$  et  $X^-$  croît avec leur mollesse, dans l'ordre  $Cl_2 < Br_2 < I_2$ . Ceci correspond aussi à la diminution de l'écart énergétique HO(alcène)-BV( $X_2$ ).

Une bonne corrélation a été constatée entre  $\Delta N$  et la constante de vitesse de bromation d'une série d'alcènes [5]. Ainsi, l'acétylène, l'éthylène, le butadiène et l'acétate de vinyle ont pratiquement la même électronégativité, mais avec des mollesse et des réactivités augmentant dans cette série, parallèlement au niveau  $\chi - \eta$  de la HO.

### Réaction de substitution nucléophile $SN_2$

Il s'agit d'une réaction régie, du point de vue FMO, par l'écart HO(nucléophile)-BV(substrat). La série de substrats  $CH_3X$  est particulièrement intéressante puisqu'à la fois leur électronégativité et leur mollesse augmentent selon  $F < Cl < Br < I$ . Ici encore, la mollesse de la liaison C-X accroît à la fois sa capacité à accepter des électrons et à les répartir dissymétriquement pour former  $X^-$ . Au contraire, le méthanol ( $\chi = 2,35$ ,  $\eta = 8,3$ ) a non seulement une BV très haute, mais du fait de sa dureté, la liaison C-O ne se polarise que faiblement, et c'est pourquoi  $OH^-$  est un mauvais groupe partant. Cependant, il faut être parfois prudent dans l'interprétation des données expérimentales. L'ester  $HCO_2-CH_3$  a une électronégativité de 4,6 et une dureté de 6,4 ce qui pourrait laisser penser que  $HCO_2^-$  est un groupe partant aussi bon que  $Br^-$ . Mais dans l'ester, la BV est une orbitale  $\pi^*$  et non pas l'orbitale  $\sigma^*$  de C-O impliquée dans la réaction. La « dureté de la liaison C-O » est donc bien supérieure à celle de la molécule.

De même, un bon nucléophile doit avoir une électronégativité faible et une mollesse élevée, ce qui correspond à une HO élevée. On trouve ainsi l'ordre  $H_2O < NH_3 < H_2S < PH_3$ . Les valeurs expérimentales ne sont pas disponibles pour les ions  $OH^-$ ,  $HS^-$ , etc., et Pearson suggère des valeurs peu différentes de celles des radicaux correspondants. Or, nous avons vu que pour ces espèces,  $I$  et  $A$  sont égales au niveau Hückel et devraient donc être voisines dans la réalité. Un calcul plus élaboré montre cependant que pour les anions, l'énergie de la HO est très élevée (faible énergie d'ionisation), ce qui était prévisible puisque l'électron supplémentaire

amène une contribution positive de répulsion électronique à l'énergie. On prévoit donc une meilleure nucléophilie pour une base que pour son acide conjugué, d'autant plus que la présence d'une charge globale contribue à la polarisation de la liaison du substrat.

### Stabilité des ions

La discussion de la stabilité des cations et anions organiques est complexe. Nous ne prétendons ici ne donner que quelques pistes de cette discussion, en relation avec les grandeurs étudiées : l'électronégativité et la dureté.

Le réarrangement électronique qui accompagne la formation d'un centre cationique ou anionique est un phénomène global, que par commodité seulement on scinde habituellement en deux « effets » recouvrant plus ou moins (car il n'est pas toujours aisé d'opérer cette scission) respectivement, les notions d'effet inductif et d'effet mésomère.

- **L'effet inductif** relève essentiellement d'interactions électrostatiques selon le modèle du paragraphe « Relation entre la mollesse et la polarisabilité » et de la figure 3 où la charge  $q$  joue le rôle du centre ionique, X-X représentant le reste de la molécule. Il se décompose lui-même suivant les deux derniers termes de l'énergie  $E$  dans la relation (2). Le premier  $\langle \Psi_0 | \hat{h} | \Psi_0 \rangle$  (terme 1) peut être positif ou négatif : tout phénomène tendant à augmenter la densité électronique de  $\Psi_0$  du côté de la charge  $q$  du centre ionique est stabilisant si  $q > 0$  (cation) et déstabilisant si  $q < 0$  (anion). Le deuxième

terme  $-\frac{\langle \Psi_0 | \hat{h} | \Psi_0^* \rangle}{2\eta}$  (terme 2) est, quel que soit le signe de  $q$ ,

une stabilisation qui croît avec la mollesse/polarisabilité du groupement.

- **L'effet mésomère** relève d'interactions orbitales impliquant une combinaison plus ou moins importante entre la HO/BV du centre cationique/anionique et les OF du groupement voisin, selon le modèle du paragraphe « Interactions orbitales de deux systèmes ». Le transfert électronique et la stabilisation (terme 3) qui en résulte sont régis par les électronégativités et duretés de ceux-ci.

Dans le cas des anions acétate et haloacétates  $XCH_2-CO_2^-$ , l'électronégativité de X appauvrit le carbone en électrons et stabilise l'anion (terme 1) selon la séquence  $F > Cl > Br > I$ . Inversement, la mollesse de la liaison C-X stabilise l'anion (terme 2) selon l'ordre inverse  $I > Cl > Br > F$ . Il semble que l'interaction orbitale entre  $CO_2^-$  et C-X (terme 3) soit faible. Cependant, elle existe entre les paires non liantes de  $CO_2^-$  (groupement le moins électronégatif) constituant sa HO et l'orbitale  $\sigma^*$ , BV de la liaison C-X (groupement le plus électronégatif) (figure 11), selon la même séquence que le terme 1. On sait qu'en phase gazeuse, les termes 1 et 3 l'emportent.

Dans le cas de carbocations alkyl-substitués  $R-CH_2^+$ , l'effet  $\sigma$  (terme 1) varie peu suivant la nature de R. En revanche, la mollesse de R qui augmente avec sa taille accroît sa polarisabilité (terme 2) et élève sa HO (d'énergie  $-\chi - \eta$ ), ce qui favorise également l'hyperconjugaison (terme 3). La conjugaison d'un système  $\pi$  ou l'hyperconjugaison stabilisent aussi bien un centre cationique accepteur qu'un centre anionique donneur ; seul l'effet  $\sigma$  a des effets opposés sur un anion et un cation. N'oublions pas cependant que cette discussion implique l'absence du solvant dont on sait qu'il peut modifier, voire inverser, les tendances observées en phase gazeuse.

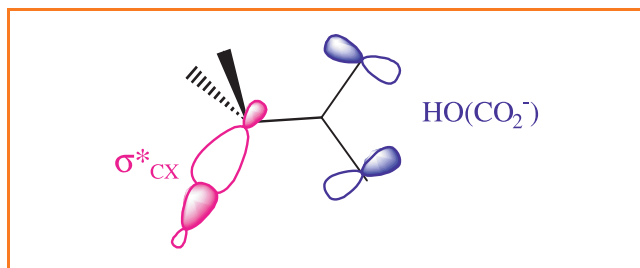


Figure 11 - Interactions orbitales dans un anion halogénoacétate  $\text{CH}_2\text{XCO}_2^-$ .

## Conclusion

Nous pensons que les notions d'électronégativité et de dureté absolues constituent un principe unificateur intéressant, englobant les interactions orbitales et les interactions électrostatiques sous leur forme statique ou dynamique (polarisabilité).

Il peut s'établir ainsi entre la DFT interprétative et la méthode FMO un fructueux échange dans lequel des valeurs expérimentales de  $\chi$  et  $\eta$ , appuyées sur la théorie, permettent, d'une part de déterminer le sens et l'importance de transferts électroniques, et d'autre part, fournissent une évaluation de l'énergie des orbitales frontalières ; inversement, lorsque ces valeurs expérimentales ne sont pas disponibles, une méthode théorique en permet le calcul approché.

L'utilisation de ces points d'ancrage quantitatifs et expérimentaux peut enrichir et simplifier considérablement l'interprétation de la structure électronique et géométrique, des effets de substituants, de la stabilité des ions et de la réactivité des espèces chimiques.

## Références

- [1] Pearson R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, p. 3533.
- [2] a) Klopman G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, p. 223 ; b) Salem L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, p. 543 et 553.
- [3] Parr R.G., Yang W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, **1988**.
- [4] Pour une revue exhaustive récente sur la DFT interprétative, voir Geerlings P., De Proft F., Langenaeker W., *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, p. 1793 (avec plus de 800 références).
- [5] Pearson R.G., *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, p. 1423.
- [6] Pearson R.G., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, p. 734.
- [7] Voir par exemple : Rivail J.-L., *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2<sup>e</sup> éd., EDP Sciences-CNRS Éditions, Paris, **1999**.
- [8] Martin R.B., *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *283*, p. 30.



### Patrick Chaquin

est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie\*.

\* Laboratoire de chimie théorique, UMR 7616 UPMC-CNRS, Université Pierre et Marie Curie, boîte 137, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.  
Courriel : chaquin@lct.jussieu.fr

## Les grandes avancées de la chimie au XX<sup>e</sup> siècle Numéro spécial de *L'Actualité Chimique* à venir

Pour accompagner le 150<sup>e</sup> anniversaire de la fondation de la Société Française de Chimie, le Comité de rédaction a décidé la publication d'un numéro spécial :

### « Les grandes avancées de la chimie au XX<sup>e</sup> siècle »

Jusqu'à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, l'histoire de la chimie est largement étudiée et commentée ; de nombreux ouvrages, accessibles à des publics variés, existent sur ce thème (voir par exemple « histoire de la chimie » sur Google).

L'objectif de ce numéro est d'apporter à un large public un « éclairage » sur les apports de la chimie et de ses applications à la société au cours du XX<sup>e</sup> siècle. Cet éclairage, nécessairement partiel, et volontairement subjectif, serait celui de la SFC, et donc de ses membres.

Nous proposons, dans ce numéro, de présenter :

- Une **dizaine d'avancées conceptuelles** parmi les plus marquantes de notre discipline : ce sont les progrès dans la compréhension, l'explication et la prévision des transformations chimiques, qui ont été réalisés depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle.
- Une **dizaine de réalisations**, également effectuées depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle, issues de la pratique expérimentale du chimiste et porteuses, par leurs applications industrielles (actuelles ou potentielles) de conséquences importantes sur l'économie et la société.

Afin d'identifier les thèmes qui doivent être évoqués, nous faisons appel aux propositions des divisions de la SFC, ainsi qu'à tous les membres de la SFC, qui pourraient vouloir contribuer à cette opération à titre individuel. Une précision : nous n'entendons pas que les propositions soient spécialement « françaises » *a fortiori* pas « Société Française de Chimie », nous voulons promouvoir la chimie au sens général.

Le Comité de rédaction attend, pour chaque proposition dans les deux domaines définis ci-dessus, le thème suggéré, une justification succincte du choix proposé, et si possible une proposition de nom pour rédiger deux à trois pages de la revue sur ce thème.

**Les propositions sont à renvoyer par courriel à : « [redaction@lactualitechimique.org](mailto:redaction@lactualitechimique.org) » sous la référence « Les grandes avancées de la chimie au XX<sup>e</sup> siècle ». Merci de nous envoyer vos suggestions avant la fin de l'année 2006.** Le Comité de rédaction effectuera la sélection des dix sujets à retenir dans les deux domaines et proposera la rédaction de ces thèmes aux auteurs pressentis.

Paris, le 26 octobre 2006

Le Comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*

## QUELQUES NOTIONS SUR LES ECHELLES D'ÉLECTRONEGATIVITE

Il existe plusieurs définitions de l'électronégativité (Pauling, Mulliken, Parr, Allred et Rochow) ce qui a conduit à construire plusieurs échelles.

### DEFINITION DE PAULING

La différence d'électronégativité entre les éléments A et B a pour expression

$$\Delta\chi_{AB} = 0,102 * ((E_{AB} - (E_{AA} * E_{BB})^{1/2})^{1/2})$$

Où  $E_{AB}$ ,  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$  sont les énergies de liaison des molécules diatomiques A-B, A-A et B-B. Le coefficient 0,102 provient de l'unité utilisée pour les valeurs d'énergies (initialement en eV) qui doivent, dans cette formule, être exprimées en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La moyenne des énergies  $E_{AA}$  et  $E_{BB}$  est souvent une moyenne géométrique (comme ici), mais certains auteurs utilisent la moyenne arithmétique. Cette définition ne donne que la différence entre deux électronégativités. On a donc besoin d'une origine qui a été fixée arbitrairement en donnant la valeur de 4 à l'électronégativité du fluor (élément le plus électronégatif de la classification).

### DEFINITION DE MULLIKEN

L'électronégativité d'un élément est le produit de la moyenne de son affinité électronique  $A_e$  et de son énergie d'ionisation  $E_I$  avec un coefficient  $\alpha = 0,317 \text{ eV}^{-1}$  :

$$\chi = 0.317 * \frac{A_e + E_I}{2}$$

L'intérêt de l'échelle de Mulliken, par rapport à celle de Pauling, est d'utiliser des grandeurs atomiques, indépendantes de l'environnement chimique. Elle permet ainsi de déterminer l'électronégativité des gaz nobles, ce que Pauling n'avait pu faire.

### DEFINITION D'ALLRED ET ROCHOW

L'électronégativité d'un élément a pour expression

$$\chi = \frac{Z_{eff}e^2}{r_{cov}^2}$$

où  $Z_{eff}$  est la charge effective du noyau,  $e$  la charge élémentaire et  $r_{cov}$  le rayon covalent de l'élément

### DEFINITION DE PARR

L'électronégativité est l'opposée de la dérivée de l'énergie de l'atome par rapport au nombre d'électrons :

$$\chi = - \left( \frac{\partial E}{\partial n} \right)$$



# Classification Périodique

légende

masse atomique en  $\text{g.mol}^{-1}$  (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le  $^{12}\text{C}$

(2) état physique du corps pur simple à  $25^\circ\text{C}$  et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

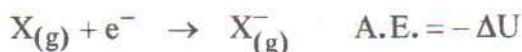
période

	1																	18				
I	1 1,0 <b>H</b> Hydrogène																	2 4,0 <b>He</b> Hélium				
II	3 6,9 <b>Li</b> Lithium	4 9,0 <b>Be</b> Béryllium															5 10,8 <b>B</b> Bore	6 12,0 <b>C</b> Carbone	7 14,0 <b>N</b> Azote	8 16,0 <b>O</b> Oxygène	9 19,0 <b>F</b> Fluor	10 20,2 <b>Ne</b> Néon
III	11 23,0 <b>Na</b> Sodium	12 24,3 <b>Mg</b> Magnésium											13 27,0 <b>Al</b> Aluminium	14 28,1 <b>Si</b> Silicium	15 31,0 <b>P</b> Phosphore	16 32,1 <b>S</b> Soufre	17 35,5 <b>Cl</b> Chlore	18 39,9 <b>Ar</b> Argon				
IV	19 39,1 <b>K</b> Potassium	20 40,1 <b>Ca</b> Calcium	21 45,0 <b>Sc</b> Scandium	22 47,9 <b>Ti</b> Titane	23 50,9 <b>V</b> Vanadium	24 52,0 <b>Cr</b> Chrome	25 54,9 <b>Mn</b> Manganèse	26 55,8 <b>Fe</b> Fer	27 58,9 <b>Co</b> Cobalt	28 58,7 <b>Ni</b> Nickel	29 63,5 <b>Cu</b> Cuivre	30 65,4 <b>Zn</b> Zinc	31 69,7 <b>Ga</b> Gallium	32 72,6 <b>Ge</b> Germanium	33 74,9 <b>As</b> Arsenic	34 79,0 <b>Se</b> Sélénium	35 79,9 <b>Br</b> Brome	36 83,8 <b>Kr</b> Krypton				
V	37 85,5 <b>Rb</b> Rubidium	38 87,6 <b>Sr</b> Strontium	39 88,9 <b>Y</b> Yttrium	40 91,2 <b>Zr</b> Zirconium	41 92,9 <b>Nb</b> Niobium	42 95,9 <b>Mo</b> Molybdène	43 99 <b>Tc</b> Technétium	44 101,1 <b>Ru</b> Ruthénium	45 102,9 <b>Rh</b> Rhodium	46 106,4 <b>Pd</b> Palladium	47 107,9 <b>Ag</b> Argent	48 112,4 <b>Cd</b> Cadmium	49 114,8 <b>In</b> Indium	50 118,7 <b>Sn</b> Étain	51 121,8 <b>Sb</b> Antimoine	52 127,6 <b>Te</b> Tellure	53 126,9 <b>I</b> Iode	54 131,3 <b>Xe</b> Xénon				
VI	55 132,9 <b>Cs</b> Césium	56 137,3 <b>Ba</b> Baryum	57 138,9 <b>La</b> Lanthane	72 178,5 <b>Hf</b> Hafnium	73 180,9 <b>Ta</b> Tantale	74 183,9 <b>W</b> Tungstène	75 186,2 <b>Re</b> Rhénium	76 190,2 <b>Os</b> Osmium	77 192,2 <b>Ir</b> Iridium	78 195,1 <b>Pt</b> Platine	79 197,0 <b>Au</b> Or	80 200,6 <b>Hg</b> Mercure	81 204,4 <b>Tl</b> Thallium	82 207,2 <b>Pb</b> Plomb	83 209,0 <b>Bi</b> Bismuth	84 210 <b>Po</b> Polonium	85 210 <b>At</b> Astat	86 222 <b>Rn</b> Radon				
VII	87 223 <b>Fr</b> Francium	88 226 <b>Ra</b> Radium	89 227 <b>Ac</b> Actinium																			
				VI	58 140,1 <b>Ce</b> Cérium	59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme	60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme	61 145 <b>Pm</b> Prométhium	62 150,4 <b>Sm</b> Samarium	63 152,0 <b>Eu</b> Europium	64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158,9 <b>Tb</b> Terbium	66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,9 <b>Ho</b> Holmium	68 167,3 <b>Er</b> Erbium	69 168,9 <b>Tm</b> Thulium	70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium	71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium				
				VII	90 232,0 <b>Th</b> Thorium	91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium	92 238,0 <b>U</b> Uranium	93 237,0 <b>Np</b> Neptunium	94 242 <b>Pu</b> Plutonium	95 243 <b>Am</b> Américium	96 247 <b>Cm</b> Curium	97 247 <b>Bk</b> Berkélium	98 251 <b>Cf</b> Californium	99 254 <b>Es</b> Einsteinium	100 253 <b>Fm</b> Fermium	101 256 <b>Md</b> Mendélévium	102 254 <b>No</b> Nobélium	103 257 <b>Lr</b> Lawrencium				

(H Bépa, chimie PC SI)

# AFFINITE ELECTRONIQUE ET ELECTRONEGATIVITE

## AFFINITE ELECTRONIQUE en eV



H																			He
0,754																			<0
Li	Be																		Ne
0,620	<0																		<0
Na	Mg																		Ar
0,546	<0																		<0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
0,501	<0	<0	0,2	0,5	0,66	<0	0,25	0,7	1,15	1,226	<0	0,3	1,2	0,80	2,021	3,364			<0
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
0,486	<0	≈0	0,5	1,0	1,0	0,7	1,1	1,2	0,6	1,303	<0	0,3	1,25	1,05	1,971	3,061			<0
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
0,472	<0	0,5	<0	0,6	0,6	0,15	1,1	1,6	2,128	2,309	<0	0,3	1,1	1,1	1,9	2,8			<0

## ELECTRONEGATIVITE en eV<sup>1/2</sup> d'après Pauling

H																			He
2,1																			
Li	Be																		Ne
1,0	1,5																		
Na	Mg																		Ar
1,0	1,2																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
0,9	1,0	1,3	1,4	1,5	1,6	1,6	1,7	1,7	1,8	1,8	1,6	1,7	1,9	2,1	2,4	2,8			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
0,9	1,0	1,2	1,3	1,5	1,6	1,7	1,8	1,8	1,8	1,6	1,6	1,6	1,8	1,9	2,1	2,5			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
0,8	1,0	1,1	1,3	1,4	1,5	1,7	1,9	1,9	1,8	1,9	1,7	1,6	1,7	1,8	1,9	2,1			

Remarque: Les valeurs d'électronégativité de l'échelle de Pauling varient fortement selon les auteurs, en particulier pour les métaux de transition.

# POTENTIELS D'IONISATION

## 1° POTENTIEL D'IONISATION en V

<b>H</b>																	<b>He</b>
13,59																	24,48
<b>Li</b>	<b>Be</b>											<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
5,39	9,32											8,3	11,26	14,53	13,61	17,42	21,56
<b>Na</b>	<b>Mg</b>											<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
5,14	7,64											5,98	8,15	10,48	10,36	13,01	15,75
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>
4,34	6,11	6,54	6,82	6,74	6,76	7,43	7,87	7,86	7,63	7,72	9,39	6	7,88	9,81	9,75	11,84	13,99
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>
4,17	5,69	6,38	6,84	6,88	7,1	7,28	7,36	7,46	8,33	7,57	8,99	5,785	7,34	8,639	9,01	10,45	12,13
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>
3,89	5,21	5,61	7	7,88	7,98	7,87	8,5	9	9	9,22	10,43	6,11	7,41	7,29	8,43	9,5	10,75

## 2° POTENTIEL D'IONISATION en V

<b>H</b>																	<b>He</b>
																	54,4
<b>Li</b>	<b>Be</b>											<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
75,62	18,21											25,15	24,38	29,59	35,11	34,98	41,07
<b>Na</b>	<b>Mg</b>											<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
47,29	15,03											18,82	16,34	19,72	23,4	23,8	27,62
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>
31,81	11,87	12,8	13,57	14,65	16,49	15,63	16,18	17,05	18,15	20,29	17,96	20,57	15,93	18,63	21,5	21,6	24,56
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>
27,5	11,03	12,23	13,13	14,32	16,15	15,26	16,76	18,07	19,42	21,48	16,9	18,86	14,63	16,5	18,6	19,13	21,2
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>
25,1	10	11,43	14,9	16,2	17,7	16,6	17		18,56	20,5	18,75	20,42	15,03	16,68			

## 3° POTENTIEL D'IONISATION en V

<b>H</b>																	<b>He</b>
<b>Li</b>	<b>Be</b>											<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
122,4	153,9											37,92	47,87	47,43	54,89	62,65	63,5
<b>Na</b>	<b>Mg</b>											<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
71,71	80,14											28,44	33,49	30,16	35	39,9	40,9
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>
46	51,21	24,75	27,47	29,31	30,95	33,69	30,64	33,49	35,16	36,83	39,7	30,7	34,21	28,34	32	35,9	36,9
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>
40		20,5	22,98	25,04	27,13	29,54	28,46	31,05	32,92	34,82	37,47	28,03	30,49	25,3	31		31,3
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>
35	35,5	19,17	23,2								34,2	29,8	31,93	25,56			



## ADS DE CHIMIE

### THÈME : LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE (RPE)

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

#### DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Étude de la photodécoloration d'un pigment à base d'acide carminique par RPE », p 50 à 5, l'Actualité Chimique n°444-445, octobre-novembre 2019.

Article n°2 : « Spin trapping : la chasse aux intermédiaires radicalaires », p 25 à 29, l'Actualité Chimique n° 443, septembre 2019.

#### ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

#### TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « principe et applications de la résonance paramagnétique électronique » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.



## Étude de la photodécoloration d'un pigment à base d'acide carminique par RPE

**Résumé** Les colorants organiques sont utilisés depuis plusieurs décennies dans de nombreuses applications aussi bien dans le domaine de l'industrie que dans celui de l'art. Néanmoins, ils présentent l'inconvénient majeur d'être photosensibles. Une alternative à cet inconvénient est de créer des matériaux hybrides alliant les avantages des matrices minérales à ceux des colorants naturels. Cependant, bien que cette dernière approche apporte un gain de stabilité, elle nécessite encore une meilleure compréhension des mécanismes de photodécoloration pouvant contribuer à la stabilité de la couleur. En s'appuyant sur l'exemple de l'acide carminique emprisonné dans une matrice de type montmorillonite, cet article montre comment la résonance paramagnétique électronique (RPE) permet de mettre en évidence la photodégradation de ce colorant naturel par voie radicalaire.

**Mots-clés** Photodécoloration, colorants naturels, pigments, argiles, acide carminique, RPE.

**Abstract** Study by EPR of the photodecoloration of a pigment based on carminic acid

Over the last several decades, organic dyes have been extensively used in both industrial and art fields. Unfortunately, they exhibit a major drawback: a strong photosensitivity or, in other words, photofading. An alternative way to circumvent this fading behavior can be the synthesis of hybrid materials combining the benefits of a mineral matrix to the ones of a natural dye. If surely this way brings a substantial gain in the dye stability, a better understanding of the photofading mechanism is still needed to improve further the photostability. Based upon the example of carminic acid adsorbed on a montmorillonite clay, this article presents here how the electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy can help to highlight the role of a radical pathway in the photofading mechanism.

**Keywords** Photofading, natural dyes, pigments, clay materials, carminic acid, EPR.

### L'instabilité des colorants naturels : exemple des pigments dans l'art

De manière générale, les colorants naturels sont souvent sensibles aux facteurs environnementaux. La lumière, la chaleur, la présence d'oxygène, le pH, éventuellement la réactivité en présence d'autres molécules telles que des impuretés présentes dans le milieu, peuvent conduire à leur décoloration ou à une modification de leur couleur. Ces nombreux facteurs extérieurs ou inhérents à la préparation des pigments hybrides ou laques affectent la perception de la couleur au cours du temps et constituent un problème majeur dans la préservation des œuvres d'art.

Parmi tous les facteurs cités responsables de la décoloration, la lumière joue un rôle majeur soit en initiant, soit en accélérant le processus de dégradation. C'est pourquoi il est nécessaire de comprendre les mécanismes de réactions photochimiques impliqués dans ce processus afin d'apporter des solutions à ce problème d'instabilité.

Parmi les colorants naturels utilisés au XIX<sup>e</sup> siècle, se trouve le rouge carmin, issu du carmin de cochenille. Ce rouge vif a très vite été utilisé par les peintres, tels Vincent Van Gogh (1853-1890) et Auguste Renoir (1841-1919). Le premier fut stupéfait, quelques années après avoir réalisé une peinture à l'aide de ce colorant, de constater qu'il ne reconnaissait pas l'œuvre originale tant la couleur était dégradée. Comme beaucoup d'autres peintres de cette période, Van Gogh est témoin de son vivant de la fragilité des couleurs. Une étude s'est d'ailleurs employée à déterminer le vieillissement prévisionnel de certaines œuvres de l'artiste actuellement exposées dans les musées [1]. Quant à Renoir, des études récentes ont été menées sur *Madame Léon Clapissou*, tableau datant de 1883



Figure 1 - *Madame Léon Clapissou* (1883), tableau d'Auguste Renoir : à gauche, le tableau dans l'état actuel de conservation ; à droite, une reconstitution informatique de son aspect initial avant que le rouge carmin ne se dégrade au fil du temps, réalisée au « Art Institute » de Chicago.

(figure 1). Les conservateurs du « Art Institute » de Chicago ont découvert un rouge vif sous les bords du cadre du tableau lors d'une opération de restauration, là où l'œuvre originale était protégée de la lumière [2]. Ce rouge tranchait avec la couleur pâle qui dominait au centre du tableau. Après une étude en diffusion Raman exaltée par effet de surface menée par Richard Van Duyne *et coll.*, le pigment de couleur rouge a été identifié comme le rouge de cochenille, ou acide carminique. C'est également le même pigment mais dégradé qui était présent sur toute la surface principale du tableau [3]. Si la nature labile du colorant est à l'origine de la faible durabilité de la peinture, tous les pigments hybrides élaborés à base d'un colorant organique ne sont pas aussi sensibles

à la dégradation. À titre d'exemple, on peut citer le bleu Maya, constitué d'un colorant organique et d'une matrice minérale. Le colorant seul est facilement dégradable, mais le combiner à la matrice permet d'obtenir un pigment très résistant [4]. Ainsi, de nos jours, pour pallier à la dégradation de l'acide carminique, il a été envisagé de l'incorporer à une matrice argileuse [5]. Pour étudier sa photostabilité, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées à la fois pour caractériser le matériau et tenter d'élucider le mécanisme de photovieillessement. Parmi celles-ci, la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) s'est révélée intéressante, mettant en évidence un processus radicalaire.

## La RPE, une technique clé

Le principe de la RPE est similaire à celui de la résonance magnétique nucléaire (RMN). Pour la petite histoire, la résonance du proton et celle de l'électron ont été étudiées conjointement [6].

Fondamentalement, la spectroscopie RPE repose sur deux concepts de la physique que sont le paramagnétisme et l'effet Zeeman [7]. On se limitera ici à quelques généralités sur cette technique ; pour en savoir plus, voir [8], avec notamment le récent dossier de *L'Actualité Chimique*.

Que se cache-t-il derrière le concept de paramagnétisme ? Une espèce paramagnétique est une espèce qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué. Cette aimantation induite cesse dès lors que l'aimantation extérieure est coupée et sans qu'il n'y ait de phénomène d'hystérésis [9].

Intrinsèquement, une espèce paramagnétique a un moment magnétique non nul capable d'interagir avec le champ magnétique appliqué. Il s'agit d'un atome ou d'une molécule possédant un électron non-apparié, par exemple des radicaux libres (stables ou de courte durée de vie), un état triplet (e.g.  $O_2$ ), ou encore des ions de la famille des métaux de transition tels que Cu(II), Mn(II), V(IV), Fe(III), Cr(III), Cr(V), Co(II), Rh(II), Ni(I), Mo(V), Ti(I) et Ti(III), impliqués dans des réactions catalytiques ou présents dans les metalloprotéines.

Indépendamment du paramagnétisme, le champ magnétique extérieur va aussi avoir un effet. L'électron, tout comme le proton, possède un « spin ». Dès l'application du champ magnétique, on assiste à une levée de dégénérescence qui permet au moment magnétique de l'électron non apparié de s'orienter dans une direction parallèle ou antiparallèle à la direction du champ magnétique extérieur, créant ainsi deux niveaux d'énergie distincts dans le cas d'un spin de  $\frac{1}{2}$  (figure 2). La différence d'énergie entre ces deux niveaux est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique extérieur. Cet effet est appelé effet Zeeman [7].

La présence de ces deux niveaux d'énergie laisse sous-entendre qu'il est maintenant possible d'induire une transition entre eux (figure 3) ; c'est ce qui a été observé pour la première fois dans les années 1940 par Evgenii Zavoisky qui s'intéressait à la relaxation du paramagnétisme dans des sels de Cu(II) et Mn(II) [10].

La transition (ou résonance) entre ces deux états de spin,  $\Delta E$ , est caractérisée par l'équation suivante :

$$\Delta E = h\nu = g\beta B_0 \quad (1)$$

où  $h$  et  $\beta$  correspondent respectivement aux constantes fondamentales de Planck et du magnéton de Bohr,  $\nu$  et  $B_0$

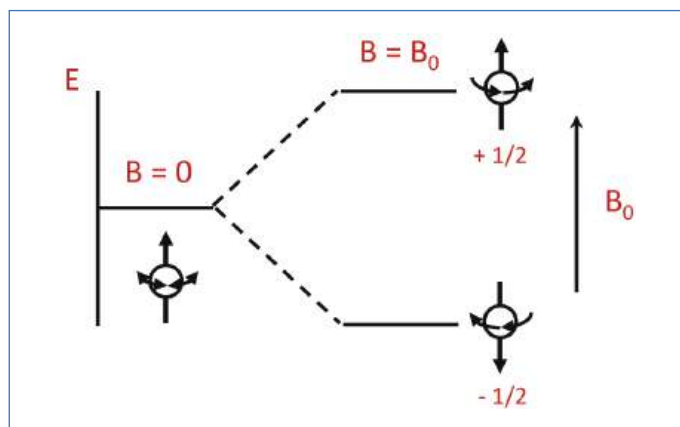


Figure 2 - Effet Zeeman sur un électron libre soumis à un champ magnétique extérieur  $B_0$ . Un électron avec un moment de spin,  $m_s$ , de  $\frac{1}{2}$  peut avoir deux orientations dans un champ magnétique  $B_0$  qui sont  $m_s = +\frac{1}{2}$  et  $m_s = -\frac{1}{2}$ . L'électron aura deux états d'énergie  $E$ , de basse énergie et de haute énergie, quand le moment de spin sera respectivement parallèle et antiparallèle à  $B_0$ .

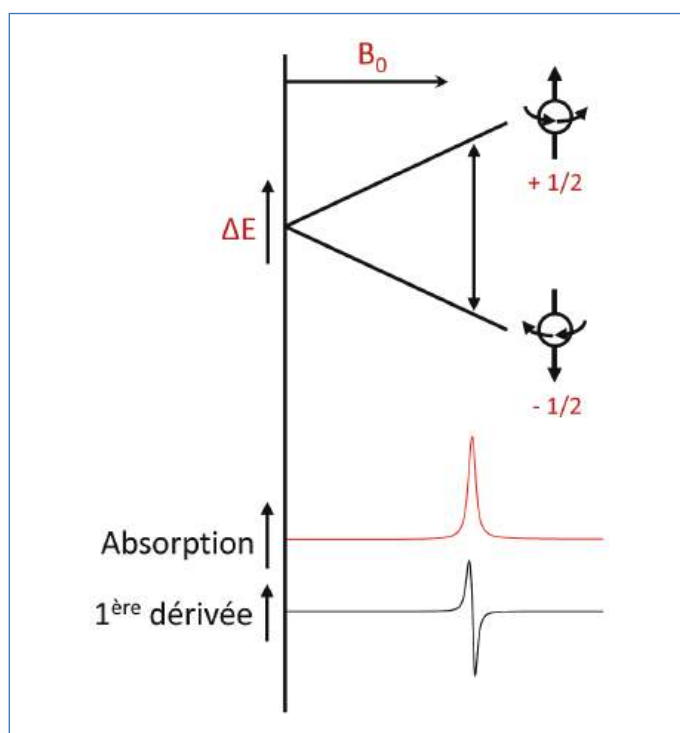


Figure 3 - Principe de spectroscopie RPE sur un électron libre dans un champ magnétique extérieur  $B_0$ . L'absorption correspond à la transition entre les deux états de spin parallèle et antiparallèle à  $B_0$ . La première dérivée correspond au spectre RPE enregistré.

représentent des valeurs expérimentales, respectivement la fréquence de la transition et le champ magnétique extérieur, et enfin  $g$  est une constante de proportionnalité nommée facteur de Landé (pour un électron libre  $g = g_e = 2,00232$ ). Cette constante  $g$  dépend de l'environnement de l'électron et informe sur la nature du radical observé.

