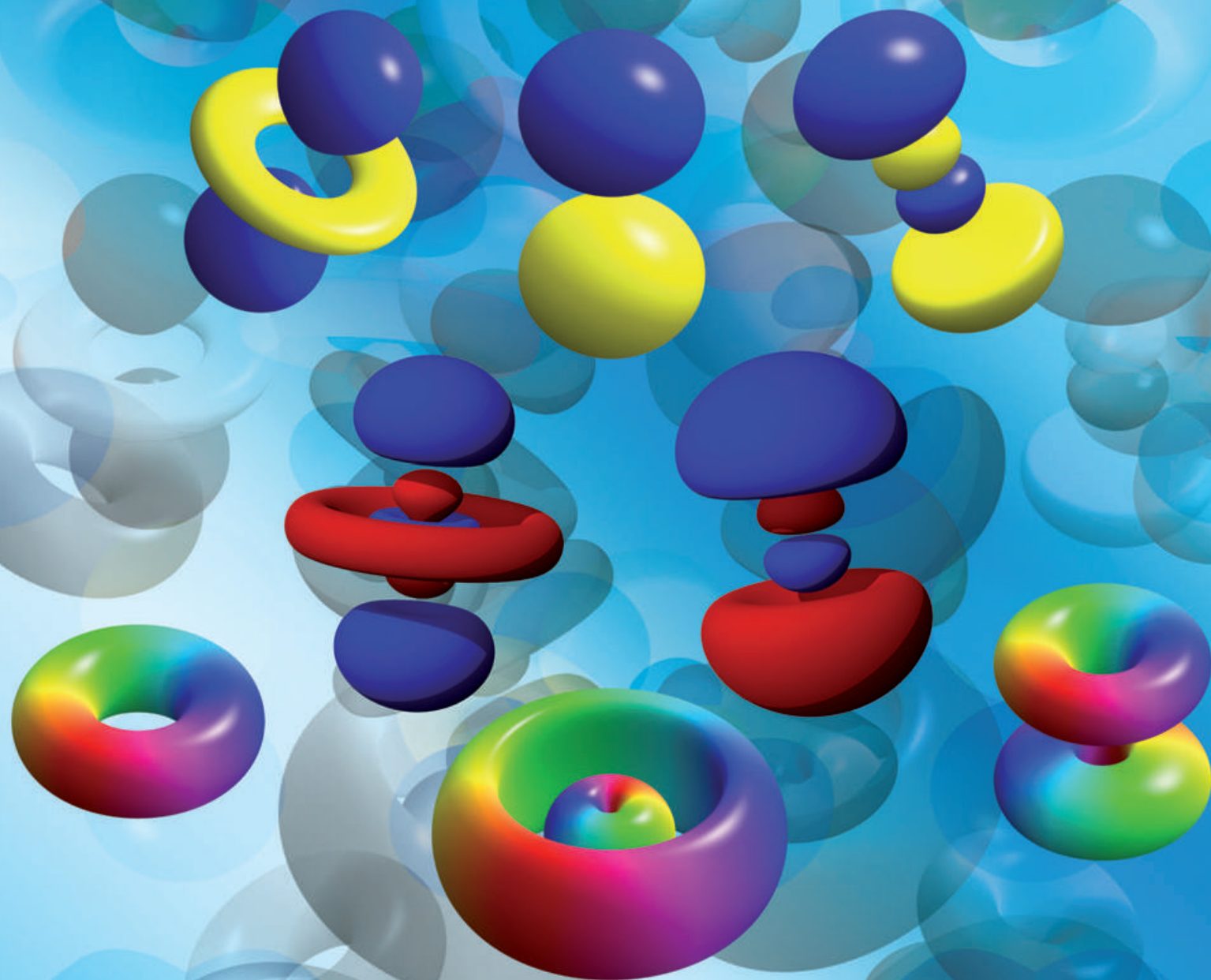


N° 447 - JANVIER 2020

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



**LE CARACTÈRE
DES ORBITALES**

LA BIBLIOTHÈQUE
SCIENTIFIQUE DE
GUERLAIN

LA MÉDIATION
SCIENTIFIQUE

COLLECTION

DE MINÉRAUX

DU MYTHE
À LA CLASSIFICATION
DE MENDELEÏEV

La quête des éléments

EXPOSITION

DU 4 NOV
2019

AU 10 JUIL
2020

 SORBONNE
UNIVERSITÉ

Entrée libre
Ouvert du lundi au samedi de 13h à 18h
Fermeture le mardi, le dimanche et les jours fériés
Campus Pierre et Marie Curie
4 place Jussieu 75005 Paris



E2 = exe

l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquedefrance.fr
www.societechimiquedefrance.fr
Directeur de la publication : Marc Taillefer
Partenariats : CNRS, Fondation de la Maison de la Chimie

RÉDACTION

28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 – redaction@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org

Rédactrice en chef : Patricia Pineau
Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau-Serdel
Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal
Responsable de L'Actualité Chimique Découverte :
Minh-Thu Dinh-Audouin
Rubrique Livres : Yves Dubosc
Secrétariat : Martine Maman
Webmestre : Pierre Miquel

COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, J.-M. Campagne, P. Colombar, P. Dauban,
C. de Novion, K. Fajerweg, D. Fauque, S. Félix, J.-P. Foulon,
J. Fournier, T. Hamaide, A. Hervé, C. Houée-Levin, F. Launay,
J. Livage, V. Marvaud, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau,
J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, S. Tencé, H. This, H. Toulhoat,
L. Valade, P. Walter, S. Yonnes

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

ABONNEMENT

SCF, Martine Maman
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 60
abonnement@lactualitechimique.org

FABRICATION

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

PUBLICITÉ

FFE, 15 rue des Sablons, 75116 Paris
Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr
aurelie.vuillemin@ffe.fr

ISSN version papier 0151 9093
ISSN version électronique 2105 2409

© SCF 2020 – Tous droits de reproduction réservés

