



Colloque

« De la recherche à l'enseignement »

s a m e d i 8 s e p t e m b r e 2 0 1 2

9 h 3 0 - 1 7 h 3 0

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Chimie - ParisTech
11, rue Pierre et Marie Curie 75005 Paris
(métro RER B, station Luxembourg)

Marc Fontecave

Prix Achille-Joseph Le Bel de la SCF 2011

Collège de France et CEA de Grenoble

***Chimie bioinspirée et photosynthèse artificielle :
des hydrogénases aux catalyseurs de production/oxydation
d'hydrogène***

Cyril Aymonier

Médaille de bronze du CNRS 2011

ICMCB-CNRS, Bordeaux

Fluides supercritiques et Matériaux nanostructurés avancés

Hélène Olivier-Bourbigou

IFPEN, Solaize Lyon

***De la catalyse homogène à la catalyse multiphasique :
exemples d'applications du laboratoire au développement
industriel***

Thierry Buffeteau

Médaille d'argent du CNRS 2011

Université Bordeaux 1

***Détermination de la configuration et/ou conformation
absolue de molécules chirales en solution par dichroïsme
circulaire vibrationnel***

Bernadette Charleux

Prix Grammaticakis-Neumann

de l'Académie des Sciences 2011

Université Claude Bernard Lyon 1

***La polymérisation radicalaire : quelques aspects cinétiques
et mécanistiques et son application
aux milieux aqueux dispersés***

Anne Imberty

Prix Charles Dhéré

de l'Académie des Sciences 2011

CERMAV-CNRS, Grenoble

***Les bactéries aiment nos sucres : approche structurale
et thermodynamique des interactions protéines et glucides***

Jean-Marie Tarascon

Prix Pierre Süe de la SCF 2011

LCRS, Université d'Amiens

***De la pile Volta aux batteries Li et au-delà : le rôle
de la chimie***

8:30	Accueil et réunion pédagogique des professeurs de chimie de CPGE
9:30	Accueil général Pause café - Présentation de livres et de matériel
10:00	Introduction du colloque par Valérie Cabuil, Directrice de Chimie-ParisTech par Olivier Homolle, Président de la Société Chimique de France, par Daniel Secrétan, Doyen de l'Inspection générale des Sciences physiques et chimiques
10:15	Conférence de Marc Fontecave
11:00	Conférence de Cyril Aymonier
11:45	Conférence de Hélène Olivier-Bourbigou
12:30	Déjeuner buffet - Présentation de livres et de matériel
13:45	Conférence de Thierry Buffeteau
14:30	Conférence de Bernadette Charleux
15:15	Pause café - Présentation de livres et de matériel
15h45	Conférence de Anne Imberty
16h30	Conférence de Jean-Marie Tarascon
17:15	Conclusion du colloque par Micheline Izbicki, Présidente de l'UdPPC, par Bruno Jeauffroy, Président de l'UPS, par Jean-Pierre Foulon, pour le Comité d'organisation du colloque

Marc Fontecave

Détermination de la configuration et/ou conformation absolue de molécules chirales en solution par dichroïsme circulaire vibrationnel

Un des grands défis de la chimie du 21^e siècle est de convertir les molécules pauvres en énergie, mais abondantes, en molécules riches en énergie en utilisant la lumière du soleil comme source d'énergie. L'hydrogène de l'eau est ainsi un carburant solaire. Cependant sa production et utilisation dépendent actuellement de métaux nobles tels que le platine qui est cher et plutôt peu abondant. Les systèmes énergétiques renouvelables viables exigeront de nouveaux catalyseurs élaborés à partir de matériaux abondants dans la croûte terrestre, bon marchés et robustes. Nous décrivons notre stratégie bioinspirée, visant à reproduire les sites actifs d'hydrogénases, qui mène à des (photo)catalyseurs performants à base de nickel, fer et cobalt pour la production d'hydrogène et son oxydation.