Typiquement, la plupart des spectromètres expérimentaux travaillent avec une fréquence  $\nu$  autour de 9 GHz (domaine des micro-ondes) pour un champ  $B_0$  centré autour de 0,3 T (3 000 G). L'acquisition d'un spectre RPE se fait à fréquence  $\nu$  fixe tout en faisant varier la valeur du champ  $B_0$  par acquisition de la première dérivée de la transition (résonance). La dérivée de ce signal donne le spectre d'absorption correspondant (le spectre RPE), et une dérivée seconde permet d'obtenir l'aire sous le spectre d'absorption RPE. Cette aire comparée à une

référence appropriée permet de remonter à la concentration en radicaux observés.

De manière générale, les radicaux libres ont une durée de vie courte et sont difficilement observables à température ambiante. Mais un artifice expérimental permet de contourner cet obstacle : la méthode de « spin trapping », ou piégeage de radicaux. Un piègeur, ou agent de capture radicalaire (« spin trap agent »), est un composé diamagnétique qui réagit avec le composé d'intérêt paramagnétique, formant ainsi un nouveau radical plus stable que l'espèce radicalaire de départ (figure 4), permettant la détection par RPE. Ces agents de capture sont généralement utilisés pour stabiliser les radicaux de petite taille, étudiés en milieu physiologique, tels que les radicaux hydroxydes, superoxydes et organiques [11]. Un des agents de capture le plus couramment employé est le N-tert-butyle- $\alpha$ -phénylnitron (PBN).

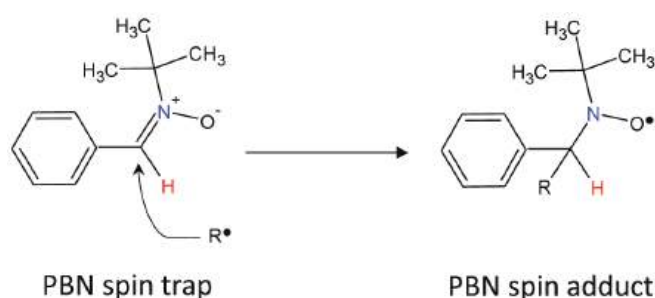


Figure 4 - Réaction de capture d'un radical ( $R^\bullet$ ) par l'agent de capture radicalaire PBN (« spin trap ») qui conduit à un adduit de spin (« spin adduct »).

La spectroscopie RPE est une technique particulièrement sensible (détection jusqu'à la nanomole) qui permet d'identifier des espèces radicalaires et des défauts paramagnétiques, et qui s'applique aussi bien au milieu solide que liquide. De plus, sans ajout d'un « spin trap », elle est non destructive. Sa mise en œuvre est relativement simple : l'échantillon est inséré dans un tube et placé dans la cellule de mesure.

La RPE permet non seulement de détecter des radicaux mais aussi de donner leur nature ( $RO^\bullet$ ,  $C^\bullet$ ...) au travers de la valeur du facteur de Landé  $g$  (équation 1) directement proportionnelle à la valeur du champ  $B_0$ . Dans certains cas, on peut accéder à la structure du radical observé. En effet, si dans l'environnement de l'électron non apparié (ou célibataire) se trouvent des éléments chimiques avec un moment de spin nucléaire non nul, il y a couplage entre spins électroniques et nucléaires. On parle alors de couplage hyperfin. Ce principe est similaire à celui de la RMN au niveau du nombre de pics et des constantes de couplage données par la distance entre ceux-ci. De plus, la RPE permet non seulement d'obtenir des informations sur les espèces radicalaires étudiées, mais aussi sur leur environnement moléculaire : la forme des spectres RPE apporte des informations sur des processus dynamiques comme des mouvements moléculaires.

### Application à l'étude de l'acide carminique

L'acide carminique (figure 5) est un colorant de la famille des anthraquinones de couleur rouge. Il est naturellement présent chez la cochenille qui produit cet acide pour se protéger des prédateurs. Malheureusement, la plupart des pigments rouges basés sur l'acide carminique (utilisés pour les teintures, les aquarelles...) sont connus pour leur forte sensibilité à la lumière [12].



Figure 5 - Aspect visuel (poudre) et structure moléculaire de l'acide carminique (acide 7-D-glucopyranosyl-3,5,6,8-tétra-hydroxy-1-méthyl-9,10-dioxo-anthracène-2-carboxylique).

Nous présentons ici l'étude de la photodécoloration de l'acide carminique adsorbé sur une argile, la montmorillonite – un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté –, traitée avec un polymère cationique, le chlorure de polydiallyldiméthylammonium ( $C_8H_{16}NCl$ )<sub>n</sub> [5]. En effet, la matrice joue un rôle sur la stabilité, due aux interactions entre le colorant et le support argileux. Ce travail fait suite à une précédente étude sur la gélification d'un matériau hybride organique-inorganique employé dans l'art pictural du XIX<sup>e</sup> siècle (résine utilisée par le peintre William Turner) [13].

Dans la plupart des cas, la photodégradation de colorants s'effectue au travers d'un mécanisme chimique, principalement radicalaire ; c'est pourquoi la RPE est une technique appropriée pour ce type d'étude.

### Effet de la lumière sur l'acide carminique dans l'argile

La spectroscopie RPE, en complément d'autres techniques expérimentales, est utilisée ici notamment pour évaluer la stabilité de l'acide carminique envers la lumière (la matrice a-t-elle une influence sur la photodécoloration ?) et obtenir des indices quant au mécanisme photochimique responsable de cette décoloration. À partir de là, il sera possible de bâtir une nouvelle stratégie de « photoprotection ». De plus, ces informations sont de première importance pour la conservation ou la restauration de l'héritage culturel.

Une première étape a été d'évaluer le comportement, au cours du temps, de l'acide carminique adsorbé dans l'argile modifiée quand il est exposé à la lumière ambiante. Pour cela, l'évolution du spectre RPE d'un échantillon fraîchement préparé et placé sous lumière ambiante a été suivie sur plusieurs mois. Les spectres RPE présentent trois contributions à 3 400 G, 3 430 G et 3 500 G (figure 6). Elles correspondent à des radicaux organiques attribués à l'acide carminique puisque le matériau contenant seulement le polymère cationique ne donne aucun signal RPE. La diminution de la transition RPE à 3 500 G peut être mise en relation avec la décoloration de l'échantillon, mais cela ne donne qu'une information relative à des instants donnés et à des temps longs.

Ainsi, cette expérience a été répétée, mais cette fois-ci en insolvant l'échantillon à des temps plus courts et échelonnés (l'insolation est séquentielle et non plus continue). On observe alors une augmentation de la quantité de radicaux formés (figure 7). De plus, l'utilisation de diodes électroluminescentes (DEL), centrées autour de 385 nm et 520 nm, montre que la photodécoloration est amorcée aussi bien par l'ultraviolet que par le visible.



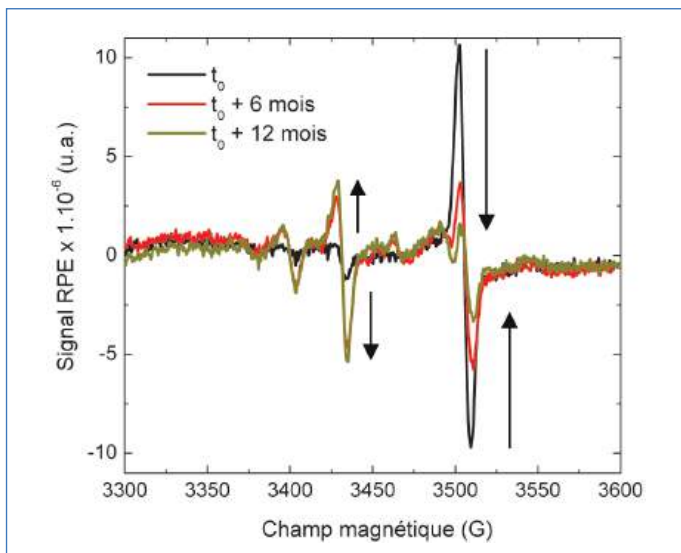


Figure 6 - Évolution du spectre RPE de l'acide carminique dans sa matrice argileuse modifiée exposé à la lumière ambiante [5]. La matrice argileuse est composée de montmorillonite, une argile de formule idéale  $\text{Na}_{0,4}[(\text{Si}_4)(\text{Al}_{1,6}\text{Mg}_{0,4})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$ , et de chlorure de polydiallyldiméthylammonium, un polymère cationique.

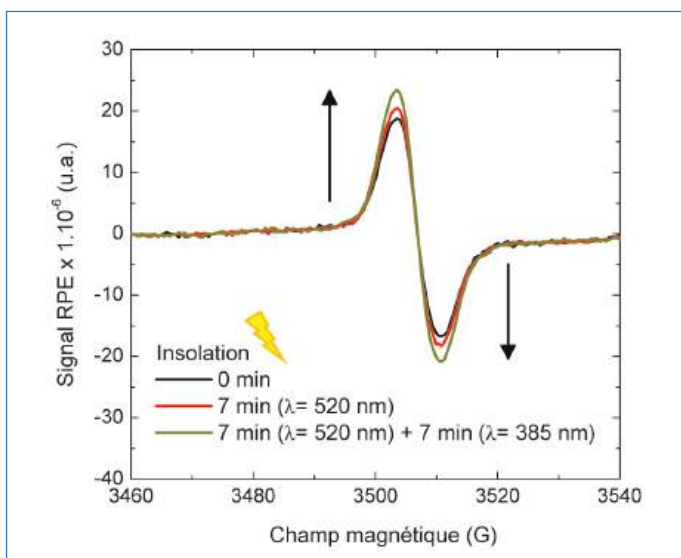


Figure 7 - Effet de l'insolation sur le spectre RPE d'une préparation fraîche d'acide carminique dans sa matrice argileuse modifiée [5]. La matrice argileuse est composée de montmorillonite et de chlorure de polydiallyldiméthylammonium. L'insolation est effectuée au moyen de diodes électroluminescentes d'irradiance  $\sim 10 \mu\text{W mm}^{-2}$ .

Les résultats reportés dans les figures 6 et 7 suggèrent que des radicaux issus de l'acide carminique sont impliqués dans le mécanisme de sa dégradation, et par conséquent dans sa décoloration. De plus, la dégradation de l'acide carminique a lieu pour une insolation dans le visible et s'intensifie après insolation dans l'ultraviolet. Cette information est intéressante d'un point de vue mécanistique car elle permet, par exemple, d'estimer l'énergie des liaisons de la molécule. Elle renseigne également sur les conditions de stockage et d'utilisation à privilégier ; il faut ainsi, par exemple, éviter au maximum une exposition des pigments aux lampes ayant une partie de leur spectre d'émission dans l'ultraviolet.

La durée d'insolation pouvant jouer un rôle, l'évolution de la transition à 3 500 G (correspondant aux radicaux issus de l'acide carminique) a été suivie sur un temps d'insolation plus long (jusqu'à 260 min) de l'échantillon d'acide carminique dans l'argile modifiée (figure 8). Deux faits marquants sont

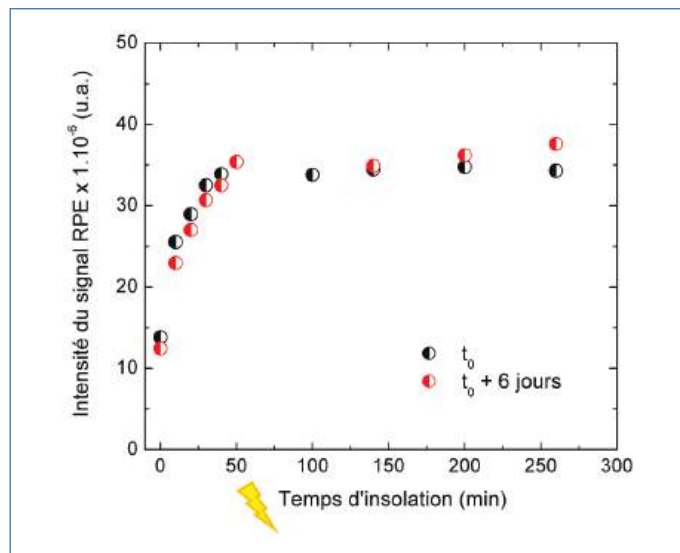


Figure 8 - Influence de la durée d'insolation sur l'acide carminique dans sa matrice argileuse modifiée. Le même échantillon a été insolé à 385 nm ( $t_0$ ), puis stocké dans le noir pendant six jours, puis à nouveau insolé. La matrice argileuse est composée de montmorillonite et de chlorure de polydiallyldiméthylammonium. L'insolation est effectuée au moyen d'une diode électroluminescente d'irradiance  $\sim 10 \mu\text{W mm}^{-2}$ .

observés : premièrement, un plateau est atteint quant à la formation de radicaux ; deuxièmement, si l'échantillon est laissé dans le noir pendant un temps assez long (six jours), on voit qu'il retrouve sa « configuration » d'origine ; puis à nouveau insolé, on retrouve la même quantité de radicaux. Ce résultat laisse supposer que la matrice a un rôle sur la photodégradation de l'acide carminique adsorbé sur l'argile modifiée. En effet, alors que l'acide carminique seul dans les peintures se dégrade de manière irréversible à la lumière, le phénomène semble plus complexe dans la matrice. De plus, les conditions d'insolation semblent avoir une influence. Alors que la figure 6 suggérait une dégradation dans le temps par la lumière ambiante, ici les résultats laissent suggérer un mécanisme radicalaire réversible. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées : soit un autre phénomène de dégradation plus lent que la photodégradation s'opère en parallèle et n'est effectif que si l'on considère de longues périodes, soit la réversibilité, qui semble avoir lieu pour de courtes périodes d'insolation, n'est pas totale et la dégradation n'est significative qu'au bout d'un temps significatif, soit on assiste à la formation de nouveaux radicaux à chaque cycle d'insolation provenant des produits de dégradation de l'acide carminique. Pour aller plus loin, cette observation expérimentale (figure 8) serait à corréler avec un suivi de couleur et sur plusieurs cycles d'insolation.

### Pour aller plus loin : détermination d'un possible mécanisme de dégradation

La spectroscopie RPE a également permis de mettre en évidence le caractère oxydant-réducteur de l'acide carminique, un comportement bien connu des dérivés d'antraquinone [14]. L'acide carminique est mis, soit en présence d'un accepteur d'électron (hexafluorophosphate de diphenyliodonium, DPI) pour simuler la photooxydation du colorant, soit en présence d'un donneur d'électron (diméthylaminobenzoate d'éthyle, EDB) pour simuler la photoréduction. Les spectres RPE correspondant à ces deux cas sont présentés en figure 9. L'augmentation du signal RPE montre que l'acide carminique

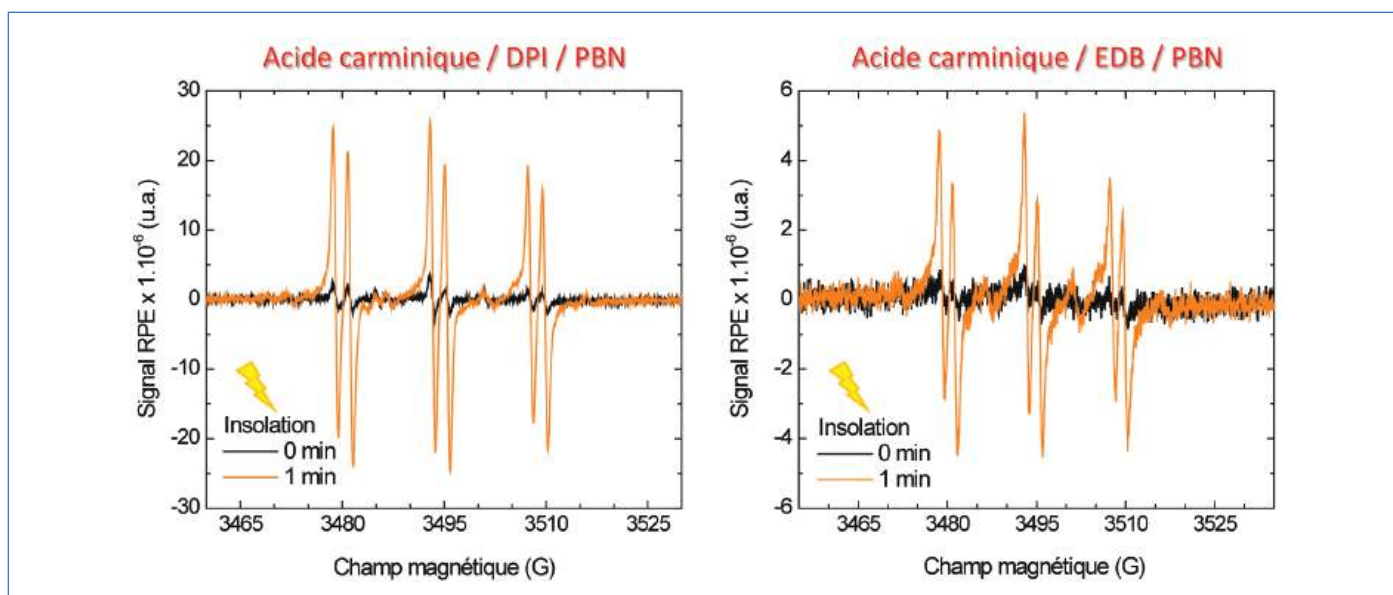


Figure 9 - Spectres RPE en solution (tert-butylbenzène) de l'acide carminique (CA) en présence de N-tert-butyle- $\alpha$ -phénylnitron (PBN) et d'hexafluorophosphate de diphenyliodonium (DPI) (à gauche) ou de diméthylaminobenzoate d'éthyle (EDB) (à droite), avant insolation et après 1 min d'insolation à 385 nm [5]. Le PBN est utilisé comme agent de capture de radicaux. L'insolation est effectuée au moyen d'une diode électroluminescente d'irradiance  $\sim 10 \mu\text{W mm}^{-2}$ . Un mécanisme d'oxydoréduction semble avoir lieu dans les deux cas présentés : l'oxydation de l'acide carminique à gauche ( $\text{CA} + \text{DPI} \rightarrow \text{CA}^{\bullet+} + \text{DPI}^{\bullet-}$ ), sa réduction à droite ( $\text{CA} + \text{EDB} \rightarrow \text{CA}^{\bullet-} + \text{EDB}^{\bullet+}$ ).

(CA) se comporte à la fois comme réducteur ( $\text{CA} \rightarrow \text{CA}^{\bullet+} + e^-$ ) et comme oxydant ( $\text{CA} + e^- \rightarrow \text{CA}^{\bullet-}$ ) sous insolation. D'autre part, la voltampérométrie cyclique a permis de mesurer les potentiels d'oxydation et de réduction, respectivement de 1,32 V et - 0,88 V, dans l'acétonitrile contenant de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte support, et avec une électrode au calomel saturé comme électrode de référence. Ces valeurs, typiques d'un assez bon caractère donneur et accepteur d'électron car suffisamment basses, sont en accord avec une potentielle photooxydation ou photoréduction de l'acide carminique.

Les spectres RPE permettent également de déterminer la nature des radicaux par comparaison des valeurs des constantes de couplages hyperfins (distance entre les pics) des adduits de spin avec des tables ou des références présentes dans la littérature [11]. Ici, ces valeurs suggèrent que les radicaux sont centrés sur l'oxygène ou sur le carbone.

Bien que la plupart de ces informations expérimentales soient obtenues en solution, loin des conditions expérimentales des expériences précédentes où l'on travaillait sur l'acide carminique adsorbé sur l'argile traitée avec un polymère cationique, elles donnent des indices quant à la réactivité du colorant.

Plusieurs mécanismes de photodégradation des anthraquinones ont été proposés et reportés dans la littérature. On peut en distinguer deux principaux : le premier met l'accent sur le rôle de l'oxygène [15], le second propose une compétition entre transfert de proton intramoléculaire à l'état excité (« excited state intramolecular proton transfer ») et formation d'un radical cation (« dark radical cation state ») par transfert d'électron qui promeut une transformation chimique irréversible de la molécule quand elle retourne à l'état fondamental, résultant en une décoloration [16]. Cependant, ces études ont été principalement menées dans des solvants, et les mécanismes reportés ne sont pas nécessairement extrapolables en milieu solide. La compréhension des mécanismes de dégradation des anthraquinones nécessite des études approfondies propres à leur matrice.

## Vers une meilleure conservation des pigments

La RPE est un outil puissant pour la détermination des mécanismes de dégradation de pigments impliquant des radicaux. Ici, un mécanisme radicalaire a pu être mis en évidence. Pour obtenir une image plus complète des phénomènes de dégradation mis en jeu, la RPE peut être complétée par d'autres techniques d'analyse : la diffraction des rayons X pour l'évolution de la structure du système, les spectroscopies vibrationnelles pour la nature des groupes fonctionnels et liaisons intramoléculaires des produits de dégradation, la RMN ou la spectrométrie de masse pour une identification plus précise de leur nature chimique, etc. Ainsi, une fois le mécanisme de dégradation connu, il est possible de le maîtriser, de l'empêcher au mieux, ou de le ralentir dans le cas des peintures anciennes pour les conserver. De plus, ce type d'étude permet le développement de nouvelles matrices pour les colorants qui pourront être utilisés non seulement dans le domaine de l'art, mais également dans l'industrie avec des applications dans la peinture, les matériaux, les cosmétiques, les teintures pour textile...

[1] Monico L. *et al.*, Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods. 1. Artificially aged model samples. 2. Original paint layer samples, *Anal. Chem.*, **2011**, *83*, p. 1214.

[2] [www.artic.edu/exhibitions/1959/renoir-s-true-colors-science-solves-a-mystery](http://www.artic.edu/exhibitions/1959/renoir-s-true-colors-science-solves-a-mystery) (avril 2014).

[3] Whitney A.V., Casadio F., Van Duyne R.P., Identification and characterization of artists' red dyes and their mixtures by surface-enhanced Raman spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **2007**, *61*, p. 994; Pozzi F., van den Berg K.J., Fiedler I., Casadio F., A systematic analysis of red lake pigments in French impressionist and post-impressionist paintings by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), *Raman Spectrosc.*, **2014**, *45*, p. 1119.

[4] Gómez-Romero P., Sanchez C., Hybrid materials. Functional properties. From Maya blue to 21<sup>st</sup> century materials, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, p. 57.

[5] Guillermin D. *et al.*, New pigments based on carminic acid and smectites: a molecular investigation, *Dyes and Pigments*, **2019**, *160*, p. 971.

[6] Salikhov K.M., Zavoiskaya N.E., Zavoisky and the discovery of EPR, *Resonance*, **2015**, *20*, p. 963.



[7] Zeeman P., The effect of magnetisation on the nature of light emitted by a substance, *Nature*, **1897**, 55, p. 347.

[8] Kochelaev B.I., Yabloko Y.V., *The Beginning of Paramagnetic Resonance*, World Scientific, **1995**; Blondin G., Frapart Y.-M., La résonance paramagnétique électronique, *L'Act. Chim.*, **1996**, 7, p. 112; Eaton G.R., Eaton S.S., Salikhov K.M., *Foundations of Modern EPR*, World Scientific, **1998**; Bertrand P., *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique : fondements*, EDP Sciences, **2010**; Dossier « La montée en puissance de la RPE », Duboc C. (coord.), *L'Act. Chim.*, **2019**, 443, p. 7-49.

[9] Faraday M., Recherches expérimentales sur l'électricité (mémoire lu à la Société Royale de Londres le 28 novembre 1850), *Ann. Chim. Phys.*, **1852**, 34, p. 243.

[10] Zavoisky E., Paramagnetic absorption in perpendicular and parallel fields for salts, solutions and metals, Thèse de doctorat, Kazan University, **1944**; Zavoisky E., Spin-magnetic resonance in paramagnetics, *Fizicheskii Zhurnal*, **1945**, 9, p. 211.

[11] Buettner G.R., Spin trapping: ESR parameters of spin adducts, *Free Radic. Biol. Med.*, **1987**, 3, p. 259.

[12] Berrie B.H., Strumfels Y., Change is permanent: thoughts on the fading of cochineal-based watercolor pigments, *Heritage Science*, **2017**, 5(30), p. 1.

[13] de Viguier L. et al., A 19<sup>th</sup> century "ideal" oil paint medium: a complex hybrid organic-inorganic gel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 1619.

[14] Dryhurst G., *Biological Electrochemistry*, Vol. 1, Elsevier, **2012**.

[15] Kuramoto N., Kitao T., Mechanism of the photofading of dye: contribution of singlet oxygen to the photofading of aminoanthraquinone dyes, *Dyes and Pigments*, **1981**, 2, p. 133; Machatová Z. et al., Study of natural anthraquinone colorants by EPR and UV/vis spectroscopy, *Dyes and Pigments*, **2016**, 132, p. 79.

[16] Tan J.A. et al., Contributions from excited-state proton and electron transfer to the blinking and photobleaching dynamics of alizarin and purpurin, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, p. 97; Miliani C. et al., Photochemistry of artists' dyes and pigments: towards better understanding and prevention of colour change in works of art, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, p. 7324.

**Fabrice MORLET-SAVARY\***, chargé de recherche au CNRS, **Violine GÉRARD**, chercheuse postdoctorale, et **Jacques LALEVÉE\***, professeur à l'Université de Haute-Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), équipe de Chimie radicalaire et macromoléculaire (UMR 7361).

**Maguy JABER**, professeure à la Sorbonne et chercheuse au Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), CNRS UMR 8220, Paris.

\* Auteurs correspondants.

Courriels : [fabrice.morlet-savary@uha.fr](mailto:fabrice.morlet-savary@uha.fr) ; [jacques.lalevee@uha.fr](mailto:jacques.lalevee@uha.fr)



Fondation de la Maison de la Chimie

GRAND  
PRIX  
2020



Secrétariat du Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie  
26, rue Saint-Omer - 75007 Paris - France  
Tél : +33 (0)1 43 62 37 18  
[previdenza@maisondelachimie.com](mailto:previdenza@maisondelachimie.com)

Ce GRAND PRIX est destiné à récompenser une œuvre originale concernant la chimie, au bénéfice de l'homme, de la vie, de la société ou de la nature

En 2020, son montant sera de 35 000 euros

Créé en 1986,  
le Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie a été attribué ces dernières années :

- aux Professeurs Gérard Ferey et Jean Fréchet en 2010
- au Professeur Ludwik Leibler en 2012
- au Professeur Jean-Pierre Sauvage en 2014
- au Professeur Vincenzo Balzani en 2016
- aux Professeurs Thomas Ebbesen et Susumu Kitagawa en 2018

En 2020, il sera décerné à une ou plusieurs personnes physiques, quelle qu'en soit la nationalité

\*

**Les candidatures devront être obligatoirement présentées par une société savante ou par un organisme scientifique national ou international.**

Elles seront soumises par courrier électronique, au Secrétariat du Grand Prix, à l'aide du formulaire prévu à cet effet, accompagné d'un argumentaire, en français ou en anglais, justifiant la candidature. Elles seront examinées par un jury composé d'éminents représentants de la communauté scientifique internationale. Les candidatures non retenues précédemment peuvent faire l'objet d'une nouvelle présentation.

**Les candidatures devront parvenir au Secrétariat le 30 avril 2020 au plus tard.**

De plus amples informations ainsi que le formulaire de candidature sont disponibles sur notre site:  
**Fondation de la Maison de la Chimie**

**Président :**  
B. BIGOT  
Directeur Général, ITER  
Organization  
Président, Fondation de  
la Maison de la Chimie

**Secrétaire scientifique :**  
Professeur N.J. MOREAU

**Membres du Jury :**  
J. COSSY - Membre de l'Académie des Sciences, Professeur, ESPCI, Paris, France  
P. GOYA - Professeur, Instituto de Química Médica, CSIC, Madrid, Espagne  
M. W. HOSSEINI - Professeur de Classe exceptionnelle, Institut Le Bel, Strasbourg, France  
J. LUCAS - Membre de l'Académie des Sciences, Professeur émérite, Institut des Sciences Chimiques, Rennes, France  
L. MAREK - Professeur, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel  
R. REAU - Directeur Scientifique R&D, Air Liquide, Jouy-en-Josas, France  
M. ROHMER - Membre de l'Académie des Sciences, Professeur, Institut Le Bel, Strasbourg, France  
C. SANCHEZ - Membre de l'Académie des Sciences, Professeur, Collège de France, Paris, France  
P. SAUTET - Membre de l'Académie des Sciences, Professeur, University of California, Los Angeles, USA  
J.P. SAUVAGE - Prix Nobel 2016, Professeur émérite, Université de Strasbourg, France

## Spin trapping : la chasse aux intermédiaires radicalaires

**Résumé** Le spin trapping couplé à la RPE est une méthode de détection des radicaux à courte durée de vie. Son efficacité dans la caractérisation d'intermédiaires radicalaires est illustrée par trois exemples choisis dans les domaines de la chimie organique et de la polymérisation.

**Mots-clés** Spin trapping, RPE, intermédiaire radicalaire, adduit de spin, mécanisme réactionnel.

**Abstract** Spin trapping: running after the radical intermediates

The EPR/spin trapping method allows the detection of short-lived radicals. Three examples of its use are given to illustrate its efficiency in radical intermediate characterization in the fields of organic chemistry and polymerization.

**Keywords** Spin trapping, EPR, radical intermediate, spin adduct, reaction mechanism.

La RPE est la technique de choix pour l'étude des espèces radicalaires, à condition toutefois que ces composés soient suffisamment stables pour s'accumuler dans le milieu et atteindre une concentration stationnaire permettant leur détection. Mais comment faire lorsqu'un radical a une durée de vie excessivement courte et ne peut pas être détecté par RPE de façon conventionnelle ? Ce cas se rencontre fréquemment dans de très nombreux processus radicalaires en biochimie, chimie organique, polymérisation ou encore en catalyse. Le « spin trapping » (piégeage de spin), décrit il y a cinq décennies [1-3], offre alors un moyen de résoudre le problème. Un rapide examen de la bibliographie montre que l'immense majorité des applications de cette technique se situent dans le domaine de la biologie et de la recherche biomédicale [4]. Ceci résulte de l'observation que la production d'espèces oxygénées ou azotées réactives, notamment radicalaires, est associée au développement de nombreuses pathologies [5]. Mais la méthode du spin trapping peut aussi s'avérer très efficace pour l'étude de processus radicalaires dans de nombreux autres domaines de la chimie, par exemple en vue de l'amélioration de procédés catalytiques, de l'identification de polluants atmosphériques, de l'étude de matériaux inorganiques, de la détermination de mécanismes en chimie organique, ou encore de l'élaboration de nouveaux polymères, pour n'en citer que quelques-uns [6]. Néanmoins, force est de constater qu'en dehors des études biochimiques, peu de chimistes recourent à cette technique analytique pourtant utile dès lors que l'on soupçonne la présence d'intermédiaires radicalaires. Dans l'optique de montrer les potentialités de cette approche en chimie, nous avons choisi de décrire son utilisation dans trois exemples d'études mécanistiques réalisées dans nos équipes, dans les domaines de la synthèse organique et de la polymérisation.

### La méthode spin trapping/RPE

Cette technique implique l'addition d'un radical fugace sur un piège (spin trap) diamagnétique pour former un adduit de spin paramagnétique de durée de vie suffisante pour une détection par RPE. L'analyse du spectre de l'adduit permet d'identifier un type de radical, et dans les cas les plus favorables, d'en déterminer la structure précise. La mise en œuvre d'une expérience de spin trapping est très simple mais nécessite que l'on se pose certaines questions à propos de la stabilité du piège dans le milieu considéré, de la durée de vie de

l'adduit, de la vitesse de piégeage, de la possibilité de former des espèces radicalaires stables autres que les adduits de spin, etc. Des informations plus détaillées sur la procédure à suivre pour éviter tous les écueils peuvent être trouvées dans les références [1-3].

Les pièges classiques sont soit des composés nitroso, soit des nitrones. Dans tous les cas, l'addition d'un radical R' sur un piège P conduit à la formation d'un nitroxyde, classiquement noté P-R (voir figure 1). Sur un piège nitroso, R' s'additionne sur l'azote et se retrouve à proximité du centre paramagnétique

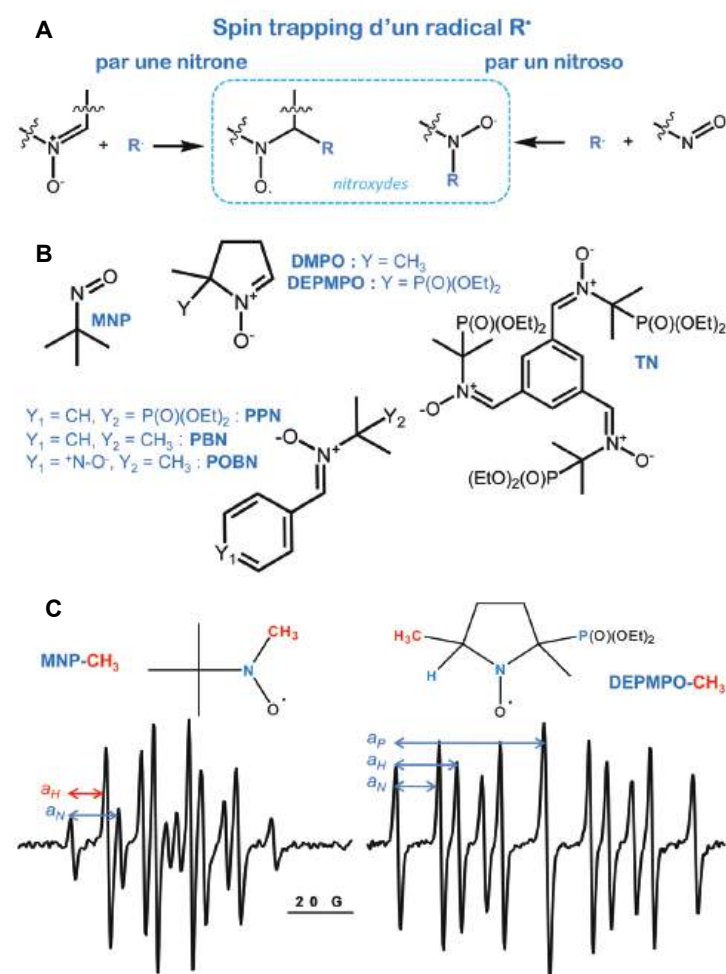


Figure 1 - A) Piégeage d'un radical par un composé nitroso ou une nitron. B) Structure de quelques pièges usuels. C) Spectres de RPE des adduits MNP-CH<sub>3</sub> et DEPMPPO-CH<sub>3</sub>; la constante de couplage avec les noyaux H du radical méthyle piégé est matérialisée par une flèche rouge.

dans le nitroxyde formé, donnant des spectres de RPE plus caractéristiques de l'espèce piégée. Mais les composés nitroso ont aussi des inconvénients importants : dimérisation, adduits parfois instables, formation de nitroxydes parasites par décomposition ou suite à une éne-réaction... Les nitrones quant à elles sont souvent stables dans toutes sortes de milieux, parfois même sous irradiation ou à des températures élevées, et piègent une large gamme de radicaux. Leur inconvénient majeur est le peu d'informations contenues dans les spectres des adduits : R' s'additionne sur le carbone du groupe nitronyle et se trouve donc plus éloigné du centre paramagnétique dans l'adduit.