Dépôt légal : janvier 2020

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



Best wishes for the future!

The battery and electrochemistry fields owe their origin to Volta and Faraday around two centuries ago. Since then, many well-known inventors, including Edison have studied batteries; he is quoted as trying several thousand empirical approaches in developing the Ni/Fe battery. Today we used a systematic scientific approach to make the Li-ion battery successful.

I would like to think that we have gone back to the roots of science, in that 21st century Science does not recognize disciplinary boundaries. This year's chemistry Nobel Prize emphasizes that. I am a **chemist** from Oxford University trained in solid state/materials chemistry; John Goodenough is a **physicist** from the University of Chicago, who went on to become Professor of Chemistry at Oxford; Akira Yoshino is an **engineer** from Kyoto University.

The Nobel Prize also showed that Science is truly an **international** endeavor; our breakthroughs came with me, an Englishman working in America, and John Goodenough, an American working in England, and Akira Yoshino, working in Japan. Science knows no geographical boundaries. We must continue to work across boundaries.

My hoped-for vision of the future and wish is that the development of the lithium battery will let everyone work together to build a cleaner environment, make our planet more sustainable, and help mitigate global warming, thereby leaving a cleaner legacy to our children and grandchildren.

Stanley Whittingham
Nobel Prize in Chemistry 2019



Les vœux du Comité de rédaction

Pour que demain soit meilleur qu'aujourd'hui

L'analyse de nos systèmes de recherche montre en ce moment une diminution des budgets, une très lourde charge financière que des éditeurs privés font peser sur ce budget, un alourdissement du fonctionnement du système d'études supérieures, en raison d'un afflux inédit d'étudiants. Il y a donc à faire des vœux... mais souhaiter l'impossible ne vaut pas se retrousser les manches pour améliorer les choses, dans la mesure de nos moyens... qui sont grands.