Prof. Marc Fontecave
Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux
Université Joseph Fourier
UMR CNRS 5249 et DEA, DSV / IRTSV
17, rue des Martyrs 38054 Grenoble Cedex 9
Collège de France
11 place Marcellin Berthelot 75231 Paris Cedex 05
marc.fontecave@cea.fr

Fluides supercritiques et Matériaux nanostructurés avancés

Pour le chimiste, un fluide supercritique est un solvant qui est utilisé dans des conditions de pression et de température supérieures à la pression critique (p_c) et à la température critique (T_c) du fluide considéré. Les fluides supercritiques les plus connus sont le dioxyde de carbone ($p_c=7,38$ MPa et $T_c=31^\circ$ C) et l'eau ($p_c=22,1$ MPa et $T_c=374^\circ$ C). Ces fluides possèdent des propriétés intermédiaires et ajustables entre celles des liquides et celles des gaz. Il existe des fluides, comme l'eau par exemple, caractérisés par des propriétés spécifiques. En effet, l'eau supercritique est un solvant apolaire qui peut solubiliser des molécules organiques ($\epsilon=1,2$ à 25 MPa et 500° C). Outre ces propriétés spécifiques, l'utilisation des fluides supercritiques a été associée au développement d'une chimie et de procédés pour un développement durable.

Bien que découvert en 1822 par Charles Cagniard de la Tour, ce n'est qu'à partir des années 1970 que les propriétés spécifiques des fluides supercritiques ont été exploitées dans les domaines de l'extraction, du fractionnement et de la purification. Ils sont aujourd'hui utilisés pour la mise en œuvre de réactions chimiques pour la chimie fine, le traitement de l'eau, l'élaboration ou encore le recyclage des matériaux.

En effet, le couplage « réactivité chimique et germination – croissance » en milieux fluides supercritiques offre une alternative intéressante aux approches en solution et en phase gazeuse pour élaborer des matériaux nanostructurés avancés. Le contrôle des caractéristiques des nanostructures est lié principalement à la maîtrise de la réactivité chimique (mécanismes et cinétiques réactionnels) et de la thermodynamique (sursaturation) à partir d'un certain nombre de paramètres opératoires (pression, température, nature et concentration des précurseurs métalliques ...).

Cette présentation va permettre de présenter l'état d'avancement des recherches sur la synthèse de nanostructures en milieux fluides supercritiques et se structurera autour de quatre parties : i) les propriétés spécifiques des milieux fluides supercritiques, ii) la germination – croissance en milieux fluides supercritiques avec la présentation de l'intérêt pour l'élaboration de différents types de nanostructures [1], iii) l'accès à l'ingénierie en surface et en volume des matériaux pour élaborer des « nanobriques complexes » qui, par assemblage (frittage, auto-organisation ...), donnent accès à l'élaboration de matériaux nanostructurés avancés [2] et iv) la microfluidique supercritique (μ FSC) comme un nouvel outil pour l'étude et la mise en œuvre du couplage « réactivité chimique et germination – croissance » en milieux fluides supercritiques [3]. Des exemples de matériaux nanostructurés performants, élaborés par cette approche, pour la catalyse, l'énergie et la microélectronique seront présentés.

[1] F. Cansell, C. Aymonier, *J. Supercrit. Fluids*, **2009**, 47, 508-516.

[2] M. Majimel, S. Marre, E. Garrido, C. Aymonier, *Chem. Vap. Deposition*, **2011**, 17, 342-352.

[3] Y. Roig, S. Marre, T. Cardinal, C. Aymonier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 12071-12074; S. Marre, Y. Roig, C. Aymonier, *J. Supercrit. Fluids*, **2012**, DOI 10.1016/j.supflu.2011.11.029.

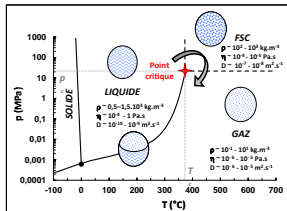


Diagramme de phase p, T de l'eau

Dr. Cyril Aymonier
Institut de Chimie de la Matière Condensée
de Bordeaux (ICMCB-CNRS)

87, avenue du Dr. A. Schweitzer
33608 Pessac Cedex, France

aymonier@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

De la catalyse homogène à la catalyse multiphasique : exemples d'applications du laboratoire au développement industriel

On subdivise en général la catalyse en trois grandes catégories : la catalyse hétérogène, la catalyse homogène et la catalyse enzymatique. La catalyse homogène (ou moléculaire) se différencie de la catalyse hétérogène par le fait que le catalyseur moléculaire est soluble dans le « milieu réactionnel » qui est formé par les réactifs, les produits de la réaction, et éventuellement le solvant. Le catalyseur est rendu soluble par un environnement de ligands organiques liés à l'atome métallique. L'ajustement, souvent très pointu, de cet environnement du métal peut permettre d'accéder à des catalyseurs très sélectifs. Si les catalyseurs homogènes sont peu présents dans l'industrie du raffinage, ils occupent aujourd'hui une place non négligeable dans la chimie où la sélectivité de la réaction devient importante. C'est ainsi que la catalyse homogène se trouve à l'origine d'un certain nombre d'innovations.