Le spectre RPE d'un adduit présente généralement un grand nombre de raies en raison des couplages hyperfins entre l'électron célibataire et le noyau  $^{14}\text{N}$  (spin nucléaire  $I = 1$ ) du groupe nitronyle, les protons ( $I = 1/2$ ) en  $\alpha$  ou en  $\beta$  de l'azote et également le noyau  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ ) dans le cas des pièges  $\beta$ -phosphorés. L'analyse de la structure du spectre, généralement complétée par des simulations pour déterminer précisément les constantes de couplage hyperfin  $a_x$ , conduit à des informations structurales sur R'. À titre d'exemple, la figure 1C montre les spectres enregistrés après piégeage de  $^{\bullet}\text{CH}_3$  par MNP et DEPMPO : ce n'est qu'avec le nitroso qu'on observe des couplages provenant du radical méthyle.

### Trois exemples d'application

#### Formation d'un endoperoxyde : élucidation d'un mécanisme mystérieux...

De nombreux antipaludiques naturels ou synthétiques (e.g. artémisinine, BO7, arteflène, trioxaquinones...) présentent dans leur structure un pont endoperoxyde essentiel à leur activité [7]. En effet, en présence de Fe(II), le pont est rompu, donnant lieu à des radicaux centrés sur l'oxygène qui se réarrangent à radicaux carbonés pouvant alkyler des cibles vitales pour le parasite. Dans le cadre de la recherche de nouvelles molécules plus efficaces, nous nous sommes intéressés à

la synthèse d'endoperoxydes naturels extraits des feuilles d'*Eucalyptus grandis*. Ces composés, appelés facteurs G (pour « growth regulators »), jouent le rôle de phytohormones et régulateurs de croissance et sont impliqués dans la défense de la plante [8]. Leur synthèse passe par une fixation spontanée du dioxygène sur un diéno.

Cette réaction biomimétique, qui survient dans la plante au moment d'un stress hydrique, nous a intrigués car elle se fait alors que l'on est confronté à la barrière de spin, entre l'oxygène fondamental (triplet) et le diéno (singulet). Il faut noter que l'oxygénation de diènes conjugués nécessite en général l'emploi d'un photosensibilisateur et peu d'exemples d'addition spontanée du dioxygène (autoxydation) sont décrits, alors que leur mécanisme n'est jamais explicité. Nous avons néanmoins fait de cette autoxydation l'étape clé de notre synthèse, la formation des endoperoxydes à partir de l'acide syncarpique étant directe (voir la figure 2 montrant la formation d'une base de Mannich entre l'acide syncarpique et l'aldéhyde choisi, l'hydrolyse acide puis l'addition spontanée de  $\text{O}_2$  sur le diéno). Il était dès lors plus qu'intéressant d'en comprendre le mécanisme.

Des travaux préliminaires nous ont conduit à envisager un processus radicalaire et à réaliser une étude par spin trapping/RPE. Après oxygénation d'une solution de précurseur du facteur G3 ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ) contenant une nitrone, un spectre de RPE intense et correspondant à l'adduit d'un radical carboné a été systématiquement détecté, suggérant un mécanisme selon deux voies possibles, notées I et II dans la figure 3 [9].

L'utilisation d'un précurseur marqué au  $^{13}\text{C}$  a produit avec la nitrone TN un adduit dont le spectre RPE présente un couplage hyperfin avec le  $^{13}\text{C}$ , démontrant que l'intermédiaire  $\text{I}_1$  a été piégé et donc que la réaction se fait selon la voie I (figure 4).

La structure précise de l'adduit a pu être confirmée par spectrométrie de masse en tandem et l'étude mécanistique a été confortée par des calculs de chimie quantique [10]. En effet, l'addition d'oxygène fondamental (état triplet) sur le diéno

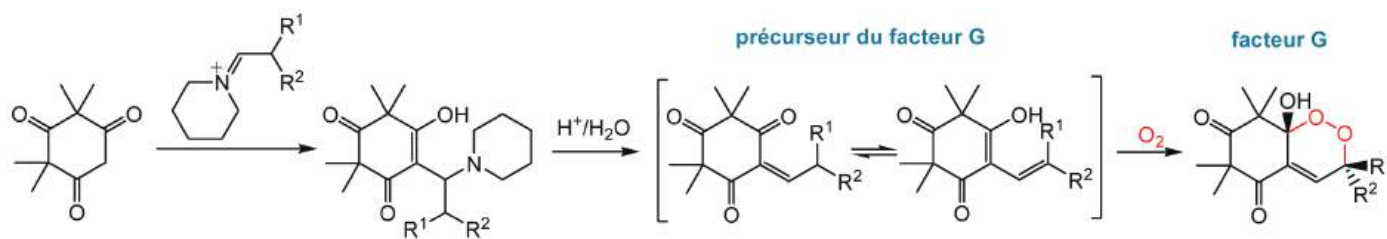


Figure 2 - Synthèse des facteurs G (la synthèse est décrite dans la réf. [7]) ; le pont endoperoxyde formé est représenté en rouge.

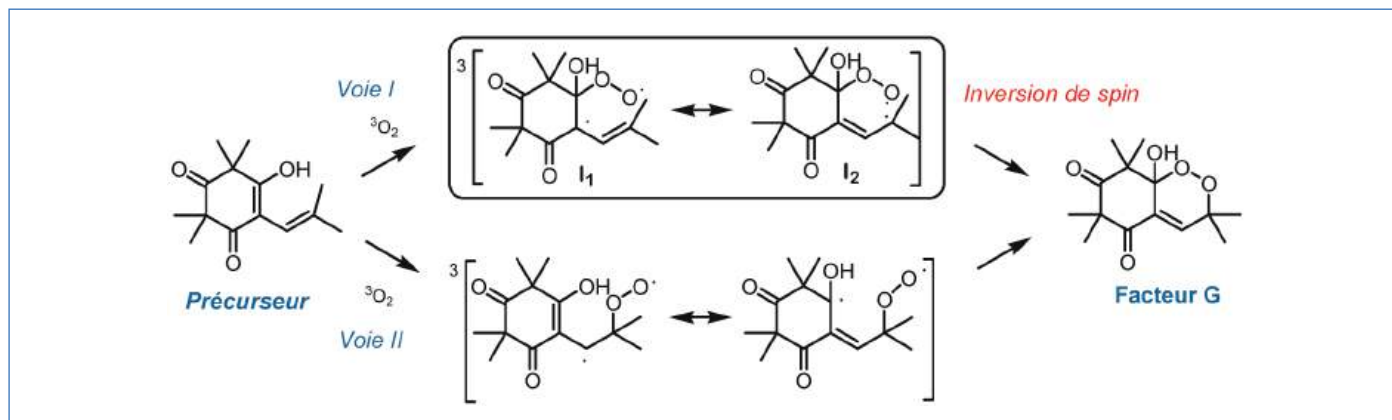


Figure 3 - Biradicaux postulés lors de la réaction d'autoxydation ; deux voies sont envisagées ici, notées I et II.



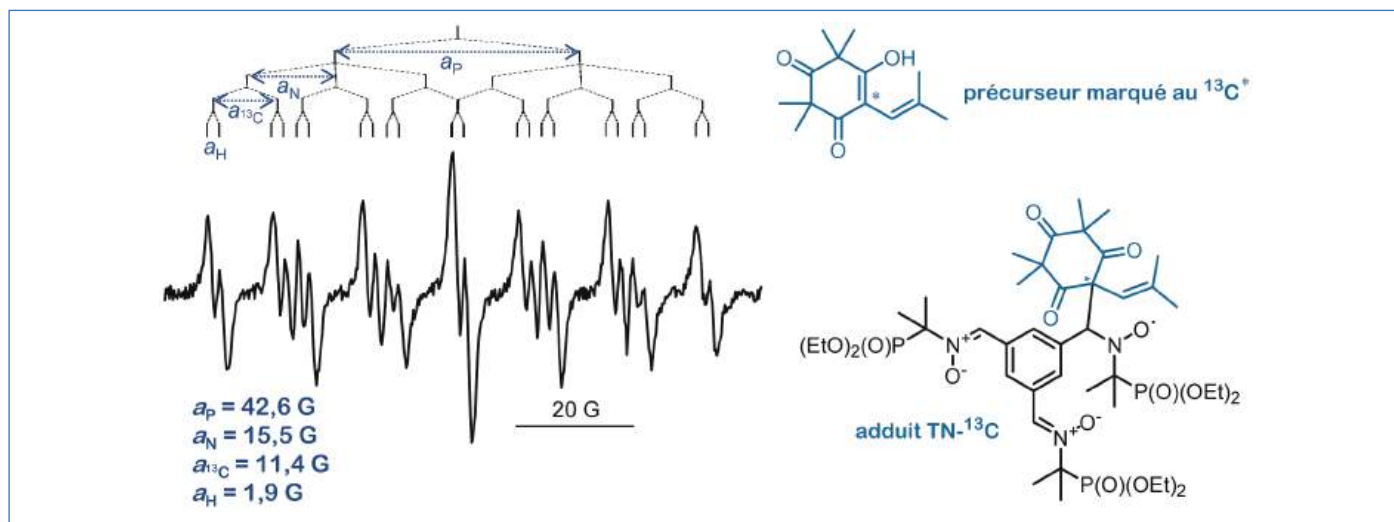


Figure 4 - Mise en évidence par spin trapping/RPE de l'intermédiaire radicalaire  $I_1$  représenté dans la figure 3.

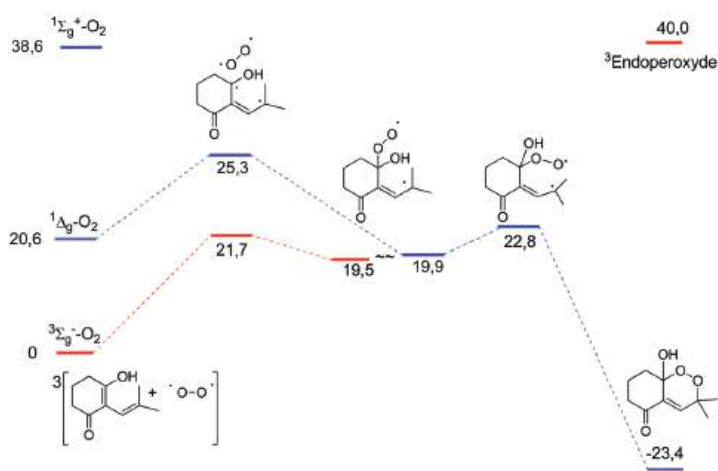


Figure 5 - Chemin réactionnel de l'autoxydation calculé par méthode DFT et enthalpies relatives en kcal/mol.

conduit à des biradicaux (triplet) qui doivent évoluer pour finalement conduire à l'endoperoxyde (singlet) après cyclisation. Le chemin réactionnel ainsi décrit (figure 5) est en bonne adéquation avec les intermédiaires mis en évidence par RPE et spectrométrie de masse. L'intervention d'oxygène singulet (chemin en bleu, figure 5) est effectivement beaucoup plus coûteuse en énergie. Sur le chemin de l'état triplet (en rouge, figure 5), une inversion de spin se produit sur l'intermédiaire biradicalaire situé à 19,5 kcal/mol, où les deux états sont dégénérés.

### Fluoroalkylation radicalaire : une nouvelle méthodologie de synthèse de molécules organofluorées

L'introduction d'atomes de fluor dans une molécule organique modifie profondément ses propriétés et a permis des avancées majeures en sciences des matériaux, en agrochimie et en sciences du vivant. Ainsi, environ le tiers des molécules utilisées en pharmacologie et la moitié des composés à action phytosanitaire comportent dans leur structure un ou plusieurs atomes de fluor (des exemples sont décrits dans la réf. [11]), alors même qu'il n'existe dans la nature aucun composé organofluoré. On comprend donc aisément tout l'intérêt de développer de nouvelles voies d'accès à ces composés. Par ailleurs, la génération de radicaux par catalyse photoredox a récemment connu un renouveau assez remarquable. Cette méthodologie permet de produire des espèces radicalaires dans

des conditions particulièrement douces à l'aide d'un catalyseur ou d'un colorant photosensible activé par une source de lumière non invasive (LED ou lampe à économie d'énergie, voire lumière solaire). Cette approche a eu un impact particulièrement marqué en chimie des groupes perfluoroalkylés [12]. En effet, les réactifs de Umemoto, Togni et Shibata, utilisés comme source électrophile du groupe  $\text{CF}_3$ , peuvent être réduits et ainsi délivrer le radical trifluorométhyle.

Nous avons tout d'abord montré l'intérêt de cette stratégie dans des réactions multicomposants, puis décrit de nouveaux réactifs de fluoroalkylation (sulfoximines et sulfilimino-iminiums) [13]. L'intérêt de ces composés est notamment l'opportunité de faire varier la nature de la chaîne perfluorée ( $R_F = \text{C}_4\text{F}_9, \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{Br}, \text{CF}_2\text{H}, \text{CFCl}_2$ , figure 6). Lors de nos transformations, un catalyseur passe dans un état excité (par irradiation avec des LED bleues) et est alors suffisamment réducteur pour générer le radical trifluorométhyle à partir des précurseurs de la figure 6. Cette espèce peut ensuite s'additionner sur une double liaison, conduisant ainsi à un autre radical. Son oxydation permet de régénérer l'espèce catalytique et un cation alors piégé par un nucléophile présent dans le milieu.

Afin d'étayer le mécanisme proposé, des études de spin trapping ont été menées sur plusieurs systèmes producteurs de radicaux avec divers spin traps de type nitroso ou nitron [13]. Selon le réactif utilisé, nous avons pu piéger toute une série de radicaux  $R_F$ , comme  $^{\bullet}\text{CF}_3, ^{\bullet}\text{CF}_2\text{Br}, ^{\bullet}\text{CFCl}_2$  ou encore  $^{\bullet}\text{C}_4\text{F}_9$ . Les résultats les plus marquants ont été obtenus avec le spin trap MNP, qui a systématiquement conduit à l'identification du radical piégé. Les spectres de RPE des adduits obtenus après addition des divers radicaux donnent des signatures très caractéristiques, comme le montre la figure 7. Pour chacune des réactions étudiées, le radical carboné secondaire formé après addition de  $R_F$  sur l'oléfine a aussi été détecté. La méthode spin trapping/RPE a permis ici de démontrer de manière directe le caractère radicalaire de ces réactions, ainsi que d'identifier deux intermédiaires radicalaires impliqués dans le mécanisme.

### Les systèmes RFRP : un procédé alternatif de polymérisation radicalaire

Les systèmes de polymérisation de type redox (RFRP, « redox free radical polymerization ») sont actuellement très utilisés dans de très nombreuses et très diverses applications (pour

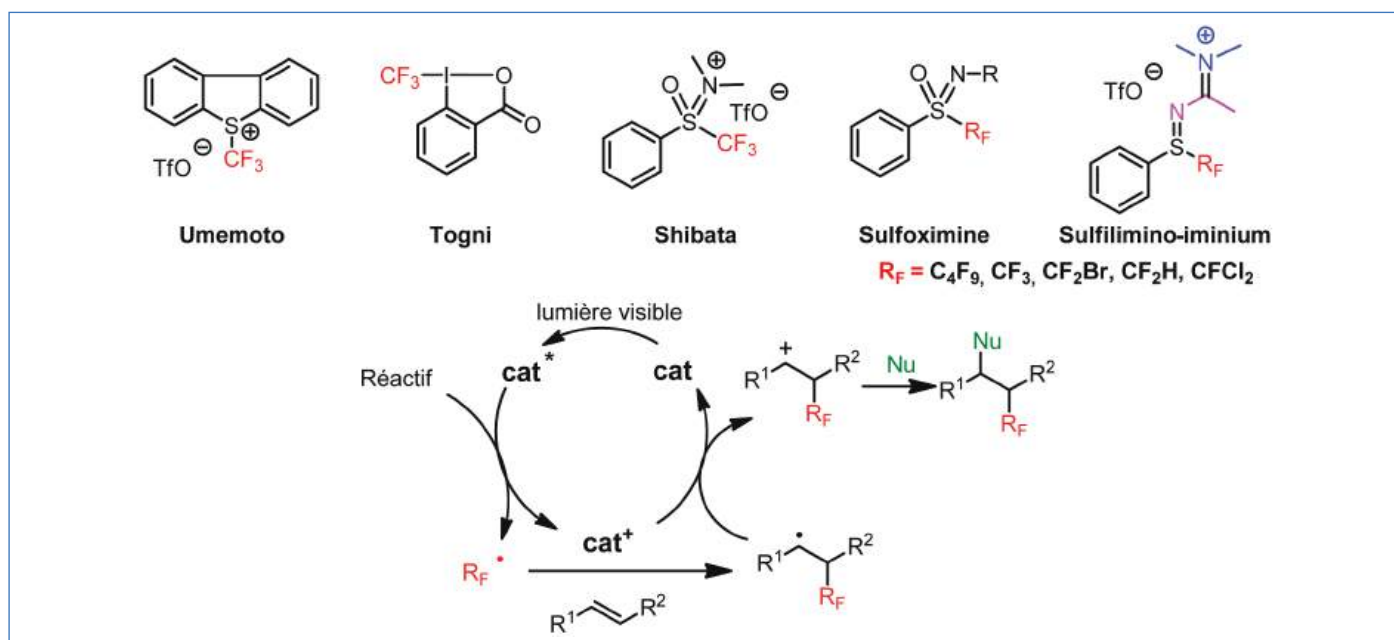


Figure 6 - Réactifs de trifluorométhylation ou perfluoroalkylation électrophiles et utilisation en catalyse photoredox.

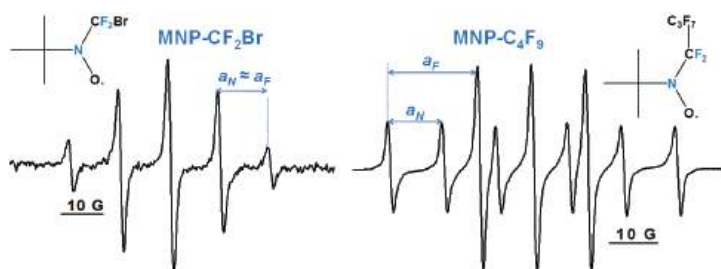


Figure 7 - Spectres des adduits MNP-CF<sub>2</sub>Br ( $a_N = 12,5$  G et  $a_F = 12$  G, 2F) et MNP-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> ( $a_N = 11,6$  G et  $a_F = 19,3$  G, 2F) démontrant la nature radicalaire du mécanisme et permettant l'identification précise du radical piégé.

n'en citer que quelques-unes : chevilles chimiques dans le domaine du bâtiment, colle en électronique, ciment dentaire en dentisterie, etc.). Les systèmes d'amorçage redox les plus employés sont basés sur une réaction amine/peroxyde souvent très efficace. Cependant, trouver des alternatives aux amines (classées toxiques) ainsi qu'aux peroxydes (souvent classés dangereux à cause de leur réactivité) est devenu un enjeu de recherche important [14].

Dans le cadre de nos travaux sur le développement de nouveaux systèmes redox impliquant un complexe organométallique, la technique spin trapping/RPE s'est révélée un outil de choix pour caractériser les mécanismes réactionnels mis en jeu (figure 8), une meilleure compréhension de ces mécanismes pouvant donner lieu à des améliorations de procédés. Un exemple récent est basé sur l'échange de ligand entre le complexe de manganèse(III) acétylacétonate, Mn(acac)<sub>3</sub>, et un agent de réducteur tel que la 2-acétylbutyrolactone Dket1 (figure 8, réaction A) [15].

L'analyse par RPE d'une solution de Mn(acac)<sub>3</sub> en présence de Dket1 et de la  $\alpha$ -phényl-*N-tert*-butylnitronne (PBN) combinée à des calculs par méthode DFT a permis d'identifier l'adduit PBN-Dket1 (figure 8B), dont la signature est différente de celle de PBN-acac. Utilisée en combinaison avec d'autres méthodes analytiques (comme la spectrométrie de masse), l'identification par spin trapping/RPE de la nature des radicaux formés a permis de mieux comprendre le rôle du métal et d'avancer un mécanisme (figure 8A) qui aboutirait à la formation d'un radical Dket1<sup>•</sup>. Le complexe Mn(acac)<sub>3</sub> arracherait un

atome d'hydrogène de Dket1 pour conduire au radical Dket1<sup>•</sup> et à de l'acétylacétone (acacH). L'intermédiaire réactionnel serait la forme énolate de Dket1 coordonnée à Mn(III) qui a perdu un ligand sous la forme acacH. Ce complexe de Mn(III)-énolate se réduit en Mn(II) en libérant le radical Dket1<sup>•</sup> qui est proposé comme étant l'espèce amorçante de la réaction de polymérisation de type RFRP (figure 8A).

## Une méthode au potentiel sous-employé

Depuis plusieurs décennies, le spin trapping couplé à une détection RPE est très largement employé *in vitro* comme *in* ou *ex vivo* par de nombreuses équipes pour étudier par exemple des processus physiopathologiques liés au stress oxydant ou au métabolisme de xénobiotiques. Au travers des trois exemples présentés ici, nous espérons avoir convaincu que la méthode peut aussi conduire à des résultats majeurs dans l'étude de mécanismes réactionnels, bien qu'elle soit largement sous-employée dans ce domaine. Dans le premier cas, elle a permis d'expliquer une fixation spontanée d'oxygène, contribuant ainsi à une meilleure compréhension des phénomènes d'autoxydation. Dans le deuxième cas, la nature radicalaire d'une nouvelle méthodologie de synthèse de molécules organofluorées a été démontrée. Dans le troisième exemple enfin, l'approche par spin trapping, couplée à d'autres méthodes, intervient dans l'élaboration de nouvelles voies de polymérisation radicalaire. D'autres exemples d'application en chimie peuvent être trouvés dans les articles de la référence [6].

Il existe une grande variété de pièges disponibles et on en trouvera le plus souvent un adapté à l'expérience à mener. Il convient néanmoins de bien connaître les limites de la méthode afin d'éviter tout artéfact ou erreur d'interprétation [1-2]. Bien qu'elle autorise parfois l'identification de l'espèce piégée, elle ne permet souvent que de déterminer quel type de radical a été piégé (alkyle, peroxy, alkoxy, etc.). Une caractérisation structurale pourra alors nécessiter un marquage isotopique du piège ou du substrat, l'utilisation conjointe d'une autre technique analytique (e.g. spectrométrie de masse), ou encore des calculs de chimie quantique.



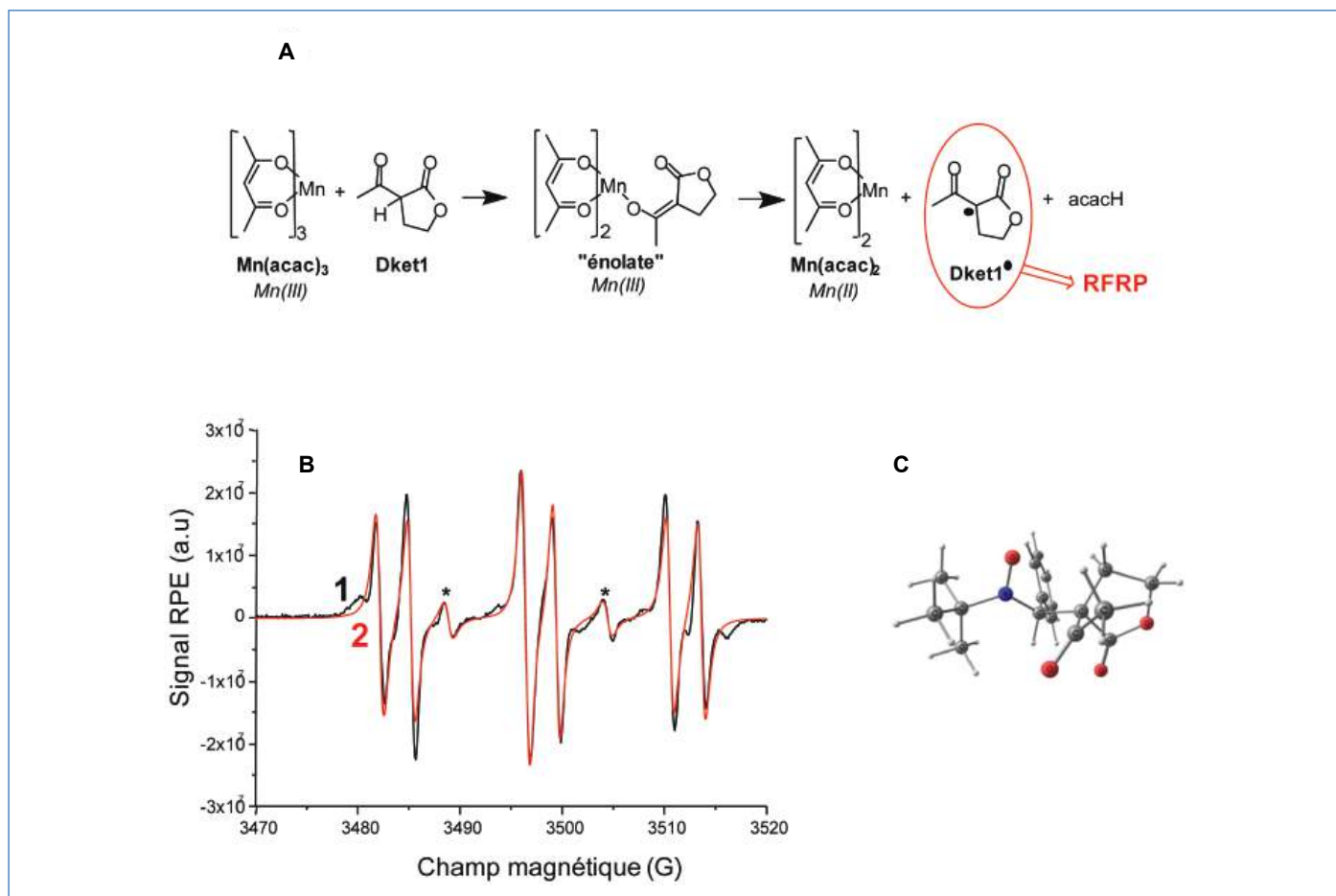


Figure 8 - (A) Mécanisme redox proposé pour la formation de radicaux amorceurs. (B) Spectres RPE expérimental (en noir) et calculé (en rouge) obtenus par capture du radical Dket1<sup>•</sup> par PBN. (C) Structure calculée par modélisation moléculaire de l'adduit PBN-Dket1.

[1] Janzen E.G., Spin trapping, *Account. Chem. Res.*, **1971**, 4, p. 31 ; Perkins M.J., Spin trapping, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1980**, 17, p. 1.

[2] Lauricella R., Tuccio B., Détection et caractérisation de radicaux libres après piégeage de spins, in *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique : applications*, P. Bertrand (dir.), EDP Sciences, **2014**, p. 49-78.

[3] Buettner G., Spin trapping: ESR parameters of spin adducts, *Free Rad. Biol. Med.*, **1987**, 3, p. 259.

[4] Davies M., Detection and characterization of radicals using electron paramagnetic resonance (EPR) spin trapping and related methods, *Methods*, **2016**, 109, p. 21.

[5] Halliwell B., Free radicals and antioxidants: quo vadis?, *Trends Pharmacol. Sci.*, **2011**, 32, p. 125 ; Poprac P., Jomova K., Simunkova M., Kollar V., Rhodes C., Valko M., Targeting free radicals in oxidative stress-related human diseases, *Trends Pharmacol. Sci.*, **2017**, 38, p. 592.

[6] Conte M., Chechik V., Spin trapping of radical intermediates in gas phase catalysis: cyclohexane oxidation over metal oxide, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, p. 3991 ; Tong H. et al., Reactive oxygen species formed in aqueous mixtures of secondary organic aerosols and mineral dust influencing cloud chemistry and public health in the Anthropocene, *Faraday Disc.*, **2017**, 200, p. 318 ; Das B., Chirila A., Tromp M., Reek J., de Bruin B., Co<sup>III</sup>-carbene radical approach to substituted 1H-indenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, p. 8968.

[7] Ruiz J., Azéma J., Payrastra C., Baltas M., Tuccio B., Vial H., André-Barrès C., Antimalarial bicyclic peroxides belonging to the G-factor family: mechanistic aspects of their formation and iron (II) induced reduction, *Cur. Topics Med. Chem.*, **2014**, 14, p. 1668.

[8] Ghisalberti E., Bioactive acylphloroglucinol derivatives from Eucalyptus species, *Phytochem.*, **1996**, 41, p. 7.

[9] Triquigneaux M., Charles L., André-Barrès C., Tuccio B., A combined spin trapping/EPR/mass spectrometry approach to study the formation of a cyclic peroxide by dienolic precursor autoxidation, *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, 8, p. 1361.

[10] André-Barrès C., Carissan Y., Tuccio B., Theoretical studies of autoxidation of 2-alkylidene-1,3-cyclohexadione leading to bicyclic-hemiketalendoperoxides, *ACS Omega*, **2017**, 2, p. 5357.

[11] Billard T., Magnier E., Fluor et santé, *L'Act. Chim.*, **2017**, 421, p. 31 ; Schmitt E., Commare B., Panossian A., Vors J., Pazenok S., Leroux F., Synthesis of mono- and bis(fluoroalkyl)-pyrimidines from FARs, fluorinated acetoacetates, and malononitrile provides easy access to novel high value pyrimidine scaffolds, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, p. 1311.

[12] Dagousset G., Carboni A., Masson G., Magnier E., Visible light-induced (per)fluoroalkylation by photoredox catalysis, in *Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds*, H. Groult, F. Leroux, A. Tressaud (eds), Elsevier, **2016**, p. 389-426.

[13] Daniel M., Dagousset G., Diter P., Klein P.-A., Tuccio B., Goncalves A.-M., Masson G., Magnier E., Fluorinated sulfoniminoiminiums: efficient and versatile sources of perfluoroalkyl radicals under photoredox catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 3997.

[14] Snider B.B., Manganese(III)-based oxidative free-radical cyclizations, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, p. 339.

[15] Garra P., Dumur F., Nechab M., Morlet-Savary F., Dietlin C., Graff B., Doronina E.P., Sidorkin V.F., Gignes D., Fouassier J.-P., Lalevée J., Peroxide-free and amine-free redox free radical polymerization: metal acetylacetonates/stable carbonyl compounds for highly efficient synthesis of composites, *Macromol.*, **2018**, 51, p. 6395.

**Christiane ANDRÉ-BARRÈS**, chargée de recherche au CNRS au laboratoire Synthèse et Physicochimie des Molécules d'Intérêt Biologique de Toulouse (UMR 5068), Université de Toulouse, **Jacques LALEVÉE**, professeur à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (UMR 7361), Université de Haute-Alsace, **Elsa ANSEMI**, maître de conférences, **Guillaume DAGOUSSET**, chargé de recherche au CNRS, et **Emmanuel MAGNIER**, directeur de recherche au CNRS, à l'Institut Lavoisier de Versailles, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines (UMR 8180), **Didier GIGMES**, directeur de recherche au CNRS, et **Béatrice TUCCIO\***, maître de conférences, à l'Institut de Chimie Radicalaire d'Aix-Marseille Université (UMR 7273).