Commençons par les études supérieures : depuis le début de l'été, j'ai publié, chaque jour, une analyse de commentaires d'étudiants, critiques sur la façon dont était organisé ce qu'ils nomment « enseignement » – et que je me refuse à nommer ainsi, parce que je pense que l'on peut professer, mais pas enseigner. D'ailleurs, suivant en cela Michel-Eugène Chevreul, qui se disait le doyen des étudiants de France, je préfère nommer « jeunes amis » ceux qui étudient la chimie. Initialement, je les considérais comme des « collègues », mais après tout, n'ont-ils pas – j'espère – la même passion que moi pour notre belle science ?

On verra que nous gagnerions à bien analyser, clarifier, le fonctionnement de nos institutions de formation, leurs objectifs, et les méthodes qu'elles mettent au service de ces objectifs. Par exemple, je suis bien convaincu que les examens – qui sont des évaluations de connaissances et de compétences –, devraient être parfaitement anonymes : copies anonymes, examinateurs anonymes*. Mais je propose que tout y passe, analytiquement, et que ces analyses conduisent à des propositions afin que nous sortions de l'opposition enseignants/étudiants par le haut !

C'est un détail, mais je crois beaucoup à l'analyse qui consiste à remettre les étudiants au centre du dispositif, et à leur confier le soin d'étudier. Les professeurs trouvent alors un vrai rôle légitime à fixer des objectifs, cadrer le chemin qui permet de les atteindre,

fixer des étapes, et organiser les évaluations. D'ailleurs, je ne suis pas de ceux qui visent un simple savoir fait des connaissances et de compétences : je maintiens que nous avons une tâche en termes de savoir vivre, savoir être... L'éthique de la connaissance doit être au centre de notre réflexion.

Puis, pour la recherche, la pratique scientifique, nous avons certainement besoin d'argent, mais nous avons aussi besoin de beaucoup d'enthousiasme et d'optimisme. On sait combien le physicien hongro-américain Leó Szilárd, désabusé, abattu par le nucléaire militaire auquel il avait contribué à son corps défendant, fut critique des systèmes d'évaluation de la recherche et d'attribution des financements, au point d'écrire une nouvelle satyrique qui expliquait que ces systèmes avaient été introduits pour éviter que les scientifiques ne travaillent trop, et ne produisent des résultats dont les applications peuvent être catastrophiques.

Pour autant, on peut être optimiste, et voir aussi des possibilités d'amélioration. Après tout, n'a-t-on pas lu, dans des rapports de l'Académie des sciences, que l'évaluation individuelle fondée sur la publication dans des revues à fort facteur d'impact n'était pas recommandée ? Et n'a-t-on pas vu, ces dernières années, fleurir des réflexions sur l'éthique scientifique ? Ne voit-on pas, aussi, les institutions scientifiques mettre de grands instruments en plateformes partagées ? Et puis, quand même, quel bonheur que d'utiliser des faisceaux de neutrons ou des spectromètres de RMN solide de 900 MHz ! Pour ceux qui se souviennent de l'usage du « pistolet », ceux qui ont pesé des papiers pour faire des intégrations de signaux, l'avènement du numérique est merveilleux. À nous de faire que demain le soit encore plus. De sorte que le vœu s'impose : que notre activité, notre passion pour la chimie, nous donne les moyens de mettre au point des méthodes, des techniques qui nous permettront de sonder encore mieux le monde naturel, la matière, ses réactions.

Et j'en viens aux publications, que nous devons faire pour faire connaître les résultats que nous aurons obtenus. Là, c'est la révolution, car le numérique dessaisit les éditeurs privés de leurs privilèges. Le papier n'ayant plus cours, il suffit d'un groupe de quelques personnes pour faire exister des revues scientifiques libres, gratuites pour les auteurs comme pour les lecteurs. Mieux encore, le numérique permet des dépôts de manuscrits qui peuvent régler les questions d'antériorité, et la facilité avec laquelle on peut échanger permet de rénover le travail des rapporteurs. Certes, l'augmentation inédite du nombre de scientifiques conduit à un afflux massif de manuscrits, avec un travail de rapporteur qui reste très long, mais on voit quand même ce travail reconnu, et l'on peut souhaiter – tiens, un vœu qui méritera que nous y pensions activement – que des méthodes, encore numériques, nous aident à mieux préparer nos manuscrits.