Les travaux de l'IFP Energies nouvelles dans le domaine de la catalyse homogène se sont focalisés dès les années 70 sur la métathèse, l'oligomérisation et la dimérisation des oléfines. Les recherches issues du laboratoire ont abouti à la conception de nouveaux catalyseurs qui ont conduit au développement et à l'industrialisation de procédés [voir photo].

Mais si les avantages de la catalyse homogène ne sont plus à démontrer : activité et sélectivité élevées, peu de problèmes de transfert de masse et de chaleur, équipements simples, souplesse de fonctionnement, cette technologie souffre d'un problème majeur qui est la génération continue de rejets de catalyseurs usés.

C'est la raison pour laquelle on a recherché à immobiliser le catalyseur homogène par dissolution dans un milieu, peu ou pas miscible avec les produits de la réaction. C'est cette dernière approche que l'on appelle catalyse biphasique liquide-liquide. Cette technologie a été appliquée avec succès dans le cas de certaines réactions et procédés. L'IFP Energies nouvelles a été pionnier dans l'utilisation des liquides ioniques comme solvants / catalyseurs en chimie et en catalyse. Le potentiel de ces nouveaux solvants, actuellement en pleine expansion, sera également abordé.

[1] Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *Chemtech* **1995**, 25, 26.

[2] *Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications*, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *App. Catal. A, General*, **2010**, 373, 1-56.

[3] *Olefin oligomerization for production of fuels and petrochemicals* H. Olivier-Bourbigou, A. Forestière, L. Saussine, L. Magna, F. Favre, F. Hugues, *Oil & Gas European Magazine* **2010**, 2, OG97



Procédé Dimersol de transformation du propylène en isohexènes utilisés comme booster d'octane pour les essences.

Dr. Hélène Olivier-Bourbigou
IFP Energies nouvelles
69390 Solaize

helene.olivier-bourbigou@ifpen.fr

Détermination de la configuration et/ou conformation absolue de molécules chirales en solution par dichroïsme circulaire vibrationnel

La détermination de la configuration et/ou de la conformation absolue d'une molécule chirale est essentielle dans de nombreux domaines de la chimie (synthèse asymétrique, reconnaissance moléculaire...) mais également de la biochimie (molécules pharmaceutiques, structure secondaire des protéines). Nous montrerons, au cours de cet exposé, que cette détermination peut être réalisée en associant le dichroïsme circulaire vibrationnel (technique de spectroscopie infrarouge mesurant la différence d'absorbance de l'échantillon irradié par des lumières polarisées circulairement gauche et droite) à des calculs de chimie quantiques utilisant les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette approche, à la fois expérimentale et théorique, est la seule méthode permettant de déterminer de manière non ambiguë la stéréochimie des molécules chirales en solution.

L'origine du dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD) et ses particularités par rapport à l'absorption infrarouge conventionnelle seront présentées au début de l'exposé. Après avoir défini les grandeurs pertinentes, nous verrons comment le signal VCD (de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-6} en unité d'absorbance) peut être mesuré expérimentalement et comment les spectres VCD peuvent être calculés à partir de calculs de chimie quantique. Quelques exemples d'application du VCD seront ensuite montrés : (1) la détermination de la configuration absolue d'une molécule naturelle de la famille des guaïanes (2) la détermination de la conformation absolue de petites (diméthyl-L-tartrate, taddols) et plus grosses (oligomère aromatique, métalloporphyrines) molécules chirales, (3) l'étude de molécules présentant une chiralité de structure (cryptophanes), et enfin (4) l'utilisation du VCD pour identifier et quantifier les structures secondaires de polypeptides ou de protéines en solution.