\* beatrice.tuccio-lauricella@univ-amu.fr

# Classification Périodique

légende

masse atomique en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le  $^{12}\text{C}$

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																													
I	1 1,0 <b>H</b> Hydrogène																	2 4,0 <b>He</b> Hélium																													
II	3 6,9 <b>Li</b> Lithium	4 9,0 <b>Be</b> Béryllium											5 10,8 <b>B</b> Bore	6 12,0 <b>C</b> Carbone	7 14,0 <b>N</b> Azote	8 16,0 <b>O</b> Oxygène	9 19,0 <b>F</b> Fluor	10 20,2 <b>Ne</b> Néon																													
III	11 23,0 <b>Na</b> Sodium	12 24,3 <b>Mg</b> Magnésium											13 27,0 <b>Al</b> Aluminium	14 28,1 <b>Si</b> Silicium	15 31,0 <b>P</b> Phosphore	16 32,1 <b>S</b> Soufre	17 35,5 <b>Cl</b> Chlore	18 39,9 <b>Ar</b> Argon																													
IV	19 39,1 <b>K</b> Potassium	20 40,1 <b>Ca</b> Calcium	21 45,0 <b>Sc</b> Scandium	22 47,9 <b>Ti</b> Titane	23 50,9 <b>V</b> Vanadium	24 52,0 <b>Cr</b> Chrome	25 54,9 <b>Mn</b> Manganèse	26 55,8 <b>Fe</b> Fer	27 58,9 <b>Co</b> Cobalt	28 58,7 <b>Ni</b> Nickel	29 63,5 <b>Cu</b> Cuivre	30 65,4 <b>Zn</b> Zinc	31 69,7 <b>Ga</b> Gallium	32 72,6 <b>Ge</b> Germanium	33 74,9 <b>As</b> Arsenic	34 79,0 <b>Se</b> Sélénium	35 79,9 <b>Br</b> Brome	36 83,8 <b>Kr</b> Krypton																													
V	37 85,5 <b>Rb</b> Rubidium	38 87,6 <b>Sr</b> Strontium	39 88,9 <b>Y</b> Yttrium	40 91,2 <b>Zr</b> Zirconium	41 92,9 <b>Nb</b> Niobium	42 95,9 <b>Mo</b> Molybdène	43 99 <b>Tc</b> Technétium	44 101,1 <b>Ru</b> Ruthénium	45 102,9 <b>Rh</b> Rhodium	46 106,4 <b>Pd</b> Palladium	47 107,9 <b>Ag</b> Argent	48 112,4 <b>Cd</b> Cadmium	49 114,8 <b>In</b> Indium	50 118,7 <b>Sn</b> Étain	51 121,8 <b>Sb</b> Antimoine	52 127,6 <b>Te</b> Tellure	53 126,9 <b>I</b> Iode	54 131,3 <b>Xe</b> Xénon																													
VI	55 132,9 <b>Cs</b> Césium	56 137,3 <b>Ba</b> Baryum	57 138,9 <b>La</b> Lanthane	72 178,5 <b>Hf</b> Hafnium	73 180,9 <b>Ta</b> Tantale	74 183,9 <b>W</b> Tungstène	75 186,2 <b>Re</b> Rhénium	76 190,2 <b>Os</b> Osmium	77 192,2 <b>Ir</b> Iridium	78 195,1 <b>Pt</b> Platine	79 197,0 <b>Au</b> Or	80 200,6 <b>Hg</b> Mercure	81 204,4 <b>Tl</b> Thallium	82 207,2 <b>Pb</b> Plomb	83 209,0 <b>Bi</b> Bismuth	84 210 <b>Po</b> Polonium	85 210 <b>At</b> Astaté	86 222 <b>Rn</b> Radon																													
VII	87 223 <b>Fr</b> Francium	88 226 <b>Ra</b> Radium	89 227 <b>Ac</b> Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 <b>Ce</b> Cérium</td> <td>59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme</td> <td>60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme</td> <td>61 145 <b>Pm</b> Prométhium</td> <td>62 150,4 <b>Sm</b> Samarium</td> <td>63 152,0 <b>Eu</b> Europium</td> <td>64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium</td> <td>65 158,9 <b>Tb</b> Terbium</td> <td>66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium</td> <td>67 164,9 <b>Ho</b> Holmium</td> <td>68 167,3 <b>Er</b> Erbium</td> <td>69 168,9 <b>Tm</b> Thulium</td> <td>70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium</td> <td>71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 <b>Th</b> Thorium</td> <td>91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium</td> <td>92 238,0 <b>U</b> Uranium</td> <td>93 237,0 <b>Np</b> Neptunium</td> <td>94 242 <b>Pu</b> Plutonium</td> <td>95 243 <b>Am</b> Américium</td> <td>96 247 <b>Cm</b> Curium</td> <td>97 247 <b>Bk</b> Berkélium</td> <td>98 251 <b>Cf</b> Californium</td> <td>99 254 <b>Es</b> Einsteinium</td> <td>100 253 <b>Fm</b> Fermium</td> <td>101 256 <b>Md</b> Mendélévium</td> <td>102 254 <b>No</b> Nobélium</td> <td>103 257 <b>Lr</b> Lawrencium</td> </tr> </table>																58 140,1 <b>Ce</b> Cérium	59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme	60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme	61 145 <b>Pm</b> Prométhium	62 150,4 <b>Sm</b> Samarium	63 152,0 <b>Eu</b> Europium	64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158,9 <b>Tb</b> Terbium	66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,9 <b>Ho</b> Holmium	68 167,3 <b>Er</b> Erbium	69 168,9 <b>Tm</b> Thulium	70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium	71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium	90 232,0 <b>Th</b> Thorium	91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium	92 238,0 <b>U</b> Uranium	93 237,0 <b>Np</b> Neptunium	94 242 <b>Pu</b> Plutonium	95 243 <b>Am</b> Américium	96 247 <b>Cm</b> Curium	97 247 <b>Bk</b> Berkélium	98 251 <b>Cf</b> Californium	99 254 <b>Es</b> Einsteinium	100 253 <b>Fm</b> Fermium	101 256 <b>Md</b> Mendélévium	102 254 <b>No</b> Nobélium	103 257 <b>Lr</b> Lawrencium
58 140,1 <b>Ce</b> Cérium	59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme	60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme	61 145 <b>Pm</b> Prométhium	62 150,4 <b>Sm</b> Samarium	63 152,0 <b>Eu</b> Europium	64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158,9 <b>Tb</b> Terbium	66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,9 <b>Ho</b> Holmium	68 167,3 <b>Er</b> Erbium	69 168,9 <b>Tm</b> Thulium	70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium	71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium																																		
90 232,0 <b>Th</b> Thorium	91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium	92 238,0 <b>U</b> Uranium	93 237,0 <b>Np</b> Neptunium	94 242 <b>Pu</b> Plutonium	95 243 <b>Am</b> Américium	96 247 <b>Cm</b> Curium	97 247 <b>Bk</b> Berkélium	98 251 <b>Cf</b> Californium	99 254 <b>Es</b> Einsteinium	100 253 <b>Fm</b> Fermium	101 256 <b>Md</b> Mendélévium	102 254 <b>No</b> Nobélium	103 257 <b>Lr</b> Lawrencium																																		

(H Bépa, chimie PCSI)



## ADS DE CHIMIE

### THÈME : LES THIOSUCRES

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

### DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Les thiosucres, réactivités et applications », p 12 à 15, l'Actualité Chimique n°448, février 2020.

Article n°2 : « Les bienfaits des thiosucres dans les glycosciences », p 40 à 47, l'Actualité Chimique n° 453, juillet-Août 2020

### ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

### TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « les thiosucres : propriétés, synthèse, applications » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

## Les thiosucres

### Réactivités et applications

**Résumé** Les S-hétérosides sont d'importants glycomimétiques des O-hétérosides. En raison de leur importance, l'élaboration de méthodes pour leur construction a attiré une attention considérable. Cet article a pour objectif de mettre en évidence les réactions catalysées par les métaux de transition pour la formation d'hétérosides complexes.

**Mots-clés** 1-Thiosucres, S-hétérosides, palladium, couplage de Buchwald-Hartwig-Migita, thioglycoconjugués.

**Abstract** **Thiosugars: reactivity and applications**

Thioglycosides are valuable glycomimetic derivatives that have attracted much attention as mimetics of O-glycosides. Owing to their importance, building up methods for their construction has drawn considerable attention. This article attempts to highlight metal-catalyzed reactions for the creation of aromatic complexes thioglycosides.

**Keywords** 1-Thiosugras, thioglycosides, palladium, Buchwald-Hartwig-Migita cross-coupling, thioglycoconjuguates.

Les sucres appartiennent à l'une des classes de molécules indispensables dans le règne du vivant. Ils sont ubiquitaires et interviennent dans de nombreux processus biologiques. Présents à la surface des cellules sous forme de glycoprotéines ou de glycolipides, ces glycoconjugués – au même titre que les hétérosides – sont des composés aux rôles divers tels que la reconnaissance moléculaire ou la communication cellulaire. Existant sous forme de polysaccharides (tels que l'amidon, la cellulose...), les sucres sont également une des sources énergétiques essentielles [1].

### Thioglycosides : structure et intérêts

Les hétérosides ou glycosides (anglicisme) sont des composés constitués de deux parties : une partie osidique (ose, glycone) et une partie non osidique (aglycone, génine) différente d'une protéine ou d'un lipide. Ils sont classés en plusieurs catégories, en fonction de la nature de l'atome engagé dans la liaison osidique. Parmi eux, les thiosucres sont des analogues de sucres naturels pour lesquels l'oxygène anomérique est remplacé par un soufre. Au niveau structural, la liaison C–S est plus longue que la liaison C–O (1,78 Å contre 1,41 Å). De plus, les angles formés par les deux carbones adjacents à l'hétéroatome sont différents en série O- ou S-glycoside (C–S–C est de 98° contre 117° pour C–O–C) (figure 1).

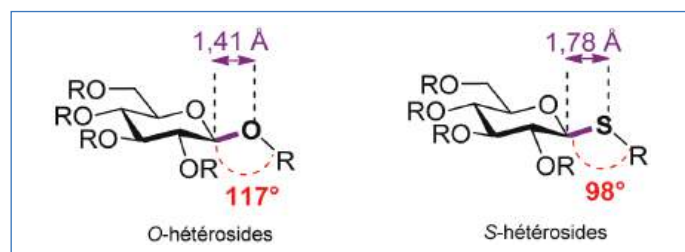


Figure 1 - O-hétéroside vs S-hétérosides.

Les S-hétérosides sont des molécules dont l'intérêt a été peu étudié en comparaison aux O-hétérosides. Il y a néanmoins un engouement grandissant autour de ces produits, notamment autour de leurs propriétés biologiques variées [2]. Les S-hétérosides constituent une alternative à leurs pendants

oxygénés du fait de leur plus grande stabilité à l'hydrolyse enzymatique, tout en conservant une géométrie relativement similaire.

Ces molécules représentent donc des cibles importantes pour la chimie thérapeutique et il est intéressant de mettre au point de nouvelles voies de synthèse permettant d'accéder facilement à des thiohétérosides originaux (figure 2).

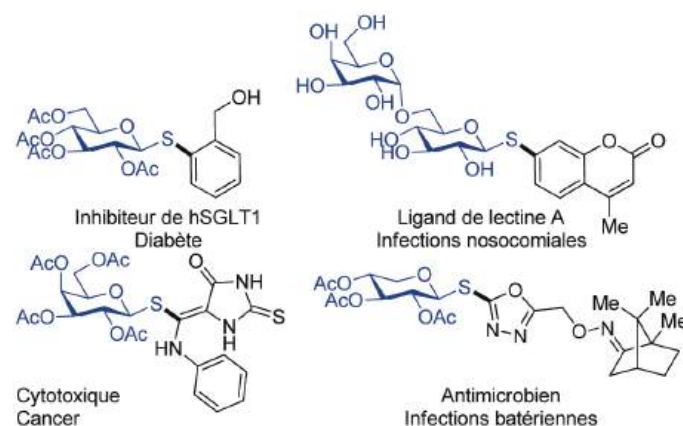


Figure 2 - Exemples de S-hétérosides bioactifs.

### État de l'art

Les S-hétérosides sont classiquement synthétisés à partir d'un sucre électrophile [2] réagissant avec un thiol nucléophile (Nu) (figure 3A). Bien qu'efficace, cette méthode est limitée par la disponibilité des thiophénols aromatiques ou hétéroaromatiques. La nouvelle stratégie que nous avons proposé d'étudier serait d'utiliser le sucre non pas comme électrophile, mais comme nucléophile, en le faisant réagir avec des aglycones halogénés (électrophiles) à l'aide d'une catalyse

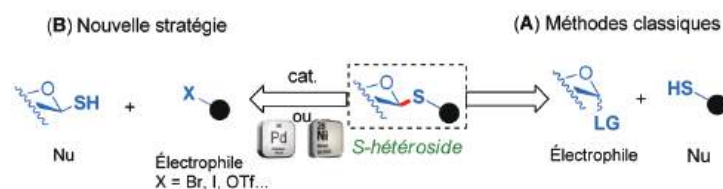


Figure 3 - Méthodes classiques (A) et notre nouvelle stratégie (B) de synthèse de S-hétérosides.



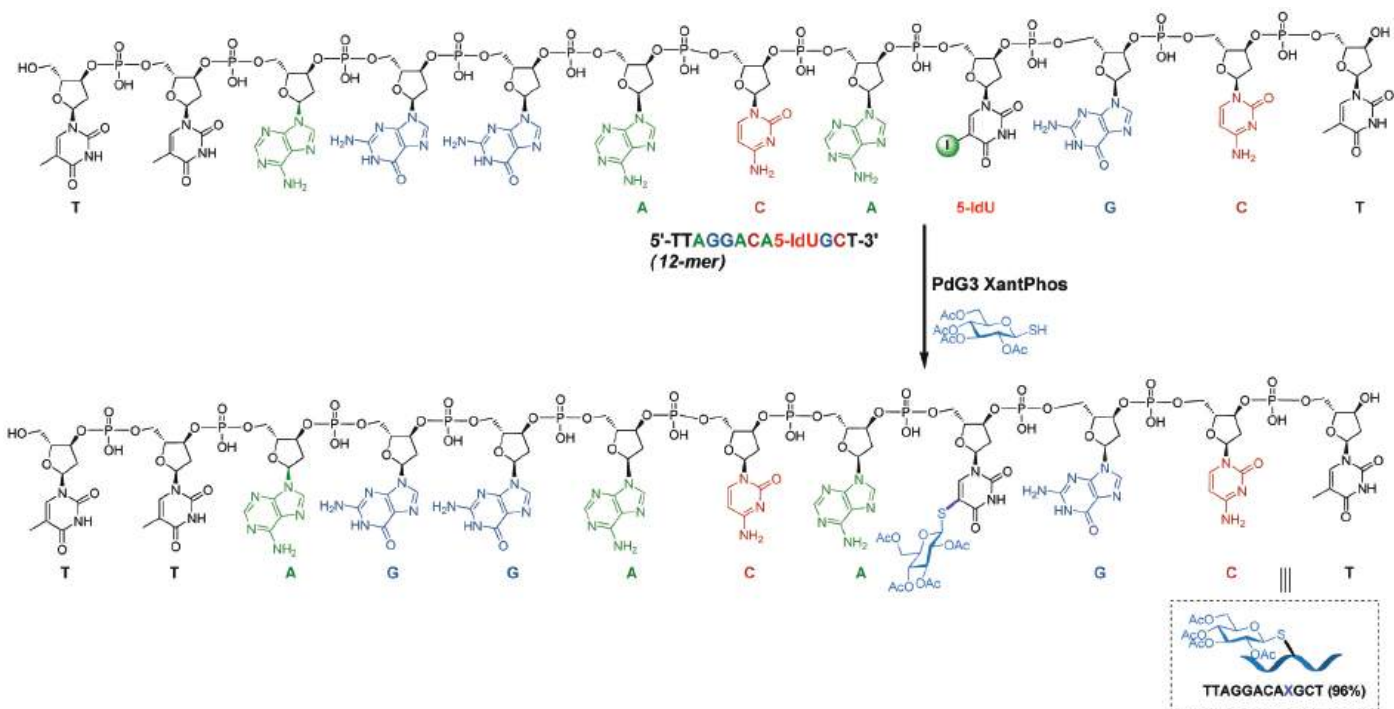


Figure 4 - Thioglycoconjugaison des oligonucléotides.

par des métaux de transition (figure 3B). Cette stratégie de couplage se fait en présence d'un catalyseur (nickel [3] ou palladium [4]) et d'une base. D'autres méthodes en présence d'un catalyseur au cuivre ont été également développées. L'une des avancées majeures, relative à notre laboratoire, a été réalisée en 2015 et concerne l'utilisation de 1-thiosucres déprotégés dans des couplages avec des aglycones halogénés (figure 3) [4]. La réaction se fait à température ambiante, utilisant une quantité catalytique de palladium. Le couplage est à économie d'atome puisqu'il a permis d'éviter les étapes de protection/déprotection des fonctions hydroxyle.

### Applications à la thioglycoconjugaison de biomolécules

Parmi les applications, notre équipe a récemment mené une collaboration avec le Département de Chimie Moléculaire (Grenoble), qui a permis de thioglycoconjuguer des oligonucléotides [5]. La méthode mise au point consiste à faire réagir des thiosucres avec des oligonucléotides possédant une uridine iodée en présence de notre catalyseur au palladium. Une grande variété d'oligonucléotides a ainsi pu être fonctionnalisée avec différents thiosucres d'une manière très efficace, avec une parfaite tolérance aux cinq nucléobases canoniques (A, G, C, T, U) (figure 4).

Les glycopeptides et les glycoprotéines sont des glycoconjugués composés d'une partie sucre habituellement liée à la partie peptidique par une fonction hydroxyle d'une sérine, une thréonine ou une tyrosine des protéines (O-glycanes), ou une fonction amide d'une asparagine (N-glycanes). Ils sont largement présents dans tous les organismes vivants (animaux, plantes, champignons, bactéries) et constituent l'architecture moléculaire de diverses biomolécules telles que les enzymes, hormones, cytokines et anticorps. Ces glycanes jouent un rôle essentiel dans les phénomènes de reconnaissance moléculaire et cellulaire impliqués dans l'infection, l'inflammation, les métastases et les réponses immunitaires. La liaison du sucre au peptide/à la protéine est cependant

sensible aux hydrolyses enzymatiques. La recherche de mimes stables des glycanes naturels est en plein essor pour le développement de médicaments ou pour concevoir des outils afin d'explorer le monde du vivant. Dans ce contexte, les thioglycoconjugués, analogues des O-glycanes naturels, sont d'excellents mimétiques stables dans les milieux biologiques. Les travaux menés par notre équipe à BioCIS, en collaboration avec le Centre de Biophysique Moléculaire (Orléans), ont permis de proposer une méthode originale, aisée et efficace pour la synthèse d'une nouvelle génération de mimes de peptides et protéines naturels glycosylés sur une tyrosine, et dont le motif sucre est remplacé par un thiosucre [6].

La méthode mise au point consiste à faire réagir des thiosucres avec des acides aminés possédant un noyau aromatique iodé comme point d'ancrage, en présence d'un catalyseur au palladium (figure 5).

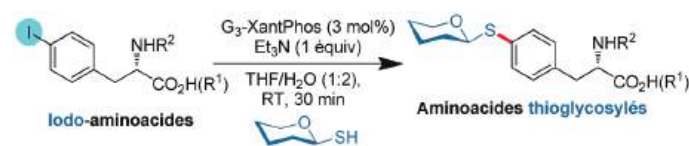


Figure 5 - Thioglycoconjugaison d'acides aminés. RT : température ambiante.

Les thioglycoaminoacides synthétisés peuvent être utilisés en tant que « briques moléculaires » pour construire des peptides thérapeutiques complexes. Dans ce contexte, il a été synthétisé un analogue thioglycosylé du neuropeptide kisspeptine-10 (KP-10) (figure 6).

La méthode de couplage a été ensuite élargie à de longs peptides d'intérêt. La réaction (très rapide) se fait dans l'eau et à température ambiante. La preuve de concept a été réalisée en synthétisant un long thioglycopeptide de 60 acides aminés dérivé de la protéine MUC1 en une seule étape sans recours aux étapes de protection/déprotection (figure 7). Le couplage a été réalisé avec succès à partir des thiosucres  $\alpha$ -thioGalNAc et  $\beta$ -thioGlcNAc considérés comme des partenaires très capricieux en glycochimie.

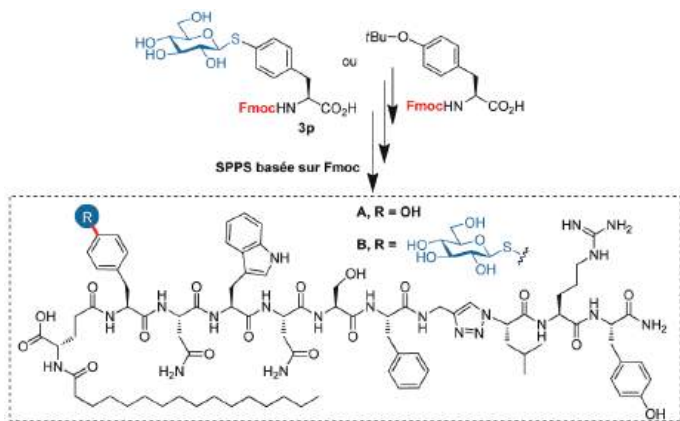


Figure 6 - Synthèse du lipo-triazolepeptide **A**, analogue du neuropeptide KP-10, et de son dérivé thioglucosylé **B**. SPPS (pour « solid phase peptide synthesis ») : synthèse peptidique sur support solide.

Cette méthode ouvre ainsi une voie d'accès à des glycoconjugués inédits mimés de glycoprotéines porteuses de tyrosines *O*-glycosylées dont la découverte récente, et en particulier l'implication dans diverses pathologies, incite à des études approfondies. Ainsi, cette méthode devrait donner un nouvel élan à la synthèse d'outils originaux pour la « chemical biology ».

### Développement de nouvelles méthodes

À la vue du travail précédemment réalisé au sein de notre laboratoire, nous nous sommes intéressés au développement d'une méthode économique permettant une thioglycosylation directe. Pour ce faire, l'activation de liaisons  $C(sp^2)-H$  de noyaux aromatiques semblait être l'une des méthodes les plus séduisantes. Ainsi, l'avantage de cette stratégie repose sur l'utilisation de substrats ne nécessitant pas d'étapes d'activation préalables comme pour les couplages classiques,

mais sur de simples liaisons hydrogène. Dans ce contexte, l'activation  $C-H$  assistée par des groupements *ortho*-directeurs a connu un développement important ces dernières années. Ces fonctions permettent d'obtenir une transformation sélective d'une liaison  $C-H$  en une nouvelle liaison «  $C-X$  », où  $X$  représente un atome d'oxygène, de carbone, d'azote ou de soufre. Il convient de noter que la 8-aminoquinoléine (8-AQ) est l'un des meilleurs motifs à ce jour. En effet, ce groupement bidendate, servant de « pince moléculaire », a largement été utilisé lors de réactions de couplages métallo-catalysés d'activations de liaisons inertes  $C(sp^2)-H$  ou  $C(sp^3)-H$ . Dans ce cadre, nous avons réussi à mettre au point une réaction de  $C-H$  activation cupro-catalysée de différents benzamides avec divers thiosucres (figure 8) [7].

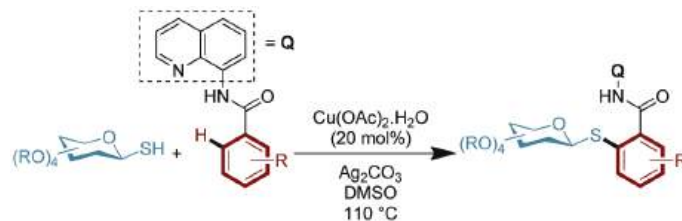


Figure 8 - Stratégie d'activation  $C-H$  *ortho*-dirigée pour la formation de liaisons  $S-C(sp^2)$ .

Cette procédure nous a permis de synthétiser de nouveaux *S*-hétérosides originaux. Par ailleurs, nous avons appliqué cette méthode à la fonctionnalisation de médicaments tels que le bumétanide (Bumex®), un diurétique de l'anse utilisé pour traiter l'insuffisance cardiaque (figure 9).

Nous avons également mis au point très récemment une nouvelle méthode originale de couplage de thiosucre avec des aryles halogénés à température ambiante. La nouvelle méthode mise au point pour la synthèse des thiohétérosides consiste à faire réagir différents thiosucres avec des partenaires halogénés en présence d'un catalyseur au nickel et de la lumière LED (figure 10) [8]. Les thiohétérosides synthétisés

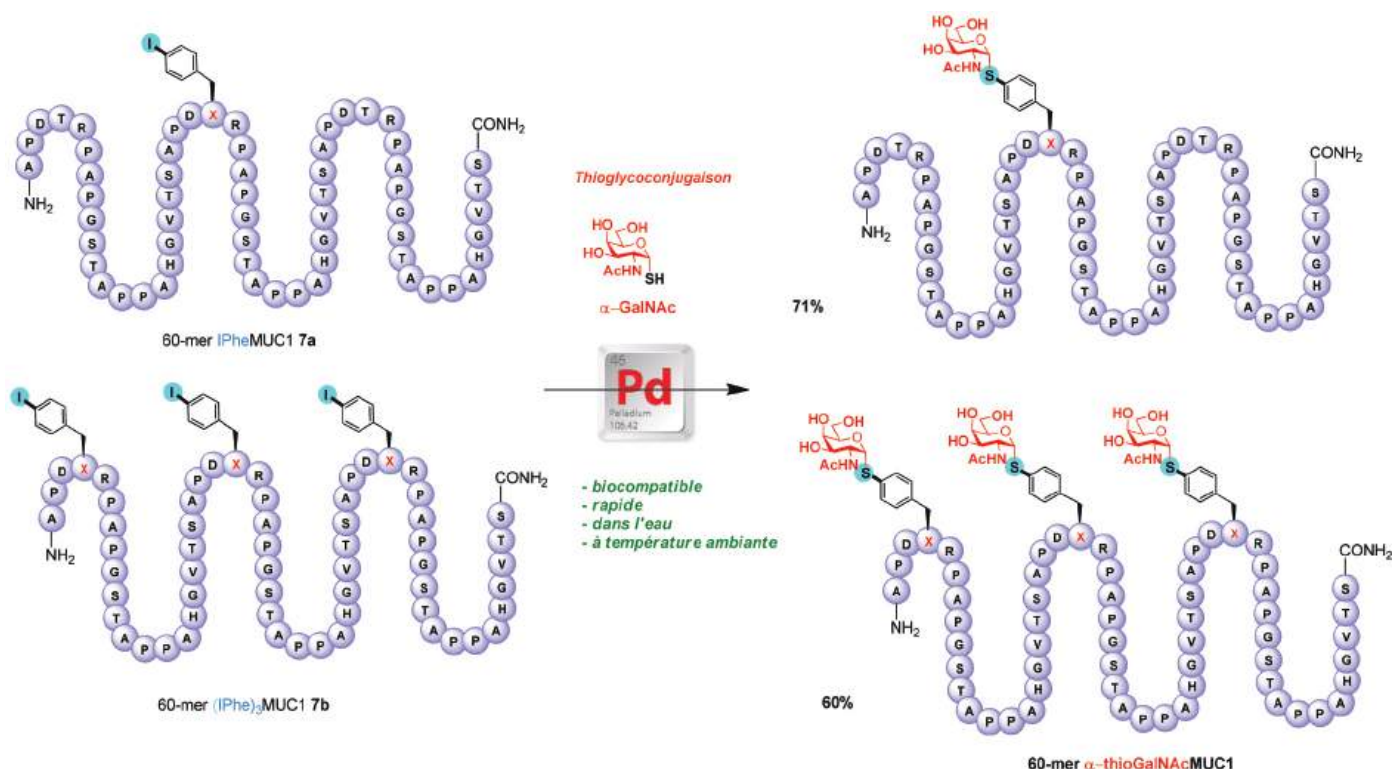


Figure 7 - Thioglycoconjugaison des longs peptides.

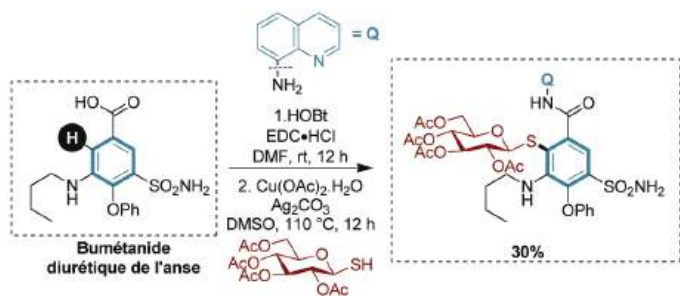


Figure 9 - Post-fonctionnalisation du bumétanide (Bumex®).



Figure 10 - Couplage de thiosucres par une catalyse duale Ni/Ru photoredox.

peuvent être utilisés comme « briques moléculaires » pour construire des molécules complexes d'intérêt thérapeutique.

Les méthodes présentées ici ouvrent des perspectives à diverses applications en chimie médicinale, ainsi qu'à la synthèse de thioglycoconjugués en tant qu'outils pour la chimie biologique.

- [1] Zhu X., Schmidt R.R., New principles for glycoside-bond formation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 1900.
- [2] Lian G., Zhang X., Yu B., Thioglycosides in carbohydrate research, *Carbohydr. Res.*, **2015**, *403*, p. 13.
- [3] Brachet E., Brion J.-D., Alami M., Messaoudi S., Nickel-catalyzed arylation, alkenylation, and alkylation of unprotected thioglycosides at room temperature, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 15276.
- [4] Bruneau A., Roche M., Hamze A., Brion J.-D., Alami M., Messaoudi S., Stereoretentive palladium-catalyzed arylation, alkenylation, and alkynylation of 1-thiosugars and thiols using aminobiphenyl palladacycle precatalyst at room temperature, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, p. 8375.
- [5] Probst N., Lartia R., Théry O., Alami M., Defrancq E., Messaoudi S., Efficient Buchwald-Hartwig-Migita cross-coupling for DNA thio glycoconjugation, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, p. 1795.
- [6] Montoir D., Amoura M., Ababsa Z.E.-A., Vishwanath T.M., Yen-Pon E., Robert V., Beltramo M., Piller V., Alami M., Aucagne A., Messaoudi S., Synthesis of aryl-thioglycopeptides through chemoselective Pd-mediated conjugation, *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, p. 8753.
- [7] Chabrier A., Bruneau A., Benmahdjoub S., Benmerad B., Belaid S., Brion J.-D., Alami M., Messaoudi S., Stereoretentive copper-catalyzed directed thioglycosylation of C(sp<sup>2</sup>)-H bonds of benzamides, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, p. 15006.
- [8] Zhu M., Dagousset G., Alami M., Magnier E., Messaoudi S., Ni/photoredox-dual-catalyzed functionalization of 1-thiosugars, *Org. Lett.*, **2019**, *21*, p. 5132.

### Samir MESSAOUDI,

Directeur de recherche au CNRS, Laboratoire BioCIS (BIOMolécules : Conception, Isolement et Synthèse), Faculté de Pharmacie, Université Paris-Sud, Châtenay-Malabry.

\* Courriel : samir.messaoudi@u-psud.fr

**Village de la Chimie**  
des sciences de la nature et de la vie

**Un monde d'innovation**  
Faites découvrir les métiers et les filières de formation en échangeant avec des professionnels et des enseignants

## Rejoignez-nous les

# 28 et 29 Février 2020

ENTRÉE GRATUITE

**Aide à l'orientation et à l'insertion professionnelle :**  
des démonstrations, des conférences, des tables rondes, des outils destinés aux enseignants, de la relecture de CV...

Toutes les informations sur le **Parcours Avenir**  
en chimie et sciences de la nature et de la vie en un seul lieu

**Parc Floral de Paris**  
Route de la Pyramide, 75012 Paris

Renseignements et inscriptions sur notre site :  
[www.villagedelachimie.org](http://www.villagedelachimie.org)  
Inscrivez-vous dès maintenant et bénéficiez de la prise en charge de votre transport (réservé aux établissements de formation d'Ile-de-France)





## Les bienfaits des thiosucres dans les glycosciences

**Résumé** Les glycoconjugués non naturels ayant le sucre connecté par une liaison thioglycosidique, chimiquement et enzymatiquement stable, sont utilisés pour l'inhibition de plusieurs enzymes et pour les études de reconnaissance moléculaire. Ces composés peuvent être facilement synthétisés par addition radicalaire photo-amorcée de 1-thiosucres aux alcènes ou aux alcynes.

**Mots-clés** Thioglycosides, S-glycosides, couplage thiol-ène, couplage thiol-yne, additions radicalaires, réactions photo-amorcées.

**Abstract** The benefits of thiosugars in glycosciences

The unnatural glycoconjugates having the sugar unit linked through a chemically and enzymatically stable thioglycosidic bond are employed for the inhibition of various enzymes and for molecular recognition studies. These compounds can be easily synthesized by photoinduced radical addition of 1-thiosugars to alkenes or alkynes.

**Keywords** Thioglycosides, S-glycosides, thiol-ene coupling, thiol-yne coupling, radical additions, photoinduced reactions.

Un article intéressant paru récemment dans *L'Actualité Chimique* a attiré l'attention des lecteurs sur une famille relativement peu connue de glucides naturels, celle des thiosucres [1], analogues de sucres dans lesquels l'un des

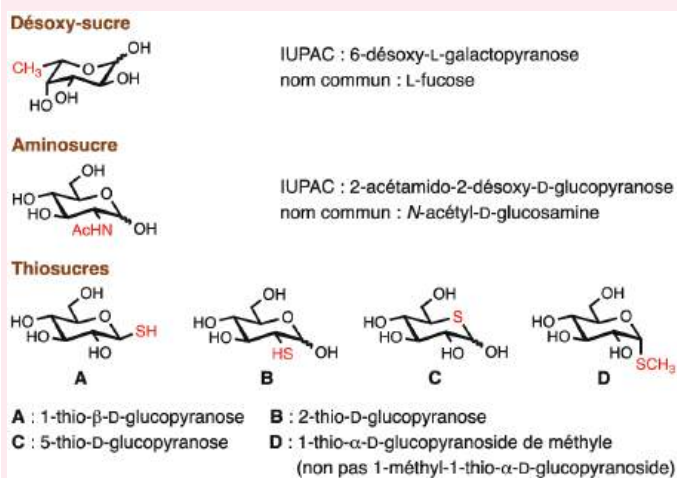
atomes d'oxygène de la molécule est remplacé par un atome de soufre (voir encadré 1). Bien que ces composés soient présents dans un certain nombre de glycoconjugués naturels [2], ils sont beaucoup moins répandus chez les êtres vivants que les autres familles de glucides telles que les aminosucres (par ex. *N*-acétyl-D-glucosamine, acide *N*-acétylneuraminique) et les désoxysucres (par ex. 2-désoxy-D-ribose, L-fucose). Néanmoins, la synthèse et les propriétés biologiques ou pharmacologiques de certains membres de cette famille, les 1-thiosucres et notamment les S-glycosides correspondants, intéressent depuis quelques années les chercheurs actifs dans le domaine des glycosciences [3]. En effet, les S-glycosides étant les isostères stables des O-glycosides, ils peuvent être utilisés pour étudier ou inhiber les enzymes qui synthétisent (glycosyltransférases) ou hydrolysent (glycosidases) les oligosaccharides, les glycoprotéines et les glycolipides. Ils servent également à élucider le mécanisme sous-jacent à la reconnaissance moléculaire entre sucres et protéines qui, par exemple, permet l'adhésion du virus de la grippe aux cellules épithéliales humaines [4] ou l'adhésion du spermatozoïde à la membrane de l'ovocyte [5]. L'intérêt de remplacer l'oxygène au carbone anomérique réside dans la conformation similaire adoptée par les S- et les O-glycosides [6] malgré les différences existantes entre les longueurs des liaisons C-S et C-O, ainsi qu'entre les angles de liaison C-S-C et C-O-C. De plus, les S-glycosides présentent une remarquable résistance vis-à-vis de l'hydrolyse chimique (conditions acides) et enzymatique.

### Les méthodes traditionnelles de synthèse des S-glycosides

Profitant de la faible basicité et de la forte nucléophilie du soufre, diverses approches synthétiques ont été développées au cours des vingt dernières années pour la préparation des 1-thioglycosides d'alkyle et d'aryle. Les méthodes les plus utilisées sont basées sur (a) la réaction  $S_N2$  entre un anion glycosyl-thiolate et un substrat (sucre ou autre) ayant un bon groupe partant (GP : bromure, sulfonate, etc.), ou (b) la glycosylation d'un substrat thiol par un donneur de glycosyle couramment utilisé pour la synthèse de O-glycosides, ou

#### Encadré 1

#### Un peu de nomenclature



Le remplacement de l'atome d'oxygène d'un groupe hydroxyle par un atome de soufre est indiqué en plaçant le préfixe « thio », précédé de l'indice approprié, devant le nom systématique du sucre. Le remplacement de l'atome d'oxygène endocyclique par du soufre est indiqué de la même manière, le numéro de l'atome de carbone adjacent, non anomérique, du cycle étant utilisé comme indice. À souligner que le préfixe approprié est « thio » et non pas « thia », ce dernier étant utilisé dans la nomenclature systématique pour indiquer le remplacement du groupe  $\text{CH}_2$  par un atome de soufre. De plus, le préfixe « thio » est considéré comme un substituant et il est donc classé, le cas échéant, en ordre alphabétique dans le nom systématique d'un sucre qui possède d'autres substituants ou groupements protecteurs. Le lecteur attentif aura remarqué que, contrairement au cas des aminosucres, il ne faut pas ajouter le préfixe « désoxy » pour les thiosucres.

• Réf. : A.D. McNaught, Nomenclature of carbohydrates (IUPAC Recommendations 1996), *Pure Appl. Chem.*, 1996, 68, p. 1919-2008 (<https://doi.org/10.1351/pac199668101919>, en libre accès).

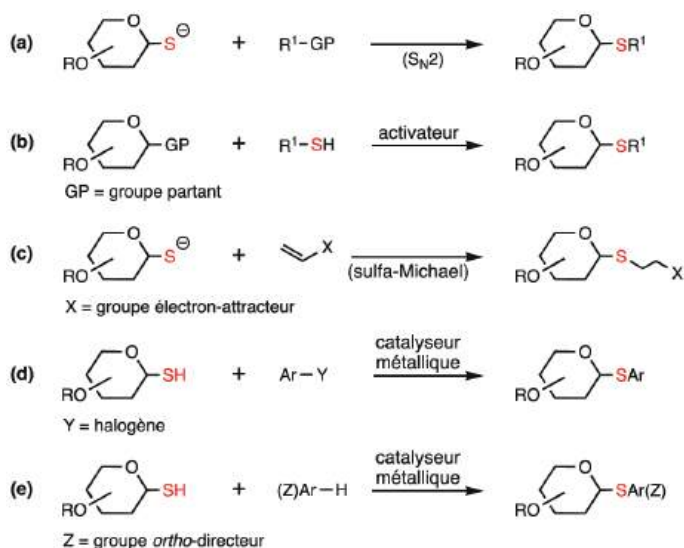


Figure 1 - Méthodes de synthèse des S-glycosides d'alkyle et d'aryle.

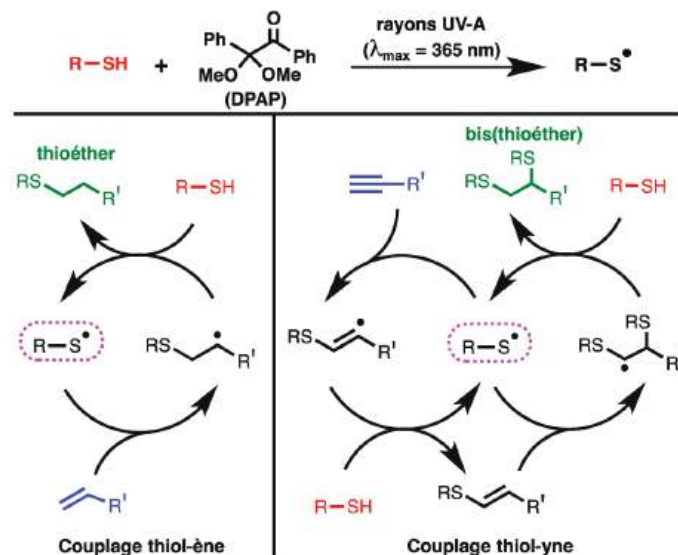


Figure 2 - Mécanisme radicalaire de l'addition photo-amorcée de thiols aux alcènes et alcyne.

encore (c) l'addition 1,4-conjuguée du glycosyl-thiolate à un alcène activé par un groupe électro-attracteur (réaction sulfa-Michael) (figure 1). Récemment, S. Messaoudi et ses collaborateurs ont décrit deux méthodes de synthèse, spécifiques pour les S-glycosides d'aryle, basées sur le couplage, catalysé par les métaux de transition, entre les 1-thiosucres et (d) les composés aromatiques (ou hétéroaromatiques) halogénés [7], ou (e) une molécule aromatique possédant un groupement ortho-directeur (activation de la liaison C-H) (figure 1) [8]. Il est important de noter que, contrairement aux sucres hémicétons, les 1-thiosucres (= hémithioacétals) ne subissent pas la mutarotation et retiennent ainsi leur configuration anomérique dans les milieux neutres ou basiques. Par conséquent, les S-glycosides obtenus à partir de glycosyl-thiols ou glycosyl-thiolates (couplages a et c-e, figure 1) ont la même configuration que les 1-thiosucres de départ.

## Lumière sur les thiosucres !

Une approche innovante à la synthèse des S-glycosides d'alkyle est constituée de l'addition directe d'un thiol à un alcène ou à un alcyne, une ancienne réaction largement exploitée dans le domaine des polymères et matériaux, mais longtemps négligée par les glycochimistes. En effet, l'hydrothiolation des alcènes terminaux a été découverte en 1905 par T. Posner tandis que son mécanisme radicalaire a été suggéré en 1938 par M.S. Kharasch et ses collaborateurs. Cette réaction est maintenant généralement appelée « couplage thiol-ène » (« thiol-ene coupling », TEC), tandis que la bis-hydrothiolation des alcyne terminaux est appelée « couplage thiol-yne » (« thiol-yne coupling », TYC). Les deux réactions commencent par la formation d'un radical thiyle qui est généré à partir du thiol par chauffage en présence d'un amorceur radicalaire ou par irradiation aux rayons UV, la longueur d'onde dépendant de la présence ou de l'absence d'un photo-amorceur approprié. Les conditions les plus douces, particulièrement adaptées aux biomolécules (sucres, peptides, protéines) [9-12], prévoient l'emploi de rayons UV-A ( $\lambda_{\max}$  365 nm), proches de la lumière visible, et de 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DPAP) en tant que photo-amorceur (figure 2). L'addition réversible du radical thiyle à l'alcène (ou alcyne) de manière anti-Markovnikov donne un radical centré sur le carbone qui, par abstraction d'un radical hydrogène du thiol,

## Encadré 2

### Quelques définitions de chimie verte

Plusieurs métriques ont été proposées pour quantifier l'efficacité ou la performance environnementale des transformations chimiques en termes de déchets.

L'**économie d'atomes** (en anglais **AE**) d'une réaction entre A et B qui conduit au produit P et au sous-produit SP est :

$$v_a A + v_b B \longrightarrow v_p P + v_{sp} SP$$

$$AE = \frac{v_p MM_p}{v_a MM_a + v_b MM_b} = \frac{v_p MM_p}{v_p MM_p + v_{sp} MM_{sp}} \quad \left( \begin{array}{l} v : \text{coefficient stoechiométrique} \\ MM : \text{masse molaire} \end{array} \right)$$

La valeur peut s'exprimer en pourcentage et indique la quantité d'atomes, en masse, des réactifs pouvant être incorporés dans le produit P. À noter que cette valeur théorique ne prend pas en compte le rendement ni les conditions expérimentales (excès de réactifs, solvants, etc.). On cherchera donc à mettre en œuvre des réactions pour lesquelles AE = 1 (ou 100 %).

Pour connaître la valeur réelle de la quantité de déchets, il faut calculer le **facteur environnemental E** (E = masse des déchets/masse du produit), la masse des déchets étant constituée de tout ce qui n'est pas recyclé (réactifs en excès, solvants, agents desséchants, support de chromatographie, etc.).

La détermination de ce facteur est basée sur les sortants et il est souvent plus aisé de calculer l'**intensité massique MI** (MI = masse des entrants/masse du produit) en se basant sur les entrants, c'est-à-dire les réactants (composés de départ et réactifs), les catalyseurs, les solvants et tous les autres auxiliaires utilisés pour la réaction, le traitement et la purification. Ces deux valeurs sont évidemment liées : E = MI - 1.

Il est clair qu'une synthèse faisant intervenir le moins d'étapes possible devra être préférée, en particulier les séquences de protection/déprotection de groupes fonctionnels devraient être évitées.

• Réf. : J. Augé, M.-C. Scherrmann, *Chimie verte - Concepts et applications*, EDP Sciences/CNRS Éditions, 2016.

conduit, de façon irréversible, au thioéther final (ou vinylthioéther) et à un nouveau radical thiyle, amorçant ainsi la propagation de la chaîne radicalaire. La régiosélectivité de l'addition du radical thiyle au vinyl-thioéther est due à la formation d'un radical stabilisé par l'atome de soufre adjacent qui, par abstraction d'un radical hydrogène du thiol, donne le bis(thioéther) final. Les réactions TEC et TYC procèdent avec 100 % d'économie d'atomes (voir encadré 2), régiosélectivité



totale, rendement quantitatif, cinétique rapide, et sans catalyseurs à base de métaux potentiellement toxiques. De plus, elles tolèrent un large éventail de groupes fonctionnels, peuvent être effectuées à température ambiante en l'absence de solvant ou dans des solvants polaires (eau, méthanol, DMF) et apolaires (toluène, dichlorométhane), et le seul produit secondaire formé est le disulfure résultant de l'homocouplage radicalaire du thiol en excès. Étant donné que les couplages ont lieu sous irradiation à une longueur d'onde proche de la lumière visible, ils ne nécessitent pas de verrerie en quartz et peuvent être effectués à l'aide d'une lampe UV-A à usage domestique de faible dimension (42 x 30 x 19 cm) et peu coûteuse.

### Aminoacides et peptides thioglycosylés

La plupart des protéines humaines sont glycosylées : il est désormais largement démontré que les sucres affectent profondément le repliement des protéines, l'immunogénicité, la stabilité vis-à-vis des protéases ainsi que leurs activités biologiques. Des études pour clarifier le mécanisme de tels événements, et éventuellement contrôler leur occurrence, sont à la pointe de la glycobiochimie moderne. Malheureusement, l'isolement de glycopeptides et glycoprotéines avec des chaînes oligosaccharidiques bien définies à partir de sources naturelles est très difficile en raison de la présence de diverses glycoformes et des liaisons labiles O- et N-glycosidiques. En conséquence, il est important de synthétiser des glycopeptides et glycoprotéines dont le nombre et la structure des sucres sont bien déterminés. À cet égard, les aminoacides S-glycosylés, molécules stables vis-à-vis des O- et N-glycosidases, peuvent être utilisés pour l'assemblage de glycopeptides non naturels. Les glycopeptides avec ces liaisons non natives sont des sondes pour les études biochimiques et

pourraient mener à la préparation de vaccins synthétiques. Alors que la méthode classique pour la synthèse des S-glycosyl-aminoacides repose sur la réaction entre un sucre activé et une cystéine protégée, le couplage thiol-ène permet l'assemblage de produits avec un bras de longueur variable reliant le résidu glycosyle et le groupe glycinyle. Cette stratégie est illustrée dans la *figure 3* montrant le couplage du tétra-O-acétyl-1-thio-β-D-glucopyranose (**1**) avec la vinyl-glycine **2** et l'allyl-glycine **4** [13]. Les deux réactions ont lieu rapidement en irradiant à 365 nm en présence de DPAP comme photo-amorceur pour donner les aminoacides S-glycosylés **3** et **5** sans aucune perte d'intégrité stéréochimique.

Une autre stratégie consiste à fonctionnaliser la L-cystéine avec un groupe alcényle ou alcyne par réaction avec le bromure de butényle ou propargyle et à effectuer ensuite le couplage thiol-ène ou thiol-yne donnant lieu à un dérivé de la cystéine mono-glycosylé **9** ou bis-glycosylé **10** (*figure 4*) [13-14]. Bien que les configurations du carbone anomérique et de l'aminoacide soient préservées dans tous les cas, la formation d'un nouveau centre asymétrique issue du couplage thiol-yne conduit à un mélange de diastéréoisomères. Cette stratégie est aussi compatible avec les tétra- et octa-peptides, totalement déprotégés, qui contiennent une cystéine et un aminoacide basique (arginine, leucine) susceptible, en principe, d'être alkylé par le bromure de butényle ou propargyle [14].

Au cours des études sur la thioglycosylation de la S-propargyl-cystéine, il a été découvert qu'en présence d'un seul équivalent de thiosucre, l'addition conduit presque exclusivement au vinyl-thioéther intermédiaire (voir mécanisme dans la *figure 2*). Ce résultat est surprenant car la cinétique devrait être plus favorable dans la deuxième addition du thiol, celle qui donne le bis(thioéther), que dans la première (pour former le vinyl-thioéther), grâce à la stabilisation du radical intermédiaire par l'atome de soufre adjacent. Cette caractéristique inattendue du couplage thiol-yne, probablement due à l'encombrement stérique des thiosucres utilisés, a permis d'effectuer la bis-hydrothiolation séquentielle des alcyne-peptides en utilisant deux thiols différents [14]. Par exemple, le tripeptide glutathion a été propargylé en milieu aqueux pour donner **11**, et ce dernier a été soumis à l'addition photo-amorcée du 1-thio-β-D-glucopyranose **12** et du dérivé thiol de la biotine **14** sans purifications intermédiaires (*figure 5*). Cette nouvelle approche synthétique ouvre la voie à la double fonctionnalisation de peptides et protéines contenant une ou plusieurs unités de cystéine.

### S-disaccharides

Alors que plusieurs méthodes ont été utilisées pour la synthèse des thiodisaccharides [15], le couplage thiol-ène entre deux unités de sucre a été décrit pour la première fois en 2009 [16]. Parmi la dizaine de S-disaccharides préparés, les deux exemples ci-après montrent que le couplage thiol-ène est une réaction non seulement rapide (15 min) et efficace (89-92 %), mais aussi hautement stéréosélective (*figure 6*). Dans les deux cas, l'unité de sucre à l'extrémité réductrice des thiodisaccharides **17** et **19** appartient à la série « D », tandis que les diastéréoisomères « L » n'ont pas été détectés par analyse RMN 400 MHz du brut réactionnel. À signaler que si on ne dispose pas d'une lampe UV-A, la synthèse des S-disaccharides peut être réalisée par exposition directe au soleil : les rendements restent acceptables mais il faut s'armer de patience (8 h d'irradiation !) [16].

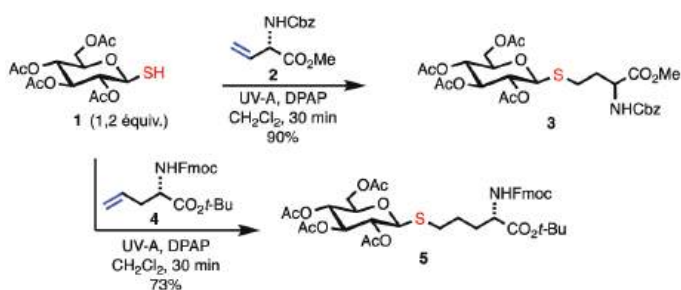


Figure 3 - Synthèse de S-glycosyl-aminoacides par couplage thiol-ène.

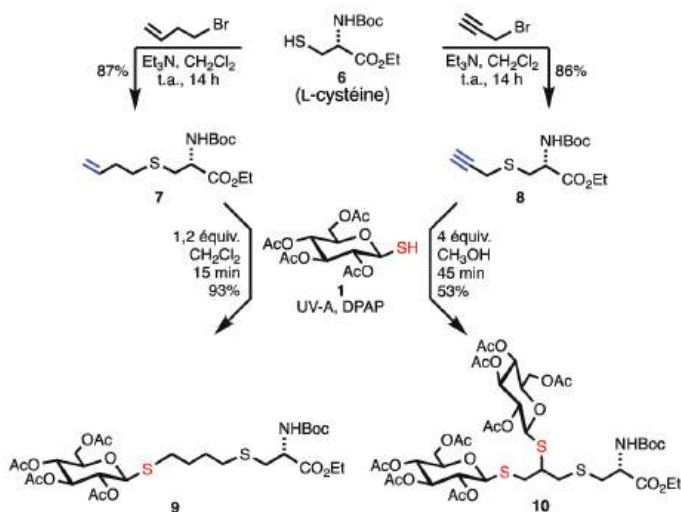


Figure 4 - Synthèse de mono- et bis-(S-glycosyl)cystéines.

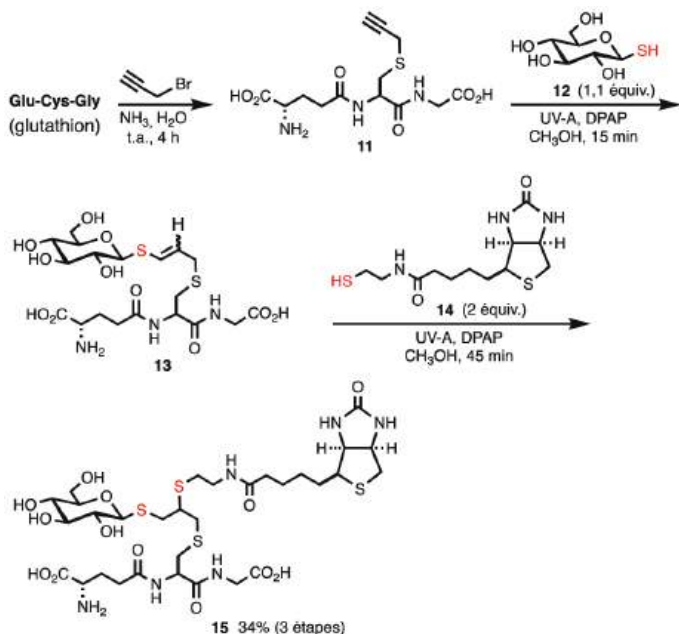


Figure 5 - Double fonctionnalisation du glutathion par couplage thiol-yne.

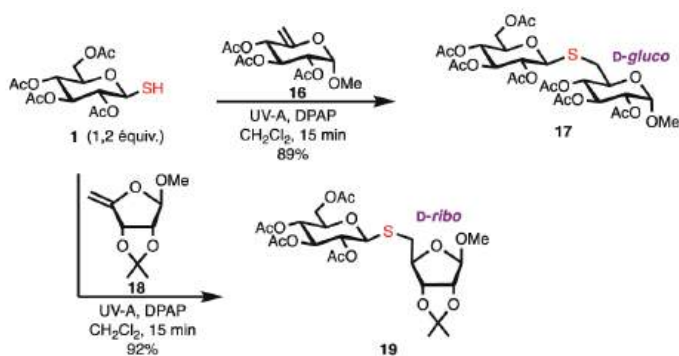


Figure 6 - Synthèse stéréosélective de S-disaccharides par couplage thiol-ène.

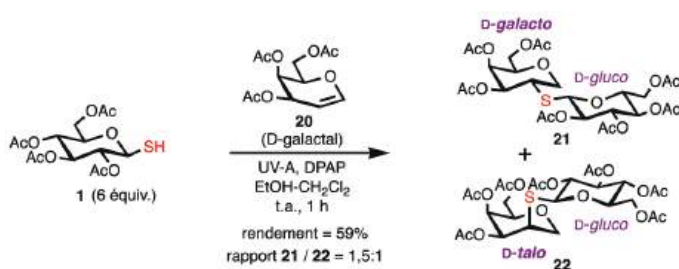


Figure 7 - Addition photo-amorcée de 1-thiosucres aux glycols.

D'autre part, l'addition de 1-thiosucres aux glycols, éthers d'énol cycliques très utilisés en glycochimie, est totalement régiosélective mais parfois incomplète malgré l'emploi d'un fort excès de thiol et une durée prolongée d'irradiation [17]. De surcroît, le couplage est souvent non stéréosélectif et les 1'-désoxy-thiodisaccharides épimères au C-2' (par ex. **21** et **22**, figure 7) se forment en quantité similaire, les proportions étant variables et liées à la configuration soit du glycol (D-glucal, D-galactal, D-allal, etc.) soit du 1-thiosucre (*gluco*, *galacto*, *manno*, etc.). Plus récemment, l'équipe de A. Borbás a montré qu'effectuer l'hydrothiolation des glycols à très basse température (-80 °C) permet d'augmenter considérablement le rendement et la stéréosélectivité en faveur du thiodisaccharide ayant la nouvelle liaison C-S axiale [18].

## Imino-S-disaccharides

Les iminosucres, quelques fois appelés à tort azasucres [19], sont des composés azotés monocycliques ou bicycliques polyhydroxylés qui peuvent être considérés comme des analogues de sucres portant un azote basique au lieu de l'atome d'oxygène endocyclique (figure 8). Ces produits naturels sont des inhibiteurs puissants mais non sélectifs des glycosidases et des glycosyltransférases. Leur activité d'inhibition est due, outre à la ressemblance stérique et stéréochimique aux sucres, à l'azote endocyclique qui est protoné à pH physiologique et génère de fortes interactions électrostatiques avec l'ion carboxylate situé dans le site actif de l'enzyme.

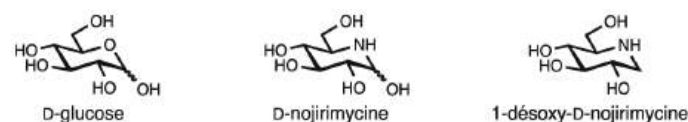


Figure 8 - Deux iminosucres naturels appartenant à la série stéréochimique D-gluco.

Afin de trouver de nouveaux traitements pour les pathologies provoquées par un dysfonctionnement de ces enzymes, de nombreux iminosucres monosaccharidiques ont été préparés au cours des quatre dernières décennies. Cependant, ces composés non naturels sont également des inhibiteurs de glycosidases non sélectifs et donc très peu utilisés en thérapie. En général, ces enzymes ne sont pas totalement sélectives pour le monosaccharide (glucose, mannose, etc.) et la liaison anomérique ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) qui doivent être clivés, mais certaines d'entre elles reconnaissent sélectivement l'unité de sucre lié au monosaccharide à hydrolyser. Pour cette raison, les imino-disaccharides, composés constitués d'un iminosucre lié à un sucre, devraient être de bons candidats pour l'inhibition sélective des glycosidases. Bien que plus de deux cents imino-disaccharides aient été synthétisés à ce jour [20], la plupart d'entre eux présentent des liaisons O- et N-glycosidiques labiles au niveau du sucre et/ou de l'iminosucre. Dans le but d'obtenir des structures non hydrolysables, nous avons proposé une synthèse directe d'imino-disaccharides chimiquement et enzymatiquement stables où l'iminosucre est lié par une chaîne N-alkyle (e.g. **25**, figure 9) ou par une liaison C-glycosidique (e.g. **27**) au sucre qui, à son tour, est un S-glycoside [21]. Les monosaccharides O- et N-déprotégés (iminosucres **23** et **26**, thiosucres **24** et **12**) ont été connectés en exploitant le couplage thiol-ène en présence d'un acide fort (acide trifluoroacétique, TFA) pour éviter la déprotonation du thiol par l'azote basique de l'alcényl-iminosucre (l'anion glycosyl-thiolate ne peut pas générer le radical thiyle) (figure 9).

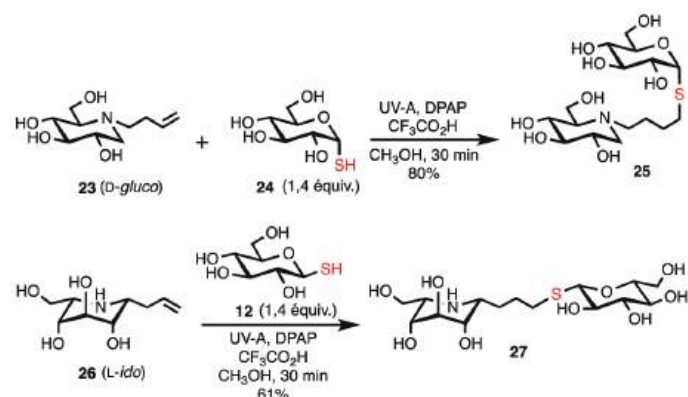


Figure 9 - Synthèse d'imino-S-disaccharides par couplage thiol-ène.

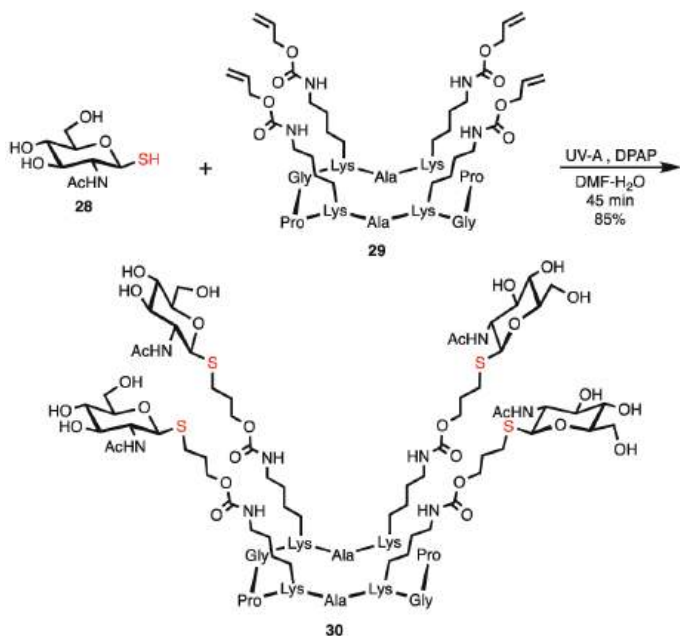


Figure 10 - Synthèse d'un système tétravalent sur une plateforme cyclodécapeptide.

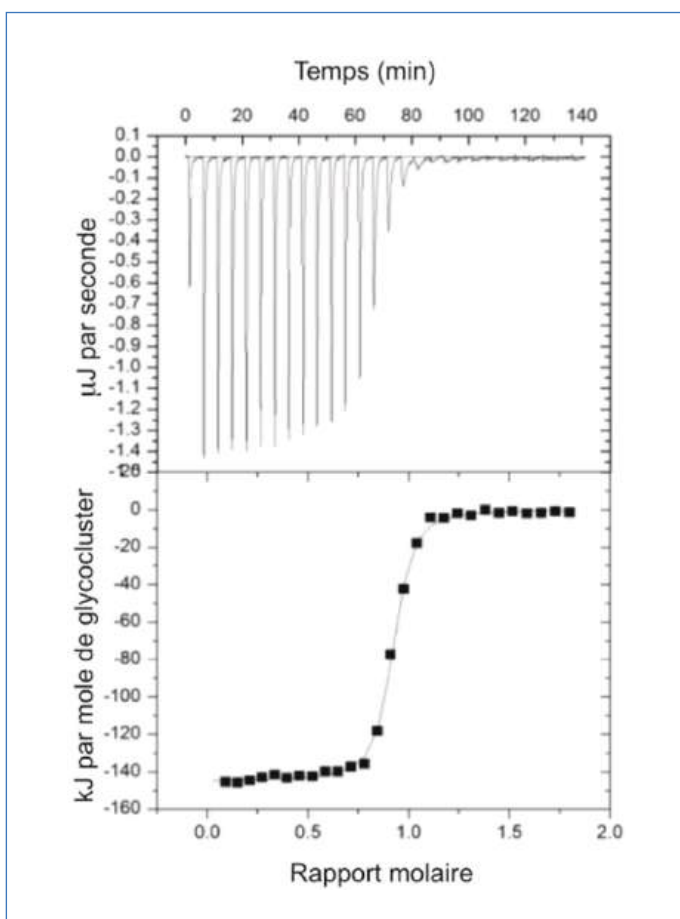


Figure 11 - Données ITC. Haut : thermogramme obtenu par injection, toutes les 5 minutes, d'une solution du glycocluster **30** à une solution de la lectine WGA. Bas : isotherme de fixation.  $\Delta H$  : amplitude de l'isotherme de fixation ;  $K_{\text{association}} = 1/K_{\text{dissociation}}$  : pente de l'isotherme de fixation.

Pour isoler les imino-disaccharides **25** et **27**, la technique de « catch and release », basée sur l'utilisation de résines échangeuses d'ions, a permis à la fois le traitement du brut réactionnel et la purification de ces molécules basiques hydrosolubles.

### Thiosucres multivalents : un peu, beaucoup, passionnément !

Il est fermement établi que de nombreux processus physiologiques (par exemple la fécondation) et pathologiques (comme l'adhésion de virus et bactéries aux cellules) se produisent lors d'interactions entre les sucres et les lectines, protéines d'origine non immune qui se lient réversiblement aux glucides et ne montrent aucune activité enzymatique. Les interactions entre une seule unité de sucre et la lectine sont généralement très faibles et peu sélectives ; cependant, dans le cas où plusieurs unités du même sucre sont regroupées avec la bonne disposition sur une plateforme, l'interaction devient forte et spécifique. On a constaté que le grand nombre d'interactions faibles génère une adhésion beaucoup plus forte que celle attendue sur la base de la simple augmentation de la concentration locale du sucre, un phénomène appelé « effet cluster glycosidique ». Il est évident que pour étudier ou inhiber cette reconnaissance sucre-lectine, des architectures multivalentes avec une large gamme de valences et d'arrangements tridimensionnels doivent être synthétisées [22]. Étant donné que souvent l'espacement et les géométries des sites de liaison des lectines ne sont pas connus, la construction d'un grand nombre de glycoclusters et l'évaluation de l'affinité pour chacun d'entre eux est une approche empirique mais viable. Nous avons tiré profit des couplages thiol-ène et thiol-yne pour préparer plusieurs séries de structures multivalentes affichant de 4 à 96 unités de sucre. Les paragraphes ci-après illustrent de façon succincte les thiosucres multivalents obtenus à partir de différentes plateformes moléculaires.

#### • Systèmes tétravalents

Les équipes de P. Dumy et O. Renaudet à Grenoble et Montpellier ont amplement démontré l'utilité des cyclodécapeptides conformationnellement stables comme échafaudages pour la présentation multivalente de sucres dans une orientation spatiale bien définie. Un nouvel exemple est représenté par le couplage thiol-ène en milieu aqueux entre le cyclodeptide **29** présentant les quatre unités de L-lysine protégées par le groupe allyloxycarbonyle et le 2-acétamido-2-désoxy-1-thio- $\beta$ -D-glucopyranose **28** pour donner l'adduit tétravalent **30**, avec un rendement de 85 % (figure 10) [23]. Comme dans d'autres cas décrits dans les paragraphes précédents, la réaction est parfaitement compatible avec les sucres et les peptides déprotégés.

Les essais compétitifs ELLA (« enzyme-linked lectin assay ») ont montré que chaque sucre du glycocluster tétravalent **30** a une capacité de se lier à l'agglutinine de germe de blé (« wheat germ agglutinin », WGA), une lectine spécifique pour la N-acétyl-D-glucosamine (GlcNAc), de 4,9 millions de fois supérieure à celle du ligand monosaccharidique GlcNAc. Cet effet remarquablement fort a été confirmé par titrage calorimétrique isotherme (« isothermal titration calorimetry », ITC), une méthode qui permet d'obtenir des données thermodynamiques telles que la stœchiométrie, la constante de dissociation ( $K_d$ ), la variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S$ ) des interactions sucre-lectine en solution [24]. Contrairement à l'analyse ELLA, cette technique ne nécessite ni marquage ni immobilisation de la protéine ou des ligands. Les expériences ITC (figure 11) ont permis de déterminer  $\Delta H$  (-164 kJ/mol),  $\Delta S$  (-118 kJ/mol) et  $K_d$  (8,8  $\pm$  0,3 nanomolaire) pour le glycocluster tétravalent **30**, présentant ainsi une affinité 212 500 plus élevée que le



monosaccharide GlcNAc. Les résultats globaux démontrent que les plateformes de type cyclodécapeptide présentent les sucres dans une orientation favorable pour interagir avec cette lectine. De plus, des essais avec les dérivés mono-, di- et trivalents correspondants ont révélé que la tétravalence est indispensable pour obtenir une affinité élevée vis-à-vis de WGA.

Les calix[4]arènes (macrocycles constitués de quatre résidus phénol reliés par des ponts méthylène) sont des plateformes souvent utilisées pour la préparation de sucres multivalents en raison de leur fonctionnalisation aisée, la tolérance aux diverses conditions de réaction et le contrôle de la mobilité conformationnelle par la substitution appropriée des groupes hydroxyle [25]. Ces macrocycles peuvent également servir de plateformes dans le cas du couplage thiol-ène : la réaction entre un excès de tétra-O-acétyl-1-thio-β-D-glucopyranose **1** (3 équiv. par groupe allyle) et les calix[4]arènes, en conformation bloquée « cône », portant quatre groupes allyle au bord supérieur ou inférieur, donne les dérivés tétravalents correspondants **31** et **32** avec un rendement de 78 et 88 %, respectivement, sans modifier la conformation originale des calix[4]arènes (figure 12) [26].

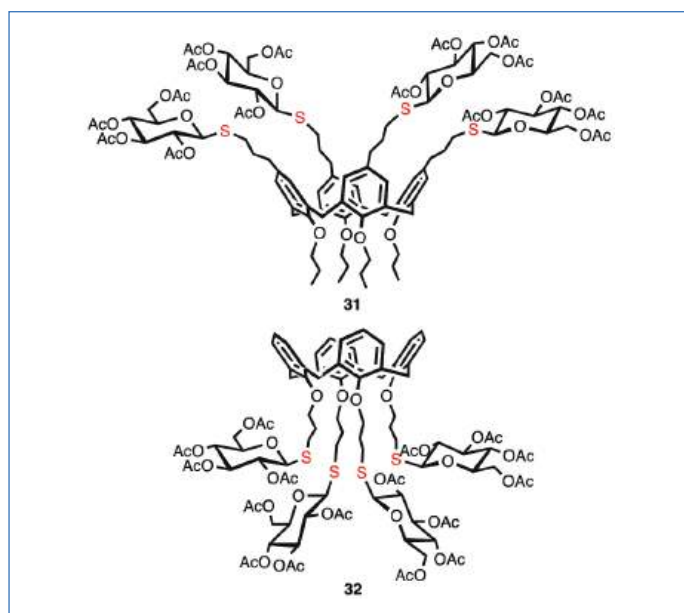


Figure 12 - Systèmes tétravalents construits sur une plateforme calixarène.

### • Systèmes octovalents

Afin de préparer des architectures moléculaires ayant plus de quatre unités de sucre, on peut exploiter encore une fois le calix[4]arène en tant que plateforme. Le macrocycle tétra-C-allylé au bord supérieur et tétra-O-allylé au bord inférieur a été couplé avec un excès de tétra-O-acétyl-1-thio-β-D-glucopyranose **1** pour donner, après une heure d'irradiation, le calixarène octa-glycosylé **33** qui a été isolé avec un rendement de 67 %, correspondant à une moyenne de 95 % pour chaque couplage thiol-ène (figure 13) [26].

Les silsesquioxanes octamériques cubiques (en anglais COSS), plus communément appelés oligosilsesquioxanes polyédriques (POSS), sont des matériaux hybrides organiques-inorganiques qui suscitent un intérêt croissant dans le domaine de la reconnaissance moléculaire en raison de la présence de huit substituants équivalents dans une structure globulaire. Les expériences initiales de couplage photochimique entre l'octavinyl-POSS commercial (figure 14) et un excès de 1-thiosucre n'ont pas été satisfaisantes car seuls des

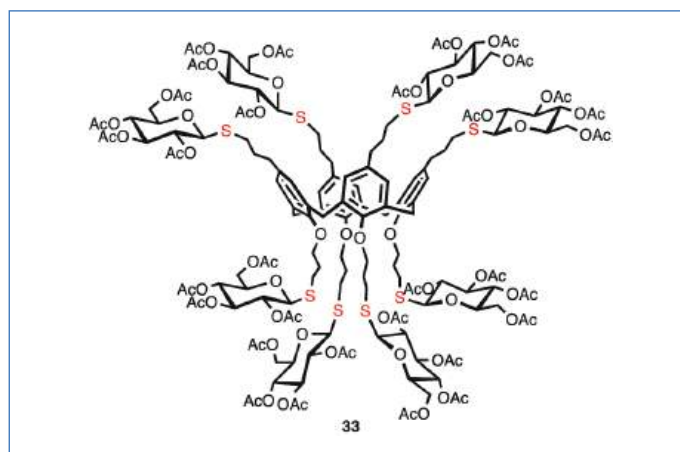


Figure 13 - Octaglycosyl-calix[4]arène obtenu par couplage thiol-ène.

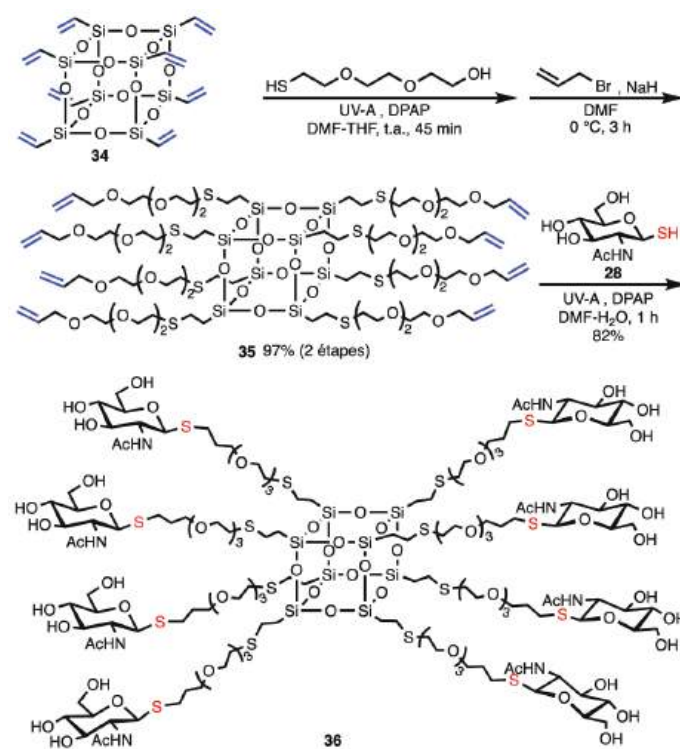


Figure 14 - Synthèse d'un système octovalent sur une plateforme oligosilsesquioxane polyédrique.

dérivés POSS partiellement glycosylés ont été obtenus, très vraisemblablement à cause d'un encombrement stérique important. Cet obstacle peut être contourné en introduisant un bras hydrophile portant une fonction alcène à l'extrémité. Une chaîne de type polyéthylène glycol (PEG) a été introduite par couplage photo-amorcé de l'octavinyl-silsesquioxane **34** avec un PEG-thiol équipé d'un groupe hydroxyle terminal, suivi de l'alkylation avec le bromure d'allyle pour donner presque quantitativement l'octa-allyl-PEG silsesquioxane **35** (figure 14). Le spectre RMN de ce composé a révélé une seule série d'hydrogènes de la double liaison conformément à la symétrie  $T_8$  du système. L'irradiation UV-A de ce dernier en présence de 2-acétamido-2-désoxy-1-thio-β-D-glucopyranose **28** (3 équiv. par groupe allyle) permet l'hydrothiolation complète et le glycocluster octovalent **36** est isolé avec un rendement de 82 % [27]. Il est important de noter que les conditions de réaction dans lesquelles les couplages thiol-ène ont été effectués n'ont pas modifié la structure symétrique de l'oligosilsesquioxane polyédrique, comme en témoigne

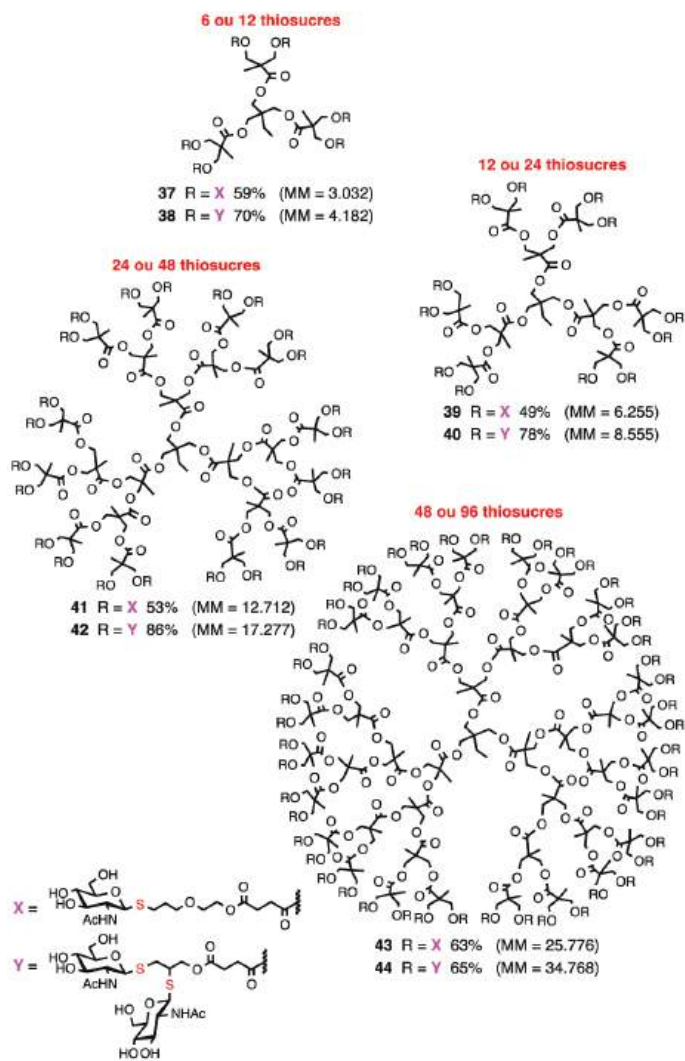


Figure 15 - Glycodendrimères de 1<sup>ère</sup> à 4<sup>e</sup> génération préparés par couplage thiol-ène et thiol-yne.

l'analyse <sup>29</sup>Si-RMN. Ce système octovalent a une forte affinité vis-à-vis de l'agglutinine de germe de blé (WGA) : les essais compétitifs ELLA ont montré que chaque sucre du glycocluster a une capacité de se lier à la lectine un million de fois supérieure à celle du monosaccharide GlcNAc utilisé comme référence monovalente. Des résultats comparables ont été obtenus par le couplage thiol-yne entre le thiosucre **28** et l'octa-propargyl-PEG silsesquioxane préparé par une séquence de réactions similaire à celle montrée dans la figure 14 [28]. La capacité de chaque sucre du glycocluster hexadécavalent de se lier à la lectine WGA est de 900 000 fois supérieure à celle du monosaccharide GlcNAc (essais ELLA).

### • Glycodendrimères

Un dendrimère est une macromolécule synthétique hautement ramifiée, monodisperse et polyfonctionnelle, constituée d'unités répétitives (appelées « générations ») liées les unes aux autres par un processus arborescent autour d'un noyau central. Contrairement aux polymères, qui ont des structures moléculaires mal définies (un inconvénient important pour les applications médicales en termes de caractérisation des produits), les dendrimères sont structurellement bien définis et peuvent être synthétisés à partir d'une approche itérative contrôlée. Dans les glycodendrimères, les saccharides sont conjugués selon les principes de la croissance dendritique ou, plus souvent, sont liés à des échafaudages dendritiques préexistants hautement fonctionnalisés [29]. Plusieurs

méthodes de ligation ont été utilisées pour la synthèse des glycodendrimères, en particulier la cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (« Cu-catalysed azide-alkyne cycloaddition », CuAAC) qui conduit aux triazoles 1,4-disubstitués. Une méthode alternative, basée sur l'addition radicalaire photo-amorcée de 1-thiosucres aux groupes alcène ou alcyne à l'extrémité des dendrimères, peut surmonter la grave limitation de la CuAAC dans la synthèse de médicaments : la contamination des adduits par le catalyseur à base de cuivre, un métal toxique. De plus, les ligations TEC et TYC permettent de remplacer le triazole, un bras espaceur rigide et hydrophobe, par une liaison thioglycosidique flexible et plus hydrophile.

Les dendrimères hydroxylés à base de polyester d'acide bis(hydrométhyl)-propanoïque de quatre générations différentes (figure 15, R = H), formés à partir d'un noyau tris(hydroxyméthyl)-propane, ont été traités séparément avec l'anhydride 3-[2-(allyloxy)éthoxycarbonyl]-propanoïque ou 3-(propargyloxycarbonyl)-propanoïque pour donner les dendrimères allylés ou propargylés correspondants, tous isolés par chromatographie sur colonne de gel de silice. Ensuite, l'irradiation pendant 1 h de ces dendrimères en présence de DPAP et d'un excès de 2-acétamido-2-désoxy-1-thio-β-D-glucopyranose **28** conduit aux glycodendrimères **37**, **39**, **41** et **43** par couplage thiol-ène (rendement de 49-63 %) ou aux glycodendrimères **38**, **40**, **42** et **44** par couplage thiol-yne (65-86 %) après purification par chromatographie sur colonne de Sephadex LH-20 (figure 15) [30]. Les produits synthétisés ont sur leur surface un nombre de N-acétyl-D-glucosamine (GlcNAc) allant de six unités par molécule, pour l'adduit **37** préparé par couplage thiol-ène (TEC), jusqu'à 96 unités par molécule pour l'adduit **44** obtenu par couplage thiol-yne (TYC). La structure de ces composés (masses molaires de 3 000 à 35 000) a été confirmée par spectrométrie de masse MALDI-TOF et analyse élémentaire. Les essais ELLA ont prouvé que tous les glycodendrimères montrent une excellente affinité envers la lectine WGA (de 170 000 à plus de 2 millions de fois supérieure, par unité de sucre, à celle du monosaccharide GlcNAc). Cependant, en comparant les valeurs trouvées pour les couples de glycodendrimères préparés par ligation TEC et TYC affichant le même nombre de GlcNAc (par ex. **38** et **39** ou **42** et **43**), il apparaît que la densité de sucre plus élevée (nombre de sucres par volume ou par unité de masse molaire de plateforme dendrimérique) n'améliore pas l'affinité vis-à-vis de l'agglutinine du germe de blé. Ce travail montre que l'augmentation de la densité de sucre et, dans une moindre mesure, de la valence d'un dendrimère (et probablement d'autres plateformes), conduit à une amélioration modérée ou même réduite de l'affinité pour une lectine. Cette observation constitue une information importante pour la conception et la réalisation de nouvelles architectures multivalentes.

### Vers le développement de nouveaux médicaments

Les composés naturels contenant du soufre, dont les 1-thiosucres, sont largement utilisés comme agents thérapeutiques dans le traitement de diverses maladies. Les chimistes ont également exploité le soufre pour développer de nouveaux médicaments où cet élément est présent non seulement dans des groupes fonctionnels (sulfonamide, sulfone, etc.) et des hétérocycles (thiazole, thiazine, etc.), mais également dans les thioglycosides. Pour ne citer qu'un exemple, un



article publié en 2020 a rapporté que les S-disaccharides ont une activité antinéoplasique en favorisant l'apoptose dans les cellules cancéreuses sans affecter les cellules normales [31].  
Le mot de la fin : saviez-vous que les thiosucres et leur conjugués n'ont aucune (mauvaise) odeur car non volatils ? Une raison de plus pour les utiliser !

[1] S. Messaoudi, Les thiosucres : réactivité et applications, *L'Act. Chim.*, **2020**, *448*, p. 12-15.  
[2] C.-I. Lin, R.M. McCarty, H. Liu, The biosynthesis of nitrogen-, sulfur-, and high-carbon chain-containing sugars, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, p. 4377-4407, <https://doi.org/10.1039/C2cs35438a>.  
[3] Z.J. Witzczak, J.M. Culhane, Thiosugars: new perspectives regarding availability and potential biochemical and medicinal applications, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2005**, *69*, p. 237-244, <https://doi.org/10.1007/s00253-005-0156-x>.  
[4] J.E. Stencel-Baerenwald, K. Reiss, D.M. Reiter, T. Stehle, T.S. Dermody, The sweet spot: defining virus-sialic acid interactions, *Nat. Rev. Microbiol.*, **2014**, *12*, p. 739-749, <https://doi.org/10.1038/nrmicro3346>.  
[5] G.F. Clark, The role of carbohydrate recognition during human sperm-egg binding, *Hum. Reprod.*, **2013**, *28*, p. 566-577, <https://doi.org/10.1093/humrep/des447>.  
[6] E. Montero *et al.*, The conformational behaviour of non-hydrolyzable lactose analogues: the thioglycoside, carbaglycoside, and carba-iminoglycoside cases, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, p. 1945-1952, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0690\(200005\)2000:10<1945::AID-EJOC1945>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0690(200005)2000:10<1945::AID-EJOC1945>3.0.CO;2-G).  
[7] A. Bruneau, M. Roche, A. Hamze, J.-D. Brion, M. Alami, S. Messaoudi, Stereoretentive palladium-catalyzed arylation, alkenylation, and alkylation of 1-thiosugars and thiols using aminobiphenyl palladacycle precatalyst at room temperature, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, p. 8375-8379, <https://doi.org/10.1002/chem.201501050>.  
[8] A. Chabrier *et al.*, Stereoretentive copper-catalyzed directed thioglycosylation of C(sp<sup>2</sup>)-H bonds of benzamides, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, p. 15006-15010, <https://doi.org/10.1002/chem.201602909>.  
[9] A. Dondoni, A. Marra, Recent applications of thiol-ene coupling as a click process for glycoconjugation, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, p. 573-586, <https://doi.org/10.1039/C1cs15157f>.  
[10] A. Dondoni, A. Marra, Free-radical thiol-ene and thiol-yne couplings as click processes for glycoconjugation, in *Click Chemistry in Glycoscience: New Developments and Strategies*, Z.J. Witzczak, R. Bielski (eds), Wiley, **2013**, p. 45-75.  
[11] A. Dondoni, A. Marra, Metal-catalyzed and metal-free alkyne hydrothiolation: synthetic aspects and application trends, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, p. 3955-3969, <https://doi.org/10.1002/ejoc.201301879>.  
[12] L. McSweeney, F. Dénès, E.M. Scanlan, Thiyl-radical reactions in carbohydrate chemistry: from thiosugars to glycoconjugate synthesis, *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, p. 2080-2095, <https://doi.org/10.1002/ejoc.201501543>.  
[13] M. Fiore, M. Lo Conte, S. Pacifico, A. Marra, A. Dondoni, Synthesis of S-glycosyl amino acids and S-glycopeptides via photoinduced click thiol-ene coupling, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*, p. 444-447, <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.11.097>.  
[14] M. Lo Conte, S. Pacifico, A. Chambery, A. Marra, A. Dondoni, Photoinduced addition of glycosyl thiols to alkynyl peptides: use of free-radical thiol-yne coupling for post-translational double-glycosylation of peptides, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, p. 4644-4647, <https://doi.org/10.1021/jo1008178>.  
[15] K. Pachamuthu, R.R. Schmidt, Synthetic routes to thioligosaccharides and thioglycopeptides, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, p. 160-187, <https://doi.org/10.1021/cr040660c>.  
[16] M. Fiore, A. Marra, A. Dondoni, Photoinduced thiol-ene coupling as a click ligation tool for thiodisaccharide synthesis, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, p. 4422-4425, <https://doi.org/10.1021/jo900514w>.

[17] S. Staderini, A. Chambery, A. Marra, A. Dondoni, Free-radical hydrothiolation of glycals: a thiol-ene-based synthesis of S-disaccharides, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, p. 702-704, <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.11.140>.  
[18] A. Borbás, Photoinitiated thiol-ene reactions of enoses: a powerful tool for stereoselective synthesis of glycomimetics with challenging glycosidic linkages, *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, p. 6090-6101, <https://doi.org/10.1002/chem.201905408>.  
[19] IUPAC Nomenclature of Carbohydrates, Recommendations 1996, rule 2-Carb-34.1, [www.qmul.ac.uk/sbcs/iupac/2carb/34.html](http://www.qmul.ac.uk/sbcs/iupac/2carb/34.html) (consulté le 09/06/20).  
[20] A. Marra, R. Zelli, Synthesis and biological properties of imino-disaccharides and -oligosaccharides, in *Specialist Periodical Reports – Carbohydrate Chemistry: Chemical and Biological Approaches*, A. Pilar Rauter, T.K. Lindhorst, Y. Queneau (eds), Royal Society of Chemistry, **2018**, *43*, p. 1-70.  
[21] R. Zelli, P. Dumy, A. Marra, Metal-free synthesis of imino-disaccharides and calix-imosugars by photoinduced radical thiol-ene coupling (TEC), *Org. Biomol. Chem.*, **2020**, *18*, p. 2392-2397, <https://doi.org/10.1039/D00B00198H>.  
[22] S. Cecioni, A. Imberty, S. Vidal, Glycomimetics versus multivalent glycoconjugates for the design of high affinity lectin ligands, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, p. 525-561, <https://doi.org/10.1021/cr500303t>.  
[23] M. Fiore *et al.*, Tetraivalent glycocyclopeptide with nanomolar affinity to wheat germ agglutinin, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, p. 7113-7122, <https://doi.org/10.1039/c3ob41203b>.  
[24] G.A. Holdgate, W.H.J. Ward, Measurements of binding thermodynamics in drug discovery, *Drug Discov. Today*, **2005**, *10*, p. 1543-1550, [https://doi.org/10.1016/S1359-6446\(05\)03610-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6446(05)03610-X).  
[25] A. Marra, A. Dondoni, Calixarene and calixresorcurene glycosides: their synthesis and biological applications, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, p. 4949-4977, <https://doi.org/10.1021/cr100027b>.  
[26] M. Fiore, A. Chambery, A. Marra, A. Dondoni, Single and dual glycoside clustering round calix[4]arene scaffolds via click thiol-ene coupling and azide-alkyne cycloaddition, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, p. 3910-3913, <https://doi.org/10.1039/b912686d>.  
[27] M. Lo Conte *et al.*, Glycoside and peptide clustering around the octasilsesquioxane scaffold via photoinduced free-radical thiol-ene coupling: the observation of a striking glycoside cluster effect, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, p. 3269-3277, <https://doi.org/10.1039/C2OB07078B>.  
[28] A. Marra *et al.*, Thiyl glycosylation of propargylated octasilsesquioxane: synthesis and lectin binding properties of densely glycosylated clusters on a cubic platform, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, p. 1144-1149, <https://doi.org/10.1002/ejoc.201201453>.  
[29] Y.M. Chabre, R. Roy, Design and creativity in synthesis of multivalent neoglycoconjugates, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **2010**, *63*, p. 165-393, [https://doi.org/10.1016/S0065-2318\(10\)63006-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2318(10)63006-5).  
[30] M. Ghirardello *et al.*, Thiol-ene and thiol-yne-based synthesis of glycodendrimers as nanomolar inhibitors of wheat germ agglutinin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2014**, *52*, p. 2422-2433, <https://doi.org/10.1002/pola.27262>.  
[31] J. Sarnik *et al.*, (1-4)-Thiodisaccharides as anticancer agents. Part 5. Evaluation of anticancer activity and investigation of mechanism of action, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2020**, *30*, art. 126904, <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2019.126904>.

**Alberto MARRA,**

Professeur de l'Université de Montpellier, équipe « Glycochimie et Reconnaissance moléculaire » de l'Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM, UMR 5247).

\*Alberto.Marra@umontpellier.fr

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

# Classification Périodique

légende

masse atomique en  $\text{g.mol}^{-1}$  (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le  $^{12}\text{C}$

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

↓ période

	1																	18				
I	1 1,0 <b>H</b> Hydrogène																	2 4,0 <b>He</b> Hélium				
II	3 6,9 <b>Li</b> Lithium	4 9,0 <b>Be</b> Béryllium															5 10,8 <b>B</b> Bore	6 12,0 <b>C</b> Carbone	7 14,0 <b>N</b> Azote	8 16,0 <b>O</b> Oxygène	9 19,0 <b>F</b> Fluor	10 20,2 <b>Ne</b> Néon
III	11 23,0 <b>Na</b> Sodium	12 24,3 <b>Mg</b> Magnésium											13 27,0 <b>Al</b> Aluminium	14 28,1 <b>Si</b> Silicium	15 31,0 <b>P</b> Phosphore	16 32,1 <b>S</b> Soufre	17 35,5 <b>Cl</b> Chlore	18 39,9 <b>Ar</b> Argon				
IV	19 39,1 <b>K</b> Potassium	20 40,1 <b>Ca</b> Calcium	21 45,0 <b>Sc</b> Scandium	22 47,9 <b>Ti</b> Titane	23 50,9 <b>V</b> Vanadium	24 52,0 <b>Cr</b> Chrome	25 54,9 <b>Mn</b> Manganèse	26 55,8 <b>Fe</b> Fer	27 58,9 <b>Co</b> Cobalt	28 58,7 <b>Ni</b> Nickel	29 63,5 <b>Cu</b> Cuivre	30 65,4 <b>Zn</b> Zinc	31 69,7 <b>Ga</b> Gallium	32 72,6 <b>Ge</b> Germanium	33 74,9 <b>As</b> Arsenic	34 79,0 <b>Se</b> Sélénium	35 79,9 <b>Br</b> Brome	36 83,8 <b>Kr</b> Krypton				
V	37 85,5 <b>Rb</b> Rubidium	38 87,6 <b>Sr</b> Strontium	39 88,9 <b>Y</b> Yttrium	40 91,2 <b>Zr</b> Zirconium	41 92,9 <b>Nb</b> Niobium	42 95,9 <b>Mo</b> Molybdène	43 99 <b>Tc</b> Technétium	44 101,1 <b>Ru</b> Ruthénium	45 102,9 <b>Rh</b> Rhodium	46 106,4 <b>Pd</b> Palladium	47 107,9 <b>Ag</b> Argent	48 112,4 <b>Cd</b> Cadmium	49 114,8 <b>In</b> Indium	50 118,7 <b>Sn</b> Étain	51 121,8 <b>Sb</b> Antimoine	52 127,6 <b>Te</b> Tellure	53 126,9 <b>I</b> Iode	54 131,3 <b>Xe</b> Xénon				
VI	55 132,9 <b>Cs</b> Césium	56 137,3 <b>Ba</b> Baryum	57 138,9 <b>La</b> Lanthane	72 178,5 <b>Hf</b> Hafnium	73 180,9 <b>Ta</b> Tantale	74 183,9 <b>W</b> Tungstène	75 186,2 <b>Re</b> Rhénium	76 190,2 <b>Os</b> Osmium	77 192,2 <b>Ir</b> Iridium	78 195,1 <b>Pt</b> Platine	79 197,0 <b>Au</b> Or	80 200,6 <b>Hg</b> Mercure	81 204,4 <b>Tl</b> Thallium	82 207,2 <b>Pb</b> Plomb	83 209,0 <b>Bi</b> Bismuth	84 210 <b>Po</b> Polonium	85 210 <b>At</b> Astat	86 222 <b>Rn</b> Radon				
VII	87 223 <b>Fr</b> Francium	88 226 <b>Ra</b> Radium	89 227 <b>Ac</b> Actinium																			
				VI	58 140,1 <b>Ce</b> Cérium	59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme	60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme	61 145 <b>Pm</b> Prométhium	62 150,4 <b>Sm</b> Samarium	63 152,0 <b>Eu</b> Europium	64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158,9 <b>Tb</b> Terbium	66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,9 <b>Ho</b> Holmium	68 167,3 <b>Er</b> Erbium	69 168,9 <b>Tm</b> Thulium	70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium	71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium				
				VII	90 232,0 <b>Th</b> Thorium	91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium	92 238,0 <b>U</b> Uranium	93 237,0 <b>Np</b> Neptunium	94 242 <b>Pu</b> Plutonium	95 243 <b>Am</b> Américium	96 247 <b>Cm</b> Curium	97 247 <b>Bk</b> Berkélium	98 251 <b>Cf</b> Californium	99 254 <b>Es</b> Einsteinium	100 253 <b>Fm</b> Fermium	101 256 <b>Md</b> Mendélévium	102 254 <b>No</b> Nobélium	103 257 <b>Lr</b> Lawrencium				

(Hépa, chimie PCSI)

## ADS DE CHIMIE

### THÈME : ARMES CHIMIQUES

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

### DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « De l'arme chimique à l'agent thérapeutique : deux exemples », p. XIII à XVIII, l'Actualité Chimique n°391, décembre 2014.

Article n°2 : « Déjouer le terrorisme chimique », p. 10 à 15, l'Actualité Chimique n°350, mars 2011.

### ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

### TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur le thème « Détection et impact des armes chimiques » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

# De l'arme chimique à l'agent thérapeutique : deux exemples

Andrée Marquet

**Résumé** L'origine des effets toxiques et létaux de deux classes importantes d'armes chimiques a été bien étudiée sur le plan biochimique. Ce sont ces mécanismes qui sont explicités dans cet article. Les gaz moutarde sont des agents alkylants ayant pour cible principale l'ADN, pour lesquels on ne dispose pas d'antidotes spécifiques. Les organophosphorés, le sarin par exemple, sont des inhibiteurs de l'acétylcholine estérase. La compréhension de leur mode d'action a permis de développer divers antidotes efficaces. Il est montré également comment l'observation et la rationalisation de l'effet biologique de ces composés ont conduit à la conception d'agents thérapeutiques, respectivement en chimiothérapie anticancéreuse et pour le traitement de la maladie d'Alzheimer.

**Mots-clés** **Gaz moutarde, agents alkylants, chimiothérapie, organophosphorés, sarin, inhibiteurs d'acétylcholine estérase, Alzheimer.**

**Abstract** **From chemical weapons to therapeutic agents: two examples**  
The biochemical origin of the toxicity and lethality of two classes of chemical weapons has been well studied. Their mechanisms of action are discussed in this article. The mustard gas are alkylating agents with DNA as main target. The organophosphorous compounds, sarin for instance, are inhibitors of acetylcholine esterase. In that case, the elucidation of their mode of action has allowed the development of efficient antidotes. The observation and the rationalisation of the biological effects of these two classes of chemicals have resulted in the use of some related molecules as therapeutic agents, respectively for cancer chemotherapy and Alzheimer disease treatment.

**Keywords** **Mustard gas, alkylating agents, chemotherapy, organophosphorous, sarin, acetylcholine esterase inhibitors, Alzheimer.**

Parmi les diverses familles d'armes chimiques, dont une sélection est présentée dans la *table A* (p.IX de ce dossier), nous avons choisi de nous intéresser à deux d'entre elles : les gaz moutarde et les organophosphorés. Nous les envisagerons successivement en détaillant leurs modes d'action et nous présenterons les moyens de défense qui ont été développés.

Nous montrerons ensuite que ces molécules sont capables du pire et du meilleur selon les modulations que l'on fait subir à leur structure et selon l'usage que l'on en fait : leur action sur la même cible peut en effet être létale (armes chimiques), ou présenter une toxicité sélective (pesticides), mais aussi conduire à un médicament. Il va sans dire, mais cela va encore mieux en le disant, que montrer le déroulement historique qui a conduit de l'arme chimique à l'agent thérapeutique ne constitue en aucun cas une justification de la recherche sur les armes chimiques. Il existe certes d'autres stratégies pour produire un nouveau médicament !

## Les gaz moutarde : de l'ypérite à la chimiothérapie du cancer

### Les gaz moutarde, agents alkylants

Historiquement, dans cette famille, c'est le gaz moutarde<sup>(1)</sup> ou ypérite (*table A* p. IX) qui fut d'abord utilisé par l'artillerie allemande en 1917 avec les ravages que l'on sait [1].

C'est un agent alkylant comme le laisse prévoir sa structure, selon un mécanisme explicité *figure 1*. De nombreux autres composés de cette famille ont été synthétisés, rassemblés sous le vocable « moutarde » (*table A* p. IX), parmi lesquels les « moutardes à l'azote », où l'atome de soufre est remplacé par un azote. Leur mécanisme d'action est identique.

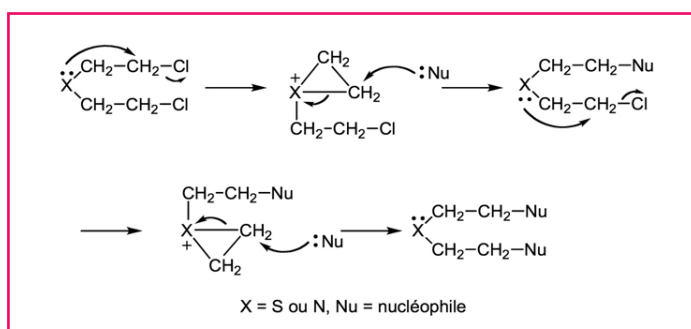


Figure 1 - Mécanisme de l'alkylation par les gaz moutarde (X = S : ypérite ; X = N : moutarde à l'azote).

La présence dans la même molécule d'un azote ou d'un soufre, bons nucléophiles, et d'un groupe partant, le chlore, permet une réaction intramoléculaire donnant une espèce chargée positivement, ammonium ou sulfonium, elle-même très électrophile. C'est l'espèce alkylante qui peut réagir avec les nombreux nucléophiles présents dans les molécules biologiques, en particulier les protéines et acides nucléiques.



À côté de nombreux effets immédiats (brûlures, inflammation des yeux, des voies respiratoires...), ces composés ont des effets à long terme, mutagènes et cytotoxiques. On a constaté que leur cible principale était la double hélice d'ADN (figure 2). Les mécanismes de réparation d'un ADN qui a subi certaines de ces transformations sont inopérants, ce qui induit ces effets à long terme (voir ci-après).

Il n'existe pas de protection efficace contre l'ypérite, qui peut pénétrer dans l'organisme en moins de cinq minutes via les voies respiratoires ou par contact avec la peau. On ne peut qu'empêcher le contact, grâce aux masques à gaz et aux vêtements étanches. Les soins après l'exposition sont peu spécifiques. Toutes sortes de préparations à base d'hypochlorite de calcium mélangé à un solide inerte (poudres, pommades...) ont été proposées. Un autre oxydant, la chloramine B, fait également partie des kits de décontamination [2]. À défaut, lavages au savon ou à grande eau sont recommandés, mais on ne fait que se débarrasser des toxiques rémanents : on ne régénère pas les molécules qui ont été alkylées.

### La première chimiothérapie anticancéreuse

Les premières études reposent sur des observations faites pendant la Première Guerre mondiale [3]. Une forte diminution du nombre de globules blancs dans le sang des soldats intoxiqués par l'ypérite avait été observée [4], d'où l'idée de tester ce type de molécules pour combattre les lymphomes<sup>(2)</sup>. Les études se sont poursuivies, y compris pendant la Seconde Guerre mondiale. D'autres composés de la même famille furent étudiés, en particulier les moutardes à l'azote<sup>(3)</sup>, qui se sont avérées moins toxiques et cependant efficaces contre les lymphomes. Ces résultats tenus secrets pendant la guerre n'ont été publiés qu'en 1946. C'est en 1949 que le premier agent alkylant, la méchloréthamine (figure 3), a été mis sur le marché. Jusque là, on avait recours seulement à la chirurgie et à la radiothérapie.

Ce sont bien sûr ces recherches à visée thérapeutique qui ont suscité le plus de travaux de biochimie fondamentale [5].

De très nombreux agents alkylants appartenant à diverses familles chimiques (nitroso-urées, éthylène imines...) ont ensuite été découverts et employés. Bien que l'utilisation de cette famille thérapeutique soit en retrait par rapport à d'autres anticancéreux, ils restent de premier plan pour certaines indications, comme les lymphomes non hodgkiniens (LNH) et le myélome multiple (MM). Ils sont aussi très utilisés dans les chimiothérapies intensives de conditionnement d'autogreffe ou d'allogreffe de LNH, de MM, ou bien encore de leucémies aiguës tant myéloïdes (LAM) que lymphoïdes. Ils sont également employés en association avec des antitumoraux plus récents. Le cyclophosphamide (figure 3) est un des agents alkylants les plus utilisés, mais cette classe de composés peut provoquer à long terme des pathologies hématologiques graves. De nouvelles molécules issues de substances naturelles sont en cours d'étude et pourraient constituer des pistes intéressantes. On trouvera une documentation très complète sur l'ensemble de la famille dans la référence [5].

### Les organophosphorés : du sarin au traitement de la maladie d'Alzheimer

Les organophosphorés (table A p. IX) ont été développés dans les années 1930 par les chercheurs d'IG Farben qui cherchaient de nouveaux pesticides. Quand on a découvert

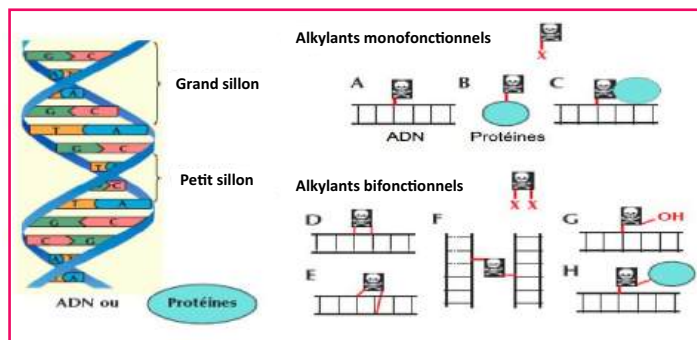


Figure 2 - Les produits d'alkylation par les agents mono- et bifonctionnels.

X (en rouge) : espèce réactive alkylante ; bulle bleue : protéines ; A, B, C, G : produits de monoalkylation ; D, E, F, H : produits de dialkylation. L'ADN est alkylé majoritairement dans le grand sillon. Adapté de [5].

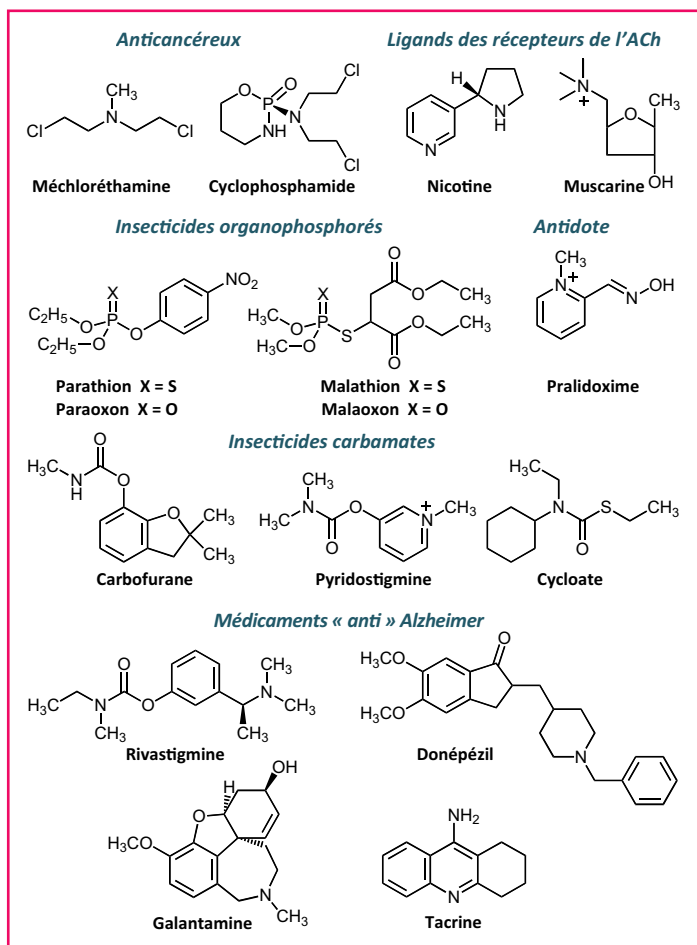


Figure 3 - Formules de composés cités dans le texte (ACh : acétylcholine).

qu'ils étaient très toxiques pour l'homme, il a été envisagé de les utiliser comme armes chimiques. Ce sont des neurotoxiques dont l'action peut être létale en l'absence de traitement rapide. Les premiers symptômes – nausées, vomissements, déficience respiratoire, convulsions – apparaissent très rapidement mais ils ont également des effets à long terme. Un groupe d'experts a récemment proposé que le syndrome de la guerre du Golfe observé chez les militaires américains était dû au contact avec le sarin et autres organophosphorés [6].



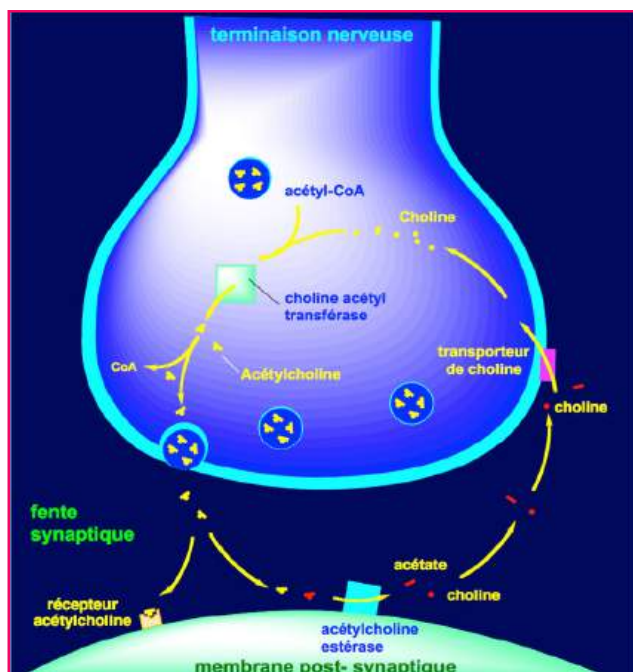


Figure 4 - Fonctionnement des neurones cholinergiques, DR.

Ils interfèrent avec la voie cholinergique de transmission de l'influx nerveux (figure 4).

### Fonctionnement des neurones cholinergiques

Le neurotransmetteur qui intervient dans la transmission nerveuse impliquant les neurones cholinergiques est l'acétylcholine (ACh). Elle est synthétisée dans le corps cellulaire du neurone à partir de choline et d'acétyl-coenzyme A (CH<sub>3</sub>-CO-SCoA), réaction catalysée par la choline acétyltransférase (figure 5). Elle est ensuite stockée dans des vésicules qui migrent vers la terminaison nerveuse. Au déclenchement d'un signal (entrée d'ions calcium provoquée par le déclenchement d'un potentiel d'action<sup>(4)</sup>), l'acétylcholine est libérée dans la fente synaptique et va se lier à ses récepteurs, situés sur la membrane post-synaptique (corps cellulaire d'un autre neurone ou cellule musculaire) (figure 4).

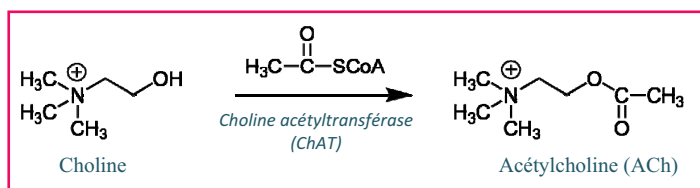


Figure 5 - Synthèse de l'acétylcholine.

Il existe deux familles de récepteurs de l'acétylcholine, nicotiques (N1 et N2) et muscariniques (M1 à M5), ainsi nommés du fait de l'affinité qu'ils possèdent pour deux molécules exogènes, respectivement la nicotine et la muscarine (figure 3).

Les récepteurs N1 sont abondants dans le cerveau, la moelle épinière et les ganglions, et les récepteurs N2 à la jonction neuromusculaire. Ils sont formés de cinq sous-unités. La fixation de l'ACh sur deux de ces sous-unités provoque l'ouverture d'un canal qui permet l'entrée d'ions sodium et la dépolarisation de la membrane post-synaptique qui génère un potentiel d'action.

Tant que l'acétylcholine reste fixée sur le récepteur ainsi excité, le canal reste ouvert. Pour que l'excitation cesse complètement, il faut que l'ACh soit « expulsée ».

Les récepteurs N2 sont présents principalement à la jonction neuromusculaire ; leur activation se traduit *in fine* par la libération d'ions calcium qui provoquent la contraction musculaire.

Les récepteurs muscariniques appartiennent à une autre grande famille, celle des récepteurs dits « à sept hélices transmembranaires » couplés aux protéines G, au fonctionnement trop complexe pour être évoqué ici [7].

Dans les deux familles, quelle que soit la nature des événements ultérieurs, l'activation par l'acétylcholine cesse lorsque le complexe ACh-récepteur se dissocie. C'est l'hydrolyse de l'acétylcholine, en choline et acétate, catalysée par l'acétylcholinestérase (AChE) qui le permet. La choline est ensuite recaptée par le neurone présynaptique, où elle sera à nouveau transformée en ACh grâce à la choline acétyltransférase (figure 4).

### Acétylcholinestérase (AChE)

L'acétylcholinestérase est présente sur la membrane post-synaptique, à proximité des récepteurs de l'acétylcholine. Elle compte parmi les enzymes les plus efficaces, avec une vitesse de réaction voisine de la vitesse de diffusion des réactifs. Une molécule d'AChE hydrolyse 25 000 molécules d'ACh par seconde.

Elle appartient à la grande famille des sérines hydrolases, qui comprend également un très grand nombre de protéases, parmi lesquelles les enzymes de la digestion (trypsine, chymotrypsine...) ou celles de la coagulation sanguine (thrombine...). Le mécanisme d'action de ces enzymes a été très étudié. Elles contiennent toutes dans leur site actif une « triade catalytique » glutamate ou aspartate, histidine, sérine (ici Glu-327, His-440, Ser-200), triade qui rend la sérine particulièrement nucléophile (figure 6).

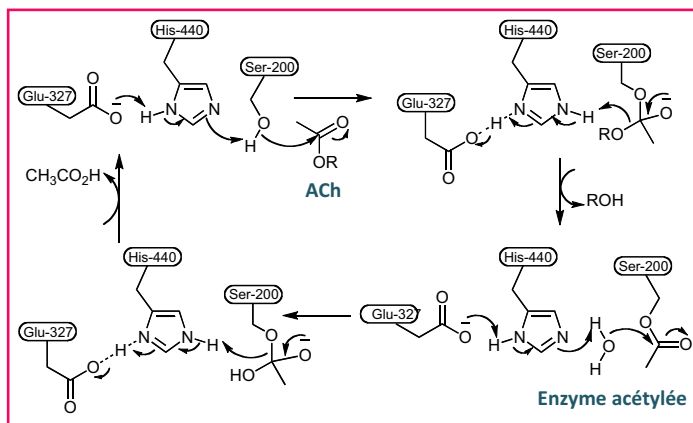


Figure 6 - Mécanisme de l'hydrolyse de l'acétylcholine par l'acétylcholinestérase R = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (adapté de [9]).

La réaction se déroule en deux étapes. Après fixation de l'acétylcholine dans le site actif, le carbonyle de l'ester est attaqué par cette sérine, selon le mécanisme classique de transestérification des esters organiques. La choline est libérée tandis que le groupe acétate reste lié à la sérine de l'enzyme. Dans une deuxième étape, cette acétylenzyme est hydrolysée, la nucléophilie de la molécule d'eau étant de la même manière augmentée par la triade catalytique. L'enzyme peut alors entamer un autre cycle catalytique.

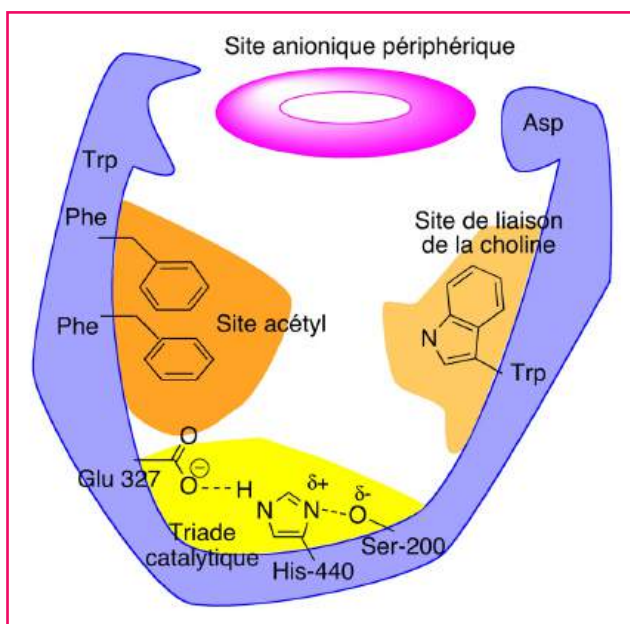


Figure 7 - Représentation schématique des sites de liaison de l'AChE (Trp : tryptophane ; Phe : phénylalanine) (d'après [9]).

La structure de l'AChE a été établie en 1991 [8] ; la figure 7 en donne une représentation schématique.

La triade catalytique se trouve au fond d'une gorge profonde. Dans les publications antérieures à la résolution de la structure, le site de liaison de la partie choline du substrat était décrit comme site « anionique » car on pensait (logiquement) que des charges négatives sur la protéine devaient être présentes pour lier l'ammonium quaternaire de la choline. La structure a révélé qu'il s'agissait en fait d'interactions hydrophobes, la gorge du site actif étant tapissée de noyaux aromatiques. Une autre caractéristique importante est la présence d'un site anionique périphérique qui peut interagir avec des inhibiteurs non compétitifs, en particulier ceux possédant un groupe chargé positivement.

### Inhibition de l'AChE par les organophosphorés

En ce qui concerne l'inhibition de l'AChE et ses applications, on se référera avec profit à la revue de M.B. Colovic [9], où les propriétés de nombreuses molécules non mentionnées ici sont décrites.

Les organophosphorés ont un élément essentiel commun dans leur structure, la présence d'un groupe partant X lié à l'atome de phosphore. Ce groupe va être substitué sur le phosphore par la sérine de l'enzyme (AChE) pour donner un analogue phosphoré de l'acétylenzyme. Mais contrairement à cette dernière espèce, elle n'est pas hydrolysée, la liaison covalente O—P est stable dans ces conditions et l'enzyme est bloquée de manière irréversible (figure 8).

La figure 9, détail d'une structure par diffraction des rayons X de l'AChE [10], montre la triade catalytique avec la sérine phosphorylée.

### Les antidotes

On a bien sûr cherché des antidotes aux organophosphorés, en anticipant les attaques par les neurotoxiques, et également pour combattre les intoxications par les pesticides.

Il faut cependant bien distinguer la décontamination, c'est-à-dire l'élimination des résidus de toxiques persistants

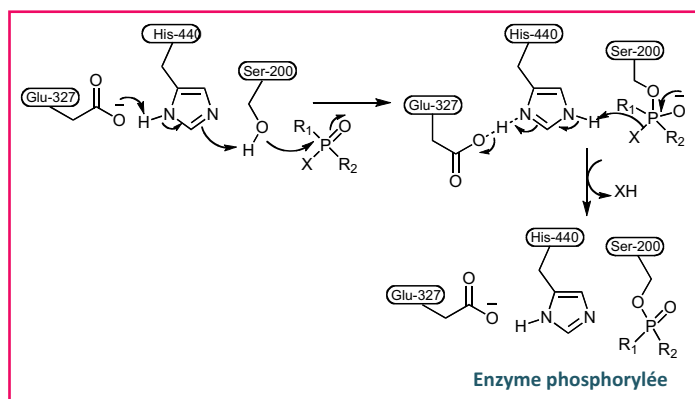


Figure 8 - Blocage du site actif de l'AChE par les organophosphorés (adapté de [9]).

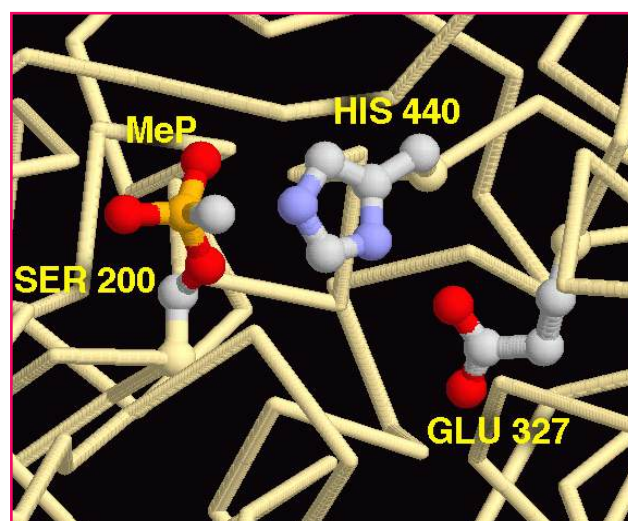


Figure 9 - La triade catalytique de l'AChE après réaction avec le sarin [10]. Code de couleur : C : gris ; N : bleu clair ; O : rouge ; P : orange. Il s'agit d'une enzyme « âgée »<sup>(6)</sup>.

après l'exposition, qui peut se faire par traitement alcalin [2], et les antidotes agissant au niveau des cibles à titre soit curatif, soit préventif.

Une première voie consiste à régénérer l'AChE qui a été bloquée. Le principe en est simple : l'eau, même activée par la triade catalytique, n'étant pas suffisamment nucléophile pour couper la liaison P-O, il faut employer un nucléophile plus puissant. La chimie organique nous enseigne que tel est le cas pour les oximes et les hydrazines<sup>(6)</sup>. Ce sont effectivement des oximes qui ont été étudiées, la pralidoxime (figure 3) étant la première d'entre elles. Là encore, des études de relation structure-activité ont été conduites et de nouvelles molécules plus performantes ont été mises sur le marché [9].

On peut aussi protéger l'enzyme de l'action des organophosphorés par des carbamates (voir ci-après).

Une autre approche consiste à utiliser des antagonistes<sup>(7)</sup> de l'ACh au niveau des récepteurs, qui vont occuper ces récepteurs à la place de l'ACh, mais sans produire les mêmes effets. Même si l'AChE est inactivée, ce qui augmente la concentration d'ACh dans la synapse, il y a compétition entre l'ACh et l'antagoniste pour l'occupation du récepteur, d'où une diminution de son effet ; c'est le cas de l'atropine par exemple<sup>(8)</sup>.

On a aussi utilisé un cocktail de ces différents antidotes – atropine, pralidoxime – auxquels on peut adjoindre du diazépam pour prévenir les convulsions.

### Utilisation comme insecticides

Comme nous venons de le voir, ce sont les recherches sur les insecticides organophosphorés qui ont déclenché leur développement comme armes chimiques, mais leur usage comme pesticides s'est développé également, surtout depuis les années 1970 après l'interdiction du DDT. Deux exemples, parathion et malathion, sont représentés dans la *figure 3*. Ils peuvent se dégrader naturellement dans l'environnement, beaucoup plus rapidement que les organochlorés, mais ils présentent cependant une sérieuse toxicité sur l'homme, à la fois aiguë et chronique (perte d'appétit, nausées, perte de mémoire, dépression, Parkinson...). Il faut noter que les dérivés soufrés (P=S) se transforment dans l'organisme en dérivés oxygénés (P=O), plus toxiques. Or cette transformation se fait très préférentiellement chez les animaux à sang froid, d'où une toxicité sélective pour les insectes par rapport aux animaux supérieurs. Les deux molécules restent cependant dangereuses et ont été interdites en France, respectivement en 2001 et 2008.

## Autres types d'inhibiteurs de l'AChE

### Les carbamates

Les carbamates sont des inhibiteurs irréversibles dans la mesure où ils bloquent le site actif de l'enzyme, par acylation de la sérine (*figure 10*), mais la durée de vie de l'enzyme carbamoylée est faible, une hydrolyse spontanée se produit en 30 à 40 minutes. C'est la raison pour laquelle on a pu les utiliser (la pyridostigmine par exemple) de manière prophylactique pour lutter contre les organophosphorés, puisqu'ils vont retarder le blocage vraiment irréversible par ces derniers.

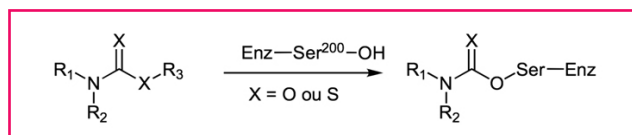


Figure 10 - Acylation de la sérine 200 par les carbamates.

Ils sont utilisés comme fongicides, insecticides et herbicides et présentent une toxicité moindre que celle des organophosphorés, malgré un certain nombre d'effets secondaires. Des exemples sont également donnés dans la *figure 3*. Ils sont aussi utilisés en médecine humaine (voir ci-après).

### Les inhibiteurs réversibles

Les inhibiteurs réversibles sont de deux types :  
 - *compétitifs*, s'ils se fixent dans le site actif, en empêchant la fixation du substrat ACh ;  
 - *non compétitifs*, s'ils se fixent sur le site anionique périphérique (*figure 7*). Dans ce cas, ils n'occupent pas le site actif de l'enzyme, mais diminuent son efficacité, en modifiant la conformation de la protéine. Quelques exemples sont discutés ci-après.

## Utilisation des inhibiteurs d'AChE à des fins thérapeutiques

Alors que les armes chimiques ou les pesticides les plus efficaces bloquent l'enzyme de manière irréversible, on s'oriente pour les besoins thérapeutiques vers les inhibiteurs réversibles, dont l'effet est plus facile à moduler.

Comme nous l'avons vu ci-dessus, l'ACh agit comme neurotransmetteur dans de nombreuses structures du système nerveux, en particulier celles qui interviennent dans la mémoire et dans différents processus cognitifs, ainsi qu'à la jonction neuromusculaire.

Un certain nombre de pathologies ont pour origine, au moins partielle, une trop faible concentration en ACh ; c'est le cas par exemple de la maladie d'Alzheimer, du glaucome ou des myasthénies [9].

Deux stratégies de lutte apparaissent à l'évidence : mettre à profit les inhibiteurs de l'AChE qui vont augmenter la concentration d'ACh dans la synapse, ou utiliser des agonistes de l'ACh au niveau de ses récepteurs<sup>(7)</sup>.

Le mécanisme du déclenchement et du développement de la maladie d'Alzheimer est complexe et les points de dysfonctionnement multiples. Le déficit en ACh figure parmi les causes vraisemblables les plus étudiées, à côté de la formation dans les neurones de plaques amyloïdes. L'inhibition de l'AChE est la voie la plus anciennement explorée, et la seule qui pour le moment ait conduit à des médicaments mis sur le marché. D'autres stratégies qui font l'objet de nouveaux développements sortent du cadre de cet article.

C'est ainsi que quatre molécules ont été ou sont utilisées comme traitements (*figure 3*) : (i) la tacrine, maintenant abandonnée à cause d'effets secondaires trop importants ; (ii) le donépézil, qui se lie au site anionique périphérique ; (iii) la galantamine, alcaloïde naturel, inhibiteur compétitif réversible – elle est de plus un modulateur allostérique du récepteur nicotinique – ; (iv) la rivastigmine, un carbamate inhibiteur irréversible bloquant le site estérasique, mais comme nous l'avons vu, seulement de manière transitoire. Ces inhibiteurs ne sont pas non plus exempts d'effets secondaires. Il faut aussi souligner qu'ils traitent les symptômes et non les causes, et que s'ils améliorent certaines capacités dans les atteintes faibles ou modérées, ils n'ont, selon [9], pas d'efficacité à long terme et ne ralentissent pas la progression de la maladie.

Ces molécules sont aussi étudiées dans le contexte d'autres maladies. C'est ainsi que la physostigmine est utilisée contre la myasthénie. Des organophosphorés (échothiophate, diisopropylphosphofluoridate) ont été également employés contre le glaucome.

## Conclusion

Ce bref exposé, forcément lacunaire face à un problème aussi vaste, vise à donner quelques bases pour comprendre les mécanismes d'action de certaines armes chimiques. Il espère aussi montrer concrètement, sur quelques exemples, le déroulement historique des avancées scientifiques et les interactions entre des domaines *a priori* tout à fait étrangers l'un à l'autre. Ces exemples illustrent aussi le côté Janus de la chimie, capable du meilleur et du pire, les choix engageant la responsabilité des scientifiques et des politiques.

L'auteure remercie Armand Lattes et Josée Brienne-Jacques pour de fructueux échanges scientifiques.



Notes et références

- (1) Le *gaz moutarde* est ainsi nommé à cause de l'odeur du produit impur utilisé ; le produit pur est inodore.
- (2) *Lymphome* : cancer du système lymphatique, prolifération cellulaire aux dépens des globules blancs, agents de la défense immunitaire.
- (3) Bien que les armes chimiques discutées ici n'aient pas été utilisées délibérément pendant la Seconde Guerre mondiale, un événement considérable s'est produit en 1943 à Bari en Italie. Une flotte de guerre abritée dans le port de Bari a été victime d'une attaque aérienne allemande. Un des navires, transportant « incognito » des tonnes de bombes contenant des moutardes azotées, fut détruit et tous ses occupants tués. L'examen des survivants des navires voisins a confirmé les observations faites en 1919 par Krumbhaar [4], à savoir une diminution importante du nombre de globules blancs [3].
- (4) *Potentiel d'action* : brève augmentation du potentiel de membrane provoqué par un flux d'ions à travers un canal ionique, qui renverse localement le potentiel de membrane (de -60 mV à +30 mV par exemple, pour une durée de l'ordre de la milliseconde) (Koolman J., Röhm K.-H., *Atlas de poche de biochimie*, Flammarion, 1999, p. 332).
- (5) Avec le temps, on observe un vieillissement de l'enzyme phosphorylée : le résidu P(O)OIPr du sarin est déalkylé, avec perte du groupe iPr, et transformé en P(O)O<sup>-</sup>.
- (6) Ces molécules présentent « l'effet alpha » qui exprime la nucléophilicité accrue du nucléophile qui réagit quand il est adjacent à un autre atome porteur d'un doublet libre (Jencks W.P., Carriuolo J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, p. 1778). À noter que le traitement par ce type d'antidotes doit être appliqué rapidement, car une fois l'enzyme « âgée », le phosphore n'est plus susceptible d'attaquer nucléophile, même par les oximes.
- (7) Un *agoniste* est une substance qui se fixe sur le récepteur en produisant le même effet que le ligand endogène. Un *antagoniste* est une substance qui bloque le récepteur et empêche la fixation du ligand endogène et donc supprime son effet.
- (8) *L'atropine* a été pendant longtemps le seul produit utilisé. On distribuait aux militaires des syrettes d'atropine avec conseil de se piquer très vite à travers le pantalon en cas de besoin.
- [1] Fournier J., Il y a 100 ans : la guerre chimique, *L'Act. Chim.*, 2014, 391, p. IV.

- [2] Lattes A., La destruction des toxiques de guerre, *L'Act. Chim.*, 2014, 391, p. XIX.
- [3] Hirsch J., An anniversary for cancer chemotherapy, *JAMA*, 2006, 296, p. 1518.
- [4] Krumbhaar E.B., Role of the blood and the bone marrow in certain form of gas poisoning, *JAMA*, 1919, 72, p. 39.
- [5] Fourquier P., Agents alkylants, *Bull. Cancer.*, 2011, 98, p. 1237.
- [6] Golomb B.A., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2008, 105(11), p. 4295 et (47), p. E94.
- [7] Brill A., Récepteurs couplés aux protéines G, *Médecine/sciences*, n° thématique, 2012, 28, n° 10.
- [8] Sussman J.L., Harel M., Frolow F., Oefner C., Goldman A., Tokar L., Silman I., Atomic structure of acetylcholinesterase from Torpedo californica: a prototypic acetylcholine-binding protein, *Science*, 1991, 253, p. 872.
- [9] Colovic M.B., Krstic D.Z., Lazarevic-Pasti T.D., Bondzic A.M., Vasic V.M., Acetylcholinesterase inhibitors: pharmacology and toxicology, *Current Neuropharmacology*, 2013, 11, p. 315.
- [10] a) Millard C.B., Kryger G., Ordentlich A., Greenblatt H.M., Harel M., Raves M.L., Segall Y., Barak D., Shafferman A., Silman I., Sussman J.L., Crystal structures of aged phosphorylated acetylcholinesterase: nerve agent products at the atomic level, *Biochemistry*, 1999, 38, p. 7032 ; b) www.rcsb.org/pdb/101/motm.do?momID=54.



**Andrée Marquet\***  
est professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie (UMR 7203 UPMC/CNRS/ENS).

\* Courriel : andree.marquet@upmc.fr

# Collection L'Actualité Chimique-Livres

<p><b>Chimie et technologies de l'information</b> Sept. 2014 - 234 p. - 25 €</p>	<p><b>Chimie et transports</b> Vers des transports durables Janvier 2014 - 272 p. - 24 €</p>	<p><b>Chimie et enjeux énergétiques</b> Sept. 2013 - 274 p. - 24 €</p>	<p><b>La chimie et la nature</b> Octobre 2012 - 300 p. - 24 €</p>	<p><b>La chimie et l'habitat</b> Octobre 2011 - 292 p. - 24 €</p>
<p><b>La chimie et le sport</b> Janvier 2011 - 264 p. - 24 €</p>	<p><b>La chimie et l'alimentation</b> pour le bien-être de l'homme Octobre 2010 - 292 p. - 24 €</p>	<p><b>La chimie et l'art</b> Le geste au service de l'homme Juin 2010 - 244 p. - 24 €</p>	<p><b>La chimie et la santé</b> au service de l'homme Janvier 2010 - 182 p. - 19 €</p>	<p><b>La chimie et la mer</b> Élevée au service de l'homme Août 2009 - 208 p. - 24 €</p>

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

# Déjouer le terrorisme chimique

## L'apport des nanotechnologies et des détecteurs de gaz toxiques

Simon Clavaguera, Momar Toure, Alexandre Carella et Jean-Pierre Simonato

**Résumé** L'avènement du terrorisme international implique de se prémunir au mieux des attaques potentielles, et notamment de celles utilisant des composés chimiques mortels tels que les composés organophosphorés. L'utilisation de toxiques chimiques peut induire une déstabilisation sociale et politique, avec des effets psychologiques profonds et un impact médiatique fort comme en témoigne la tristement célèbre attaque au sarin dans le métro de Tokyo en 1995. La détection rapide de gaz de combat nécessite l'existence de capteurs possédant une fonction d'alerte extrêmement efficace et idéalement spécifique du type de gaz utilisé, afin de pouvoir déclencher immédiatement les procédures adéquates de protection et d'intervention. Cet article décrit certaines des techniques commercialisées aujourd'hui pour la détection d'agents neurotoxiques organophosphorés, et quelques axes de développement, basés notamment sur les nanotechnologies, qui pourraient apporter des avancées décisives en regard des techniques existantes.

**Mots-clés** **Capteur, toxiques de guerre, sarin, nanotechnologies, agents neurotoxiques.**

**Abstract** **Nanotechnologies and nerve gas sensors against chemical terrorism**  
Organophosphorus compounds represent one of the most important and lethal classes of chemical warfare agents. The ease of manufacturing organophosphorus compounds based on inexpensive starting materials makes them a weapon of choice for terrorist attacks. As a consequence, the rapid detection of these nerve agents requires highly sensitive and selective sensors in order to alert and launch adequate safety procedures. Some commercially available sensors for organophosphorus nerve agents are presented in this article, as well as promising approaches based on nanotechnologies that should give rise to advanced sensors highly competitive when compared to current technologies.

**Keywords** **Sensor, warfare agents, sarin, nanotechnologies, nerve agents.**

La première utilisation d'armes chimiques remonte certainement au temps des chasseurs-cueilleurs qui trempaient les pointes de leurs flèches dans des venins de scorpions, de serpents ou d'extraits végétaux toxiques. De célèbres descriptions mythologiques illustrent ce point, notamment les flèches enduites du poison de l'Hydre de Lerne qui permirent à Héraclès de tuer Nessos<sup>(1)</sup>. Depuis les Grecs et les Romains, de nombreux récits rapportent l'utilisation sporadique d'armes chimiques sans que jamais, jusqu'à la Première Guerre mondiale, une utilisation massive et systématique n'en soit faite. Ainsi, c'est au cours du XX<sup>e</sup> siècle que la grande majorité des armes chimiques a été découverte, produite et utilisée à des fins militaires par de nombreux pays. En 1993, la convention sur l'interdiction des armes chimiques (CIAC) a été signée afin d'exclure l'utilisation de telles armes. Mais même si cela reste un élément majeur dans l'évolution du droit international, certains pays n'ont toujours pas ratifié cette convention. De plus, la situation géopolitique a fortement évolué et l'utilisation de toxiques chimiques par des organisations terroristes devient désormais un risque majeur. Cela s'est notamment concrétisé lors d'attentats perpétrés par la secte Aum Shinrikyo, dont la tristement célèbre et meurtrière attaque au sarin dans le métro de Tokyo en 1995 [1].

Parmi les armes chimiques, on distingue différentes familles selon leurs modes d'actions (agents suffocants, vésicants, hémotoxiques ou neurotoxiques – voir *tableau I*).

La fabrication relativement aisée de ces composés ainsi que leur très forte toxicité en font des armes de choix pour les organisations terroristes ; c'est pourquoi le développement de capteurs capables de détecter *rapidement* et *sélectivement* ces agents est devenu un enjeu prioritaire. Cet article ne pouvant être exhaustif, nous nous intéresserons particulièrement aux composés neurotoxiques tels que le sarin, qui sont particulièrement problématiques car assez facilement accessibles et extrêmement toxiques.

### Étude des composés organophosphorés neurotoxiques

La découverte des agents neurotoxiques les plus puissants a été le fruit d'importantes recherches menées notamment en Allemagne dans les années 1930 afin d'augmenter les rendements agricoles à l'aide de nouveaux pesticides synthétiques, plus économiques et plus sélectifs. C'est ainsi que le tabun a été synthétisé en 1937 par Gerhardt Schrader. Sous sa direction, un ensemble de composés toxiques ont été développés, généralement répertoriés sous le terme d'agents G (G pour German). En 1938, les chimistes Schrader, Ambros, Rüdiger et van den Linde découvraient le sarin.

Très rapidement, la très forte toxicité de ces composés intéresse les militaires et d'importantes quantités sont produites (plusieurs milliers de tonnes). Il semble qu'ils n'aient



Tableau I - Les différents types d'armes chimiques.

Source : Bureau des affaires du désarmement des Nations unies, UNIDIR.

<b>Agent suffocant</b> ( <i>choking agent, asphyxiant</i> )	Il s'agit généralement d'un gaz ou d'un liquide très volatil qui, lorsqu'il est inhalé, provoque une irritation et de graves lésions au niveau des bronches et des poumons. Ces derniers se remplissent progressivement de liquide provenant de la circulation du sang. Ce mécanisme bloque l'arrivée d'oxygène dans l'organisme et entraîne une mort par asphyxie. Les suffocants les plus courants sont le chlore, la chloropicrine et le phosgène.
<b>Agent vésicant</b> ( <i>blister agent, vesicant</i> )	Irritant. Il s'agit généralement de liquides huileux qui provoquent des brûlures ou des cloques sur la peau quelques heures après l'exposition. Le contact avec les yeux entraîne des lésions rapides et peut provoquer une inflammation, voire la cécité. Les lésions des voies respiratoires ressemblent à celles provoquées par les suffocants. Les agents vésicants les plus connus sont l'ypérite, les moutardes à l'azote, les lewisites et l'oxime de phosgène.
<b>Agent hémotoxique</b> ( <i>blood agent</i> )	Bloque l'absorption de l'oxygène dans le sang, entraînant une mort par asphyxie. Les agents hémotoxiques entrent généralement dans l'organisme par les voies respiratoires ou la peau. Ils agissent très rapidement. Comme ils sont très instables, ils sont généralement considérés comme n'étant pas adaptés pour des opérations militaires de grande envergure. Les agents hémotoxiques les plus connus sont l'acide cyanhydrique et le chlorure de cyanogène.
<b>Agent neurotoxique</b> ( <i>nerve agent</i> )	Il s'agit d'un liquide incolore, insipide et inodore qui perturbe le fonctionnement normal des muscles et du système nerveux. Les agents neurotoxiques figurent parmi les armes chimiques les plus mortelles. Il en existe deux catégories : les agents G et les agents V. Ils regroupent plusieurs centaines de composés organophosphorés qui sont stables et très toxiques, et qui ont des effets rapides lorsqu'ils sont inhalés ou absorbés par la peau. Les principaux agents neurotoxiques sont le sarin (GB), le soman (GD), le tabun (GA) et le VX.

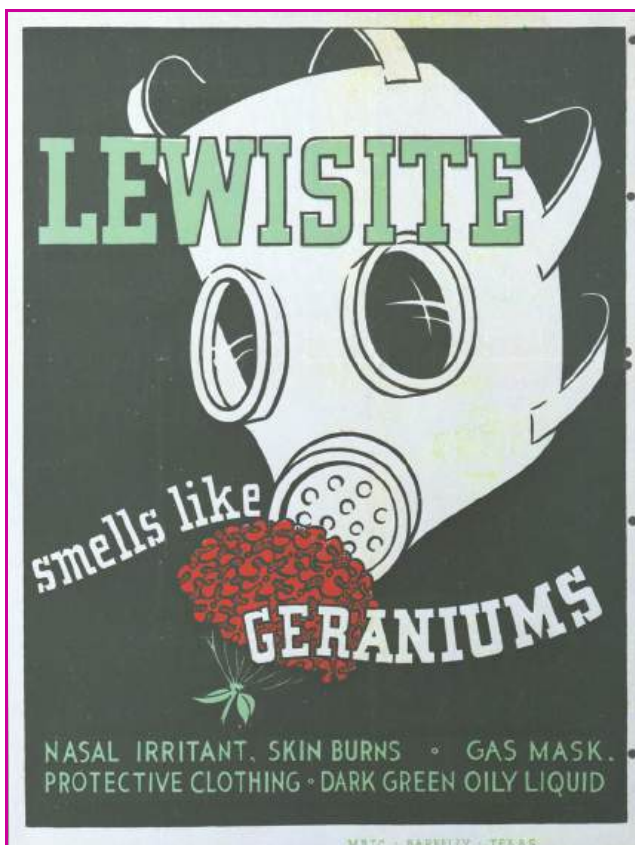


Illustration gracieusement fournie par le National Museum of Health and Medicine, Otis Historical Archives, Washington DC (<http://nmhm.washingtondc.museum/index.html>).

toutefois pas été utilisés pendant la Seconde Guerre mondiale. La période d'après-guerre ainsi que la guerre froide ont été propices à de très importantes recherches, menées notamment par les Britanniques, les Américains et les Russes. Une nouvelle génération d'agents organophosphorés a été développée, dont le VX est probablement le composé le plus connu (*tableau II*). Depuis la ratification du traité

sur l'interdiction des armes chimiques en 1997, la plupart des pays signataires se sont engagés à arrêter la production et à détruire leurs stocks d'agents neurotoxiques. Il apparaît cependant depuis une vingtaine d'années que ces composés intéressent les organisations terroristes.

Par définition, les composés organophosphorés comportent toujours un atome de phosphore, des atomes de carbone et très généralement des atomes d'oxygène et/ou d'azote. Cette catégorie comprend essentiellement deux sous-familles, les phosphates organiques et les phosphonates, qui se différencient selon les substituants de l'atome de phosphore (*figure 1*). Ce sont des esters de l'acide phosphorique dans lesquels  $R^1$  et  $R^2$  sont des substituants de nature organique et X un nucléofuge. Les substituants R peuvent être aliphatiques (alkyl- ou alkyloxy-) et/ou aromatiques (aryloxy-). Le substituant X peut être par exemple un atome de fluor, un groupement cyano ou un dérivé soufré.

Les neurotoxiques organophosphorés existent sous forme liquide à pression atmosphérique et température ambiante. Ils ne présentent généralement pas d'odeur ou de couleur particulière. Les principaux vecteurs d'intoxication sont la pénétration percutanée (phase liquide) et l'inhalation (phase gazeuse). Le mode d'intoxication dépend donc grandement des propriétés physico-chimiques de chaque molécule toxique ; par exemple, la grande volatilité du sarin le rend particulièrement dangereux par inhalation.

## Toxicité, mécanisme d'action et antidotes

Les agents neurotoxiques organophosphorés tels que les agents G (sarin, soman, tabun...) et les agents V (VX étant le plus connu) sont de puissants inhibiteurs des sérines protéases, et plus particulièrement de l'acétylcholine estérase (AChE) qui est une enzyme essentielle au fonctionnement du système nerveux central et périphérique [2]. L'AChE est responsable du métabolisme de l'acétylcholine (ACh) dans la synapse après que ce neurotransmetteur a été libéré par le neurone présynaptique (*figure 2*). L'ACh est un des seuls neurotransmetteurs dont l'activité physiologique est arrêtée après métabolisation en deux produits inactifs (acétate et

Tableau II - Propriétés physico-chimiques d'agents neurotoxiques [2].

\*Exposition par inhalation.

LCt50 (concentration létale 50) : concentration du toxique dans l'air inspiré et causant la mort de 50 % des sujets exposés.

	Agent organophosphoré			
	Tabun (GA)	Sarin (GB)	Soman (GD)	VX
Structure chimique				
Masse molaire	162,3 g.mol <sup>-1</sup>	140,1 g.mol <sup>-1</sup>	182,2 g.mol <sup>-1</sup>	267,4 g.mol <sup>-1</sup>
Volatilité (20 °C)	328 mg.m <sup>-3</sup>	16 100 mg.m <sup>-3</sup>	3 900 mg.m <sup>-3</sup> (25 °C)	10,5 mg.m <sup>-3</sup> (25 °C)
Concentration maximum dans l'air	75 ppmv	3 800 ppmv	520 ppmv	0,93 ppmv
LCt50*	400 mg.min.m <sup>-3</sup>	100 mg.min.m <sup>-3</sup>	70 mg.min.m <sup>-3</sup>	100 mg.min.m <sup>-3</sup>

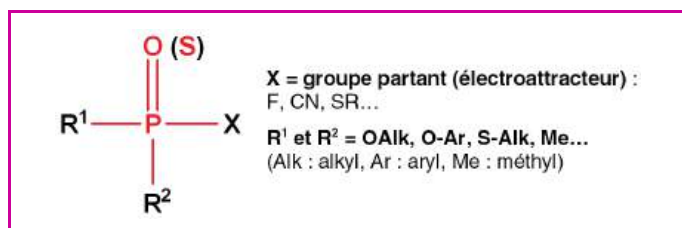


Figure 1 - Structure générale des composés organophosphorés.

Il existe des antidotes pour limiter les effets d'un empoisonnement avec des agents neurotoxiques qui agissent sur deux aspects :

- l'usage d'un antagoniste cholinergique (atropine) permet de stopper la stimulation continue des récepteurs de l'ACh lorsqu'il y a accumulation d'ACh dans la synapse ;
- l'activité enzymatique de l'AChE peut être régénérée par une déphosphorylation du résidu sérine à l'aide de nucléophiles forts à effet α (oximes tels que la pralidoxime).

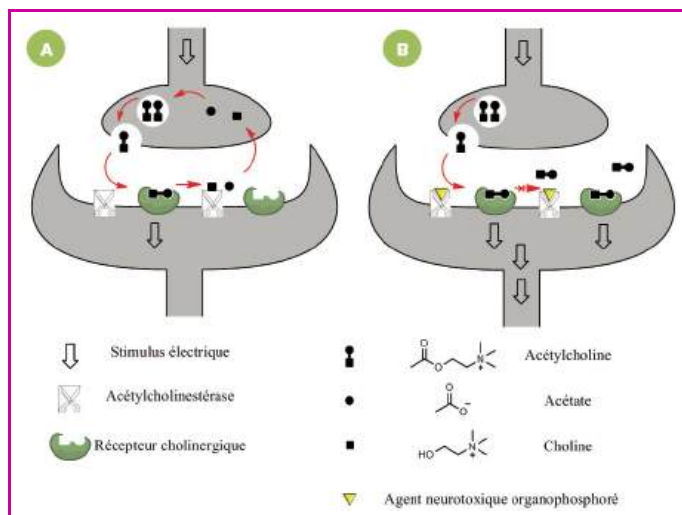


Figure 2 - Hydrolyse intrasynaptique de l'acétylcholine : A) transmission normale de l'impulsion dans la synapse cholinergique ; B) présence d'agent neurotoxique organophosphoré qui inhibe l'acétylcholinestérase et se traduit par une accumulation d'acétylcholine et par la stimulation continue des récepteurs cholinergiques.

choline) plutôt que par recapture par le neurone présynaptique.

Les agents neurotoxiques présentent une réactivité vis-à-vis des nucléophiles. C'est cette réactivité chimique qui leur confère leur extrême toxicité en phosphorylant le groupement hydroxyle du résidu sérine du site catalytique de l'AChE, inhibant ainsi l'activité enzymatique. En conséquence, l'inhibition de l'AChE se traduit par une accumulation d'ACh au sein de la synapse qui provoque une stimulation continue des récepteurs post-synaptiques. La toxicité de certains composés comme le VX est telle que la dispersion de quelques microlitres sur la peau peut entraîner la mort.

## Moyens de détection commerciaux de composés neurotoxiques organophosphorés

La capacité à détecter rapidement, et idéalement à identifier, les agents toxiques chimiques en général et les organophosphorés en particulier est d'une importance cruciale, aussi bien sur les terrains d'interventions militaires que pour la sécurité des populations civiles. Un grand nombre de paramètres sont à prendre en compte pour évaluer la pertinence de chacune des techniques possibles ainsi que leur adaptabilité selon les conditions d'utilisation visées. Les facteurs principaux sont par exemple la sélectivité, la sensibilité, le temps de réponse, le taux de faux positifs et la facilité d'utilisation. Il existe à ce jour un certain nombre de dispositifs basés sur différentes technologies chimiques, enzymatiques ou physiques permettant de détecter la présence de composés organophosphorés. Parmi ces techniques, on peut citer la spectroscopie de mobilité ionique, la photométrie de flamme, les spectroscopies infrarouge et Raman, les capteurs à fluorescence, les indicateurs colorimétriques, les détecteurs à semi-conducteurs, etc. Un état de l'art complet ne peut être présenté ici, mais une revue récente des détecteurs commercialement disponibles aujourd'hui est accessible sur Internet [3]. Nous présentons ci-après quelques uns des dispositifs les plus utilisés actuellement pour la détection de ces agents.

### Spectroscopie de mobilité ionique

La technique de détection la plus répandue est sans doute la spectroscopie de mobilité ionique (IMS). Le principe de détection permet de distinguer des molécules ionisées selon leurs masses, charges et mobilités dans la phase gazeuse, en présence d'un champ électrique. L'arrivée des

ions sur le détecteur électrique génère un signal caractéristique qui est comparé avec une base de données pour éventuellement déclencher une alarme [3-4]. Les principaux avantages de cette technique résident en une relativement grande simplicité de fabrication et d'utilisation des appareils, notamment en raison de leur portabilité, pour un coût modéré et une sensibilité jusqu'à des concentrations de l'ordre du ppb. Néanmoins la sélectivité observée est relativement médiocre en raison du processus d'ionisation non discriminant qui conduit à des faux positifs.

### Photométrie de flamme

La photométrie de flamme par émission est particulièrement appropriée pour détecter les composés organophosphorés : les dérivés organophosphorés et soufrés contenus dans l'air émettent chacun une radiation de couleur différente après passage dans une flamme air/hydrogène. Un spectromètre appelé « appareil portatif de contrôle de la contamination » (AP2C) a été développé pour contrôler une contamination potentielle aux armes chimiques, ou pour vérifier l'efficacité d'une décontamination (figure 3). Il est capable de détecter les composés comportant un groupement phosphoré et/ou soufré à l'état de vapeur ou d'aérosol tels que les neurotoxiques organophosphorés ou l'ypérite (agent vésicant contenant du soufre). Cet appareil est très performant, mais il est relativement encombrant et sa très grande sensibilité à toute trace de phosphore peut s'avérer problématique car il existe un grand nombre de sources de phosphore et de soufre dans l'environnement (fumées d'échappement, pesticides, engrais, solvants, soufre et phosphore inorganiques...). L'AP2C détecte la présence du sarin à une concentration de 10 µg/m<sup>3</sup> (environ 8 ppb) en deux secondes [3].



Figure 3 - Appareil portatif de contrôle de la contamination (AP2C) ([www.mondial-defence.com/Products/Individual\\_Products/AP2C.html](http://www.mondial-defence.com/Products/Individual_Products/AP2C.html)).

D'autres techniques physiques telles que la photométrie infrarouge, la spectroscopie Raman, la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse donnent également des systèmes performants, mais elles sont difficilement miniaturisables et ne répondent pas aujourd'hui au cahier des charges d'un capteur nomade.

### Techniques chromogéniques (figure 4)

Le papier détecteur triple usage est également très répandu. Ce système de détection des vésicants et neurotoxiques est basé sur une technique chromogénique. Le papier détecteur de type PDF1 contient trois colorants



Figure 4 - Techniques de détection chromogéniques : A) papier PDF1 ; B) détecteur NAVD ; C) M256A1 Chemical Agent Detector Kit, US Army.

différents qui permettent de détecter la présence d'agents neurotoxiques G et V ou de vésicants. Il en est de même pour le papier de détection M8/M9, mais ce type de détecteur n'est utilisable que sur les liquides et génère de nombreux faux positifs (liquide de frein, antigel, antimoustique...).

Le procédé utilisé par le test détecteur de vapeurs neurotoxiques (NAVD) est basé sur une réaction enzymatique dont la réponse requiert plusieurs minutes. Si ce composant peut être utile, il ne réagit pas à tout et son temps de réaction est rédhibitoire pour une détection rapide. Une analyse similaire est valable pour la trousse américaine M256 qui est multi-agents (agents neurotoxiques, hémotoxiques et vésicants) mais dont le temps d'analyse est de quinze minutes. On peut également citer d'autres systèmes commerciaux tels DETINDIV, Hazcat Kit, LODITOX, etc., qui se rapprochent des techniques susmentionnées.

### Les capteurs chimiques en développement

Les détecteurs actuellement disponibles sur le marché présentant des inconvénients notables, de nouvelles méthodes de détection sont aujourd'hui à l'étude, notamment dans le cadre du développement des nanosciences et nanotechnologies.

À titre d'exemple peuvent être cités les travaux sur la détection par fluorescence de R.S. Pilato [5], J. Rebek [6], T.M. Swager [7] et A.M. Costero [8]. Les sondes présentent un fluorophore conjugué dont la fluorescence est inhibée par un mécanisme de transfert d'électron photoinduit (PET) qui implique un atome d'azote tertiaire. Les molécules sensibles contiennent un atome d'azote situé à proximité spatiale d'un alcool primaire afin de permettre deux réactions successives avec les composés organophosphorés (figure 5). Ces réactions aboutissent à des composés cycliques dont l'atome d'azote est quaternaire. Il n'y a ainsi plus de mécanisme de type PET et la fluorescence augmente fortement. Le principe de détection d'agents organophosphorés par fluorescence repose donc sur la réactivité chimique des molécules cibles. La réaction d'estérification conduit à un bon groupement partant qui favorise l'attaque nucléophile de l'azote et libère

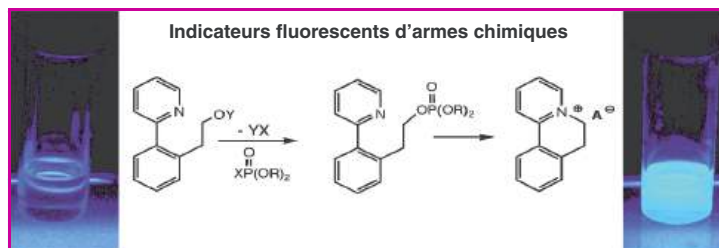


Figure 5 - Mécanisme de la réaction de la sonde organique avec les composés organophosphorés [7].



le nucléofuge phosphoré correspondant. Cette alkylation conduit à la formation de l'ammonium cyclique favorisant la fluorescence. Bien qu'intéressante, cette méthode requiert un système de détection de fluorescence difficilement miniaturisable et autonome.

Les nanomatériaux tels que les nanotubes de carbone, les nanofils ou les nanorubans de silicium sont à la base d'intenses recherches pour des applications dans le domaine des capteurs. Ils sont notamment utilisés comme matériaux semi-conducteurs dans des transistors à effet de champ ou pour la fabrication de « chemoresistors » ou « chemocapacitors ». Ces dispositifs ont démontré une extrême sensibilité à une modification électrostatique de leur environnement. Les équipes de L. Kong [9], T. Swager [10] ou de E. Snow [11] ont proposé des chemoresistors ou chemocapacitors à partir de nanotubes de carbone, mais ces systèmes pâtissent de la trop grande sensibilité intrinsèque des nanotubes qui induit de fait une sélectivité insuffisante. Les auteurs utilisent le caractère de base de Lewis du phosphonyle pour générer des liaisons hydrogène entre le matériau sensible donneur de liaison H et les composés organophosphorés accepteurs de liaison H. Les matériaux développés sont par exemple des nanotubes de carbone ou des polymères conjugués fonctionnalisés par des groupements *p*-hexafluoroisopropanol (figure 6). Dans ces méthodes de détection, la réactivité des composés organophosphorés n'est pas prise en compte, seul le caractère de base de Lewis est suivi et cela se traduit inévitablement par une faible sélectivité.

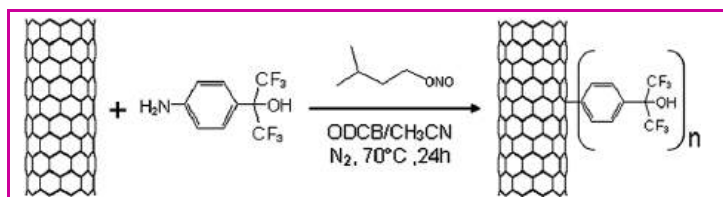


Figure 6 - Fonctionnalisation de nanotubes de carbone [9].

La fonctionnalisation de transistors à effet de champ à base de nanorubans de silicium a été réalisée avec des récepteurs organiques similaires à ceux développés par Rebek [6]. Ces nanomatériaux hybrides présentent une excellente réactivité pour les composés organophosphorés qui a été très récemment explorée [12]. Les molécules réceptrices greffées par hydrosilylation sur le nanoruban de silicium ( $\sim 3 \times 10^{14}$  récepteurs.cm<sup>-2</sup>) réagissent avec les composés organophosphorés pour produire un ammonium quaternaire. La génération de charge à proximité du nanoruban de silicium entraîne quasiment instantanément une modification des performances électriques du transistor, ce qui en fait un signal de transduction facile à utiliser (figure 7). Ces dispositifs, extrêmement sensibles, permettent la détection très rapide de molécules simulant le sarin à des concentrations inférieures au ppm. Le simulant choisi, le diphenylchlorophosphate (DPCP), est un composé organophosphoré ayant une réactivité chimique comparable à celle du sarin (liaison phosphore-halogène) mais ne possédant pas sa toxicité, probablement en raison de son encombrement stérique qui lui interdit l'accès au site actif de l'acétylcholine estérase.

Lors de l'exposition au DPCP, le courant entre la source et le drain des transistors à base de nanorubans de silicium fonctionnalisés augmente drastiquement. Ces dispositifs se montrent *a priori* bien sélectifs, le test de plus de vingt interférents potentiels n'ayant donné aucun faux positif.

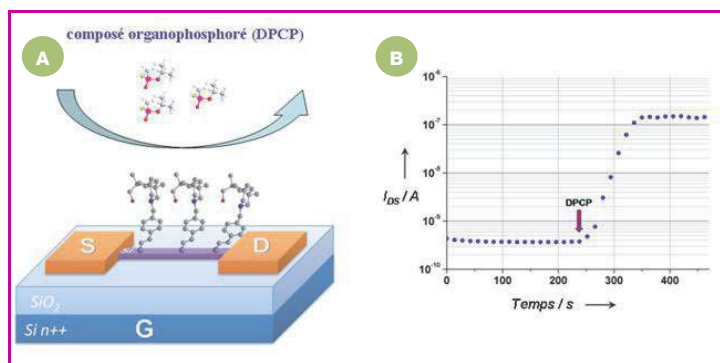


Figure 7 - A) Représentation d'un transistor à nanoruban de silicium fonctionnalisé, exposé à des molécules organophosphorées. B) Évolution de l'intensité du courant entre la source et le drain lors de l'exposition au DPCP.

L'intégration de ces dispositifs dans un démonstrateur simple possédant une électronique d'acquisition et de traitement du signal a été effectuée (figure 8). Ce démonstrateur de laboratoire permet l'étude du fonctionnement du capteur dans des situations proches de celles pouvant être rencontrées sur le terrain. Il a été démontré une sensibilité et une sélectivité comparables aux puces testées au laboratoire, et une miniaturisation plus poussée est en cours d'étude.



Figure 8 - Prototype de détection de composés organophosphorés neurotoxiques développé par les auteurs.

## Conclusion et perspectives

L'avènement du terrorisme international implique de se prémunir au mieux des attaques potentielles, et notamment de celles utilisant des espèces chimiques mortelles telles que les composés organophosphorés. Il existe aujourd'hui de nombreux dispositifs sensibles aux gaz toxiques, mais ceux-ci souffrent de certains défauts qui peuvent réduire considérablement leur intérêt selon le concept d'utilisation déterminé. De nouvelles approches en rupture avec les technologies existantes apparaissent, mais les dispositifs issus de ces techniques devront être évalués en comparaison aux matériels utilisés aujourd'hui et montrer leur supériorité ou *a minima* leur intérêt spécifique. À titre d'exemple, les dispositifs issus des nanotechnologies permettent de réaliser des dispositifs de très petites tailles ; ils pourraient donc être idéalement incorporés à des vêtements techniques (pompiers, militaires...) et/ou placés à des endroits stratégiques afin de parfaire la surveillance de lieux publics. Pour traiter rapidement l'information issue de ces capteurs, il est tout à fait envisageable de leur adjoindre une unité de communication radiofréquence afin de propager au mieux l'information d'alerte en cas de présence de toxiques chimiques. Leur faible consommation électrique estimée permet d'envisager des capteurs autonomes.

Il ne fait aucun doute que de nouveaux capteurs performants vont voir le jour dans les années à venir. La



demande en ce sens est forte et certaines (nano)technologies arrivent à maturité pour répondre aux besoins exprimés.

### Note et références

- (1) L'utilisation d'un tel poison se retourna ensuite contre Héraclès, provoquant indirectement sa mort.
- [1] D'Agostino P.A., Chenier C.L., DRDC Suffield TM 2009-027, Defence R&D, Canada - Suffield, Oct. **2009**.
- [2] De Revel T., Gourmelon P., Vidal D., Renaudeau C., Menace terroriste, Approche médicale, **2005**, Éditions John Libbey Eurotext, Esher, R.-U.
- [3] Sferopoulos R., A review of chemical warfare agent detector technologies and commercial-off-the-shelf items, Defense Science and Technology Organisation, Australia Government, **2008**, DSTO-GD-0570. Disponible sur [www.arrowtechinc.com/ap2c.htm](http://www.arrowtechinc.com/ap2c.htm)
- [4] Zimmermann S., Barth S., Baether W.K.M., Ringer J., *Anal. Chem.*, **2008**, *80*, p. 6671.
- [5] Van Houten K.A., Health D.C., Pilato R.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, p. 12359.
- [6] Dale T.J., Rebeck J. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 4500.
- [7] Zhang S.W., Swager T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 3420.
- [8] Costero A.M., Gil S., Parra M., Mancini P.M.E., Martínez-Mañez R., Sancenón F., Royo S., *Chem. Commun.*, **2008**, p. 6002.
- [9] Kong L., Wang J., Fu X., Zhong Y., Meng F., Luo T., Liu J., *Carbon*, **2010**, *48*, p. 1262.
- [10] Wang F., Gu H., Swager T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 5392.
- [11] Snow S., Perkins F.K., Houser E.J., Badescu S.C., Reinecke T.L., *Science*, **2005**, *307*, p. 1942.
- [12] a) Carella A., Simonato J.-P., Brevet EP215452, 29/07/2008 ;  
b) Clavaguera S., Carella A., Caillier L., Celle C., Pécaut J., Lenfant S., Vuillaume D., Simonato J.-P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 4063.



S. Clavaguera



A. Carella



M. Toure

**Simon Clavaguera et Alexandre Carella** sont chercheurs, **Momar Toure** a été stagiaire ingénieur (il est actuellement doctorant à l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille), et **Jean-Pierre Simonato** (*auteur correspondant*) est responsable du groupe CAN (Chimie Appliquée aux Nano-objets), au Département des Technologies des NanoMatériaux du Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Énergies Nouvelles et les nanomatériaux (LITEN) au CEA-Grenoble\*.



J.-P. Simonato

\* Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, LITEN/DTNM/LCRE, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9.

Courriels : [simon.clavaguera@cea.fr](mailto:simon.clavaguera@cea.fr) ;

[alexandre.carella@cea.fr](mailto:alexandre.carella@cea.fr) ; [jean-pierre.simonato@cea.fr](mailto:jean-pierre.simonato@cea.fr)



Faculté  des Sciences et Technologies  
Dpt Chimie - Biochimie  Lyon 1

**La Chimie-Biochimie de Lyon 1 c'est environ :**

- 1300 étudiants de Bac à Bac+5
- 121 Enseignants-Chercheurs
- 90 Personnels Techniques , Administratifs, Ouvriers de service
- 250 personnels CNRS
- 8 UMR-CNRS, 1 équipe d'accueil
- 1 fédération de recherche : Institut de Chimie de Lyon
- 3 écoles doctorales (Chimie, Matériaux et Sciences-Santé)

**Les formations proposées par le Département**

<p><b>Licences Sciences, Technologies, Santé</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mention Biochimie</li> <li>- Mention Chimie</li> </ul> <p><b>Licences Professionnelles</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Transformation des métaux</li> <li>- Plasturgie et matériaux composites</li> <li>- Énergie et génie climatique (en partenariat avec le département de physique)</li> <li>- Ecoconception des Matières plastiques <i>(en préparation)</i></li> </ul>	<p><b>Masters Sciences, Technologies, Santé</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Analyse et contrôle physico-chimiques</li> <li>- Biochimie (co-habilitation INSA)</li> <li>- Chimie (partenariat CPE, INSA, ENS Lyon)</li> <li>- Matériaux (co-habilitation INSA, ECL)</li> <li>- Sciences de la matière (co-habilitation ENS)</li> </ul>
---	--

**Les formations sont adossées aux compétences des laboratoires de recherche sur les thèmes suivants :**

**Chimie pour la santé**

- Biochimie • Biologie et chimie des protéines •
- Reconnaissance et transduction moléculaire •
- Infectiologie • Molécules Bioactives •
- Chimie bio et supramoléculaire • Hydrazine •

**Chimie environnement et catalyse**

- Catalyse • Environnement • Chimiométrie
- Formulation • Sciences analytiques

**Chimie des matériaux**

- Multimatériaux • Matériaux polymères •
- Biomatériaux •

Directrice : Professeur Hélène Parrot – Bâtiment E. CHEVREUL - 6 Rue Victor Grignard,  
Université Claude Bernard Lyon1  
43, boulevard du 11 Novembre 1918 - 69622 VILLEURBANNE CEDEX  
<http://fst-chimie.univ-lyon1.fr>

# Classification Périodique

légende

masse atomique en  $\text{g.mol}^{-1}$  (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le  $^{12}\text{C}$

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

↓ période

	1																	18				
I	1 1,0 <b>H</b> Hydrogène																	2 4,0 <b>He</b> Hélium				
II	3 6,9 <b>Li</b> Lithium	4 9,0 <b>Be</b> Béryllium															5 10,8 <b>B</b> Bore	6 12,0 <b>C</b> Carbone	7 14,0 <b>N</b> Azote	8 16,0 <b>O</b> Oxygène	9 19,0 <b>F</b> Fluor	10 20,2 <b>Ne</b> Néon
III	11 23,0 <b>Na</b> Sodium	12 24,3 <b>Mg</b> Magnésium											13 27,0 <b>Al</b> Aluminium	14 28,1 <b>Si</b> Silicium	15 31,0 <b>P</b> Phosphore	16 32,1 <b>S</b> Soufre	17 35,5 <b>Cl</b> Chlore	18 39,9 <b>Ar</b> Argon				
IV	19 39,1 <b>K</b> Potassium	20 40,1 <b>Ca</b> Calcium	21 45,0 <b>Sc</b> Scandium	22 47,9 <b>Ti</b> Titane	23 50,9 <b>V</b> Vanadium	24 52,0 <b>Cr</b> Chrome	25 54,9 <b>Mn</b> Manganèse	26 55,8 <b>Fe</b> Fer	27 58,9 <b>Co</b> Cobalt	28 58,7 <b>Ni</b> Nickel	29 63,5 <b>Cu</b> Cuivre	30 65,4 <b>Zn</b> Zinc	31 69,7 <b>Ga</b> Gallium	32 72,6 <b>Ge</b> Germanium	33 74,9 <b>As</b> Arsenic	34 79,0 <b>Se</b> Sélénium	35 79,9 <b>Br</b> Brome	36 83,8 <b>Kr</b> Krypton				
V	37 85,5 <b>Rb</b> Rubidium	38 87,6 <b>Sr</b> Strontium	39 88,9 <b>Y</b> Yttrium	40 91,2 <b>Zr</b> Zirconium	41 92,9 <b>Nb</b> Niobium	42 95,9 <b>Mo</b> Molybdène	43 99 <b>Tc</b> Technétium	44 101,1 <b>Ru</b> Ruthénium	45 102,9 <b>Rh</b> Rhodium	46 106,4 <b>Pd</b> Palladium	47 107,9 <b>Ag</b> Argent	48 112,4 <b>Cd</b> Cadmium	49 114,8 <b>In</b> Indium	50 118,7 <b>Sn</b> Étain	51 121,8 <b>Sb</b> Antimoine	52 127,6 <b>Te</b> Tellure	53 126,9 <b>I</b> Iode	54 131,3 <b>Xe</b> Xénon				
VI	55 132,9 <b>Cs</b> Césium	56 137,3 <b>Ba</b> Baryum	57 138,9 <b>La</b> Lanthane	72 178,5 <b>Hf</b> Hafnium	73 180,9 <b>Ta</b> Tantale	74 183,9 <b>W</b> Tungstène	75 186,2 <b>Re</b> Rhénium	76 190,2 <b>Os</b> Osmium	77 192,2 <b>Ir</b> Iridium	78 195,1 <b>Pt</b> Platine	79 197,0 <b>Au</b> Or	80 200,6 <b>Hg</b> Mercure	81 204,4 <b>Tl</b> Thallium	82 207,2 <b>Pb</b> Plomb	83 209,0 <b>Bi</b> Bismuth	84 210 <b>Po</b> Polonium	85 210 <b>At</b> Astat	86 222 <b>Rn</b> Radon				
VII	87 223 <b>Fr</b> Francium	88 226 <b>Ra</b> Radium	89 227 <b>Ac</b> Actinium																			
				VI	58 140,1 <b>Ce</b> Cérium	59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme	60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme	61 145 <b>Pm</b> Prométhium	62 150,4 <b>Sm</b> Samarium	63 152,0 <b>Eu</b> Europium	64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158,9 <b>Tb</b> Terbium	66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,9 <b>Ho</b> Holmium	68 167,3 <b>Er</b> Erbium	69 168,9 <b>Tm</b> Thulium	70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium	71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium				
				VII	90 232,0 <b>Th</b> Thorium	91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium	92 238,0 <b>U</b> Uranium	93 237,0 <b>Np</b> Neptunium	94 242 <b>Pu</b> Plutonium	95 243 <b>Am</b> Américium	96 247 <b>Cm</b> Curium	97 247 <b>Bk</b> Berkélium	98 251 <b>Cf</b> Californium	99 254 <b>Es</b> Einsteinium	100 253 <b>Fm</b> Fermium	101 256 <b>Md</b> Mendélévium	102 254 <b>No</b> Nobélium	103 257 <b>Lr</b> Lawrencium				

(H Bépa, chimie PCSI)