Enfin, il y a la chimie, cette science qui explore les réarrangements d'atomes, et que l'on confond hélas avec ses applications. Là, j'ai des vœux précis : que cette confusion néfaste cesse, et que, comme le réclamait Louis Pasteur, on cesse de parler de sciences appliquées pour parler d'applications des sciences, avec lesquelles les sciences ne se confondent pas (l'arbre n'est pas le fruit, disait-il). D'autre part, je fais le vœu que le nom fautif de notre société savante soit corrigé de cette terrible faute du partitif : une société peut être française, mais pas chimique. D'ailleurs, Européen convaincu, je vois plus l'intérêt d'une Société européenne de chimie. Mais pourquoi s'arrêter à l'Europe quand il y a une merveilleuse communauté mondiale de chimistes ? Je salue le travail extraordinaire de l'IUPAC (malgré son nom), et je forme le vœu que son *Gold Book* se développe encore... grâce à nos efforts conjoints.

Mais revenons pour terminer à la science, cette superbe activité humaine indissociable du développement de Lumières qui ne sont pas encore suffisamment allumées. J'ai proposé il y a quelques années une réflexion en termes de stratégie, et je maintiens que nous

devons avancer dans cette direction. Certes, les « praticiens » ne peuvent passer leur temps à se mettre un pas en arrière d'eux-mêmes, car ils ne sont ni historiens (de la chimie), ni épistémologues (de la chimie), mais pourquoi ne trouverions-nous pas, collectivement, des idées de stratégie de la recherche que nous pourrions transmettre à nos successeurs ? Il est temps que le travail commence, car il en va du développement de la chimie, cette science qui nous passionne au point de nous réunir.

Vive la chimie, qui sera demain plus belle encore qu'aujourd'hui !

Hervé This

* Voir un des derniers billets à ce propos : www2.agroparistech.fr/Un-symptome-conduira-a-une-nouvelle-revision.html

En quête d'osmose

Que cette année voit davantage se développer les relations entre les acteurs de la recherche fondamentale, ceux de l'innovation, notamment industrielle, et les professeurs et chargés de cours de chimie !

Cela pourrait se concrétiser par des colloques « de la recherche à l'enseignement » plus nombreux et des stages de longue durée dans des laboratoires publics ou privés.

Une osmose « directe et inverse » entre ces mondes permettrait une plus large diffusion d'informations scientifiques vérifiées qui manquent cruellement en ce moment.

Jean-Pierre Foulon

Créer un avenir durable

Les sciences chimiques sont confrontées au XXI^e siècle à des défis majeurs dans un monde en constante évolution et hautement concurrentiel.

Ces défis impactent aussi bien la réorganisation de l'enseignement et de la recherche que la contribution à la solution de problèmes liés à un monde en pleine mutation.

Les sciences chimiques se doivent impérativement d'améliorer leur image et leur réputation, souvent ternies par des comportements irresponsables.