Références :

- T. Brotin, D. Cavagnat, J. P. Dutasta, T. Buffeteau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 5533-5540
T. Buffeteau, L. Ducasse, L. Poniman, N. Delsuc, I. Huc, *Chem. Commun.*, **2006**, 2714-2716
T. Buffeteau, D. Cavagnat, A. Bouchet, T. Brotin, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 1045-1051
A. Bouchet, T. Brotin, D. Cavagnat, T. Buffeteau, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 4507-4518

Nanoparticules organométalliques : croissance, organisation et chimie de surface

La polymérisation radicalaire est particulièrement utilisée aussi bien à l'échelle industrielle qu'au sein des laboratoires académiques où elle fait l'objet depuis une vingtaine d'année d'un travail intense. Celui-ci porte d'une part, sur une meilleure compréhension de ses mécanismes avec la détermination de plus en plus précise des constantes de vitesse des réactions élémentaires et d'autre part, sur le développement de techniques de contrôle de la croissance des chaînes (appelés PRC pour polymérisations radicalaires contrôlées). Ces nouvelles méthodes de polymérisation permettent d'accorder la simplicité des conditions opératoires avec la variété et la qualité des structures macromoléculaires accessibles.

La polymérisation radicalaire est compatible avec de nombreux procédés industriels et l'un d'entre eux, le plus utilisé, fait appel à des milieux dispersés aqueux : il s'agit de la polymérisation en émulsion qui donne accès à des suspensions colloïdales de particules de polymère. Les domaines d'applications les plus importants sont les élastomères, les peintures et les adhésifs. Combiner la PRC avec le procédé de polymérisation en émulsion a permis de définir une nouvelle voie d'accès à des nano-objets (sphères, fibres ou vésicules) composés de copolymères amphiphiles auto-assemblés.

La présentation s'attachera à donner une vision générale de la polymérisation radicalaire : i) méthodes reconnues par l'IUPAC pour la détermination des constantes de vitesse de propagation et de terminaison et ii) techniques de PRC. Elle se poursuivra par un domaine de recherche de l'équipe de Lyon dédié à la PRC en émulsion aqueuse et la présentation des principes employés et de ses plus récents développements.

Références :

1. Publications du « Subcommittee on Modeling of Polymerization Kinetics and Processes » de l'IUPAC : www.iupac.org/web/ins/428;
2. http://en.wikipedia.org/wiki/Living_free_radical_polymerization
3. A. Jenkins; R. G. Jones, G. Moad. Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called "controlled" radical or "living" radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010)". *Pure Appl. Chem.* 82 (2): 483–491. doi:10.1351/PAC-REP-08-04-03.
4. J.-C. Daniel , C. Pichot. Les latex synthétiques. Élaboration, propriétés, applications. Collectif Tec et Doc. Éditeur : Tec et Doc - Lavoisier , Hermès – Lavoisier (2006)
5. K. Matyjaszewski, T.P. Davis. Handbook of Radical Polymerization, Wiley-Interscience, Hoboken (2002)
6. W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski. *Prog. Polym. Sci.* 32, 93-146 (2007)
7. K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler Editors. *Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications - Volume 1. Synthetic Techniques.* Wiley-VCH, Weinheim (2007)
8. B. Charleux, M. Cunningham, J. R. Leiza. *Comprehensive Polymer Science, 2nd Edition* Edited by K. Matyjaszewski and M. Möller. Volume 3 - Chain Vinyl Polymerization - 3.15 - Vinyl Polymerization in Heterogeneous Media (2012)
9. B. Charleux, F. D'Agosto, G. Delaittre. Preparation of Hybrid Latex Particles and Core-Shell Particles Through the Use of Controlled Radical Polymerization Techniques in Aqueous Media. *Adv. Polym. Sci.* 233, 125–183 (2010)
10. E. Groison, S. Brusseau, F. D'Agosto, S. Magnet, R. Inoubli, L. Couvreur, B. Charleux. Well-defined Amphiphilic Block Copolymer Nanoobjects via Nitroxide-Mediated Emulsion Polymerization. *ACS Macro Letters* 1, 47–51 (2012)

Les bactéries aiment nos sucres : approche structurale et thermodynamique des interactions protéines et glucides

Les tissus humains sont recouverts d'un ensemble de glycoconjugués (glycoprotéines, glycolipides...) qui présentent leur partie glucidique vers la surface. Ces sucres varient avec les tissus, le développement, les maladies ou les caractéristiques individuelles telles que les groupes sanguins.