Joël Barrault

ÉDITORIAL	1
Best wishes for the future!, par S. Whittingham	1
Les vœux du Comité de rédaction, par H. This, J.-P. Foulon et J. Barrault	2
CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE	5
À propos de jasmone, par P. Avenas	5
À PROPOS DE	6
Léonard de Vinci : science et art de la couleur, par B. Valeur	6
Du plastique dans les nuages ? Retour sur l'Expédition 7 ^e Continent en Méditerranée, par R. Messal	10
RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT	12
<i>Médailles 2018 du CNRS</i>	
Promotion of heterogeneous catalysts, par A. Khodakov et V. Ordonsky	12
<i>Prix Jeune chercheur 2018 de la division Catalyse</i>	
Des solides poreux comme macroligands solides : un lien entre catalyse homogène et catalyse hétérogène, par J. Canivet et F.M. Wisser	19
<i>Principes et substances actifs</i>	
Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et nouvelles substances actives phytopharmaceutiques, par J. Fournier et J.-M. Paris	26
ENSEIGNEMENT ET FORMATION	28
Définir le caractère liant/antiliant d'une orbitale moléculaire : de l'amphi à la recherche, par P. Chaquin, F. Volatron et F. Fuster	28
<i>Médiation scientifique</i>	
ITER : comment communiquer l'« autre nucléaire » ?, par M. Claessens	38
Storytelling and hands-on activities boosting young children's awareness and understanding of chemistry, par C. Morais	43
HISTOIRE DE LA CHIMIE	48
La bibliothèque scientifique du parfumeur Guerlain, par F. Bonté et E. Sirot	48
EN BREF	55
LIVRES ET MÉDIAS	56
AGENDA	59
ACTUALITÉS DE LA SCF	60
INTERVIEW	62
Julien Nicolas : une carrière guidée par l'innovation chimique	62
UN POINT SUR	63
Fiche n° 72 : Des prodrogues polymères pour la délivrance de principes actifs, par J. Nicolas	63



Couverture :

Visuels issus de Wikimedia Commons.

Conception graphique : Mag Design (magdesign.fr).

À propos de la jasmone



Jasmine, personnage du film de Walt Disney, *Aladdin* (1992).

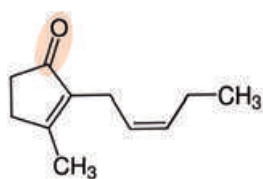
Le jasmin est une plante grimpante aux fleurs très parfumées, presque toujours blanches ou jaunes. Attesté en français au XIV^e siècle, le mot *jasmin* vient, par l'arabe, du persan *yāsamin'*, anciennement *yāsmān*, auquel se rattache aussi le grec ancien *iasmê*, « jasmin », ou le latin médiéval *iasimum oleum*, « huile de jasmin ». Le nom de la fleur est aussi un prénom féminin d'origine arabo-persane, prenant diverses formes comme *Yasmina* ou *Jasmine*.

On connaît aujourd'hui environ 200 espèces de jasmins, du genre *Jasminum*, nom donné par Linné qui en décrivait déjà six espèces en 1762, dont les trois les plus utilisées aujourd'hui en parfumerie.



De gauche à droite : *J. odoratissimum*, *J. officinale* et *J. grandiflorum*.

En 1899, le chimiste allemand Albert Hesse découvre une nouvelle substance qui « forme une partie constitutive importante de l'essence de jasmin » et qu'il nomme en allemand *Jasmon*, d'où *jasmone* en français et anglais. Il décrit la jasmone comme une « huile jaune clair qui possède une odeur de jasmin agréable, extrêmement intense et tenace. »



Jasmone (*cis*-jasmone, la forme active).

Le mot *jasmone* est formé sur *jasmin* avec le suffixe *-one* proposé par Hofmann en 1866 et adopté définitivement par le Congrès de Genève de 1892 pour les cétones, c'est-à-dire les molécules comportant la fonction cétone C=O, comme c'est le cas de la jasmone.

Cet article donne l'occasion d'évoquer l'étymologie de ce suffixe *-one*, qui est celui du mot *cétone* lui-même, dérivé du mot *acétone*, par lequel il faut commencer.

De l'acide acétique à l'acétone

Le nom latin du vinaigre est *acetum*, auquel se rattache l'adjectif *acidus*, « aigre, désagréable », d'où vient *acide* en français. En 1787, Lavoisier et Guyton de Morveau dérivent de *acetum* l'adjectif *acétique* et l'acide du vinaigre est donc l'acide acétique, CH₃-COOH. Par la pyrolyse de certains acétates, on a produit dès le XVII^e siècle une substance nouvelle, dont la structure chimique n'a été comprise qu'en 1832 par

Jean-Baptiste Dumas et Liebig. L'année suivante, le chimiste français Antoine Bussy a nommé cette substance *esprit pyro-acétique*, puis finalement, suite aux « justes observations de MM. Thenard et Chevreul », *acétone*, instaurant ainsi l'usage de ce suffixe *-one* pour une série de substances analogues. L'acétone, de formule chimique CH₃-CO-CH₃, a une odeur particulière.

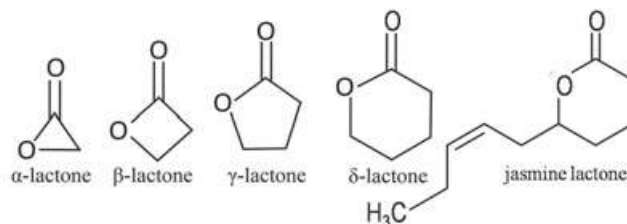
De l'acétone à la cétone

En 1848, le chimiste allemand Gmelin propose de nommer en allemand *Keton* (aujourd'hui *Ketone*) toute molécule de formule générale R-CO-R', réservant *Aceton* au cas où R=R'=CH₃. L'idée est reprise en anglais, avec *ketone* et *acetone*, puis en français avec *cétone*, qui apparaît comme une aphérèse (troncature en début de mot) d'*acétone*. En allemand et en anglais, l'aphérèse s'accompagne d'une « germanisation » du mot par remplacement du /c/ latin par un /k/.

Ainsi, l'acétone donne son suffixe *-one* à toutes les cétones, un peu comme le glucose donne son suffixe *-ose* à tous les oses. En résumé, le français *acétone* est repris par l'allemand *Aceton*, d'où en allemand *Ketone*, repris en français par *cétone*. En espagnol, *acetona*, *cetona* viennent du français. Quant à l'anglais, il emprunte *acetone* au français et *ketone* à l'allemand.

De l'acétone au lactone

En 1844, le chimiste français Pelouze obtient une substance nouvelle en décomposant l'acide lactique par la chaleur, ce qu'il met en parallèle avec l'acétone obtenue par pyrolyse de l'acide acétique. Il nomme donc cette substance *lactone* par analogie avec le nom de l'acétone. On montrera plus tard qu'il existe toute une famille de lactones, dégagant des arômes de fruits variés, et dont les molécules comportent une fonction cétone liée à un atome d'oxygène.



Épilogue

On revient au jasmin avec la substance nommée *jasmine lactone*, présente en faible concentration dans l'essence de jasmin. Sa molécule est une lactone ressemblant à la jasmone, mais dont l'odeur de pêche ou d'abricot ne ressemble pas du tout à celle du jasmin.

Pierre AVENAS*,
ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.
*pier.avenas@orange.fr

Léonard de Vinci : science et art de la couleur



Figure 1 - *La Vierge à l'Enfant avec sainte Anne* (ou la *Sainte Anne*) de Léonard de Vinci*, peinture à l'huile sur panneau de peuplier (168 x 130 cm), commencée en 1501 et restée inachevée à la mort de l'artiste en 1519.

Quels pigments et quels ingrédients Léonard de Vinci employait-il pour peindre ? Quelles techniques picturales mettait-il en œuvre ? Quel est en particulier le principe de la technique *sfumato* ? Pourquoi la réflectographie infrarouge permet-elle de révéler les dessins préparatoires ? Telles sont quelques-unes des questions qu'un scientifique féru d'art se pose en contemplant les chefs d'œuvre présentés au musée du Louvre dans le cadre de l'exposition exceptionnelle (du 24 octobre 2019 au 24 février 2020) commémorant les 500 ans de la mort de