Certains organismes pathogènes utilisent les sucres humains pour adhérer sur les cellules lors de la phase précoce de l'infection. L'arsenal que les bactéries utilisent pour reconnaître, adhérer et infecter leur hôte comprend plusieurs types de protéines reconnaissant la partie glycaniques des glycoconjugués présents sur la surface des tissus. Trois types de ces récepteurs ont été caractérisés structurellement : les toxines, les adhésines des souches uro- et entéropathogènes de *E. coli* et les lectines solubles des bactéries opportunistes.

Ces lectines solubles présentent un intérêt particulier en raison de leurs rôles dans la reconnaissance des tissus de l'hôte, l'adhésion et la formation de biofilm. En particulier les bactéries *Pseudomonas aeruginosa* et *Burkholderia cenocepacia* sont responsables d'infections pulmonaires qui atteignent les patients immuno-déprimés ou ceux atteints par la mucoviscidose. Ces bactéries contiennent plusieurs lectines solubles dépendantes de la présence de calcium et présentant des affinités fortes pour des glycannes présents sur les tissus humains. Nous utilisons une approche combinée de microcalorimétrie de titration, cristallographie aux rayons X et modélisation moléculaire pour décrypter les bases structurales et thermodynamiques de la haute affinité des lectines bactériennes pour les glycannes de leurs hôtes.

A partir de ces étude, et en collaboration avec des groupes de chimistes des sucres, il été possible de concevoir des analogues de glycoconjugués capable d'inhiber par compétition l'interaction des lectines sur les tissus. De telles molécules peuvent bloquer les stades précoces de l'infection sans engendrer de problème d'apparition de résistance. Les premiers tests sur les modèles animaux ont été menés avec succès. Des molécules de type glycomimétique et de glycodendrimère sont en cours de développement pour des applications diagnostiques ou pour leurs propriétés anti-bactériennes.

Jean-Marie Tarascon

De la pile Volta aux batteries Li et au-delà : le rôle de la chimie

L'approvisionnement et la gestion de l'énergie sont plus que jamais au centre de nos préoccupations quotidiennes et représentent une priorité socio-économique majeure. En raison de la croissance démographique et du développement économique, les besoins en énergie de l'humanité vont doubler d'ici 2050. Notre dépendance actuelle aux énergies fossiles a deux conséquences majeures: l'épuisement des réserves et l'amplification de l'effet de serre. Enrayer cette tendance nécessite de mettre fortement à contribution des sources d'énergie neutres en carbone et d'avoir recours à l'utilisation efficace des énergies renouvelables. L'intermittence de ces dernières fait du stockage l'énergie un des défis majeurs des prochaines décennies. Beaucoup d'espoir repose aujourd'hui sur les accumulateurs à ions lithium qui envahissent les marchés des portables et qui sont fortement convoités pour les véhicules électriques, voire les applications réseaux. Mais qu'en est-il réellement ? Je vais tenter d'y répondre à travers cet exposé.

Cette présentation retracera brièvement l'origine des piles (Volta, Daniell, Leclanché) et leur évolution vers les accumulateurs (Pb-Acide, Ni-Cd, Ni-MH) avec le récent développement de la technologie à ion Li et à sa commercialisation en 1990. Puis il sera fait état des avancées récentes de la technologie comprenant l'utilisation de nano-matériaux avant de nous intéresser aux récents efforts traitant du développement des batteries à ions Li durables et écologiques avec l'accent sur 1) les nouveaux procédés de synthèse éco-efficaces des matériaux d'électrodes comme la synthèse ionothermale ou la bio-minéralisation et 2) la possibilité d'utiliser des précurseurs à base végétale plutôt que minérale.

Les technologies au delà du Li-ion telles i) Li-air qui suscite aujourd'hui l'engouement des utilisateurs en raison de sa densité théorique exacerbée ou ii) Na-ion afin de pallier l'épuisement éventuel des réserves de Li seront également présentées. Il n'en demeure pas moins que le dénominateur commun à toutes les technologies évoquées est qu'elles sont toutes fortement tributaires de la capacité de la Chimie, parfois capricieuse, à fournir les matériaux nécessaires sur demande. Ainsi il sera fait état de l'apport de la chimie au travers d'exemples concrets.

Prof. Jean-Marie Tarascon
LRCS, Université de Picardie Jules Verne

33, rue Saint-Leu
80039 Amiens

jean-marie.tarascon@sc.u-picardie.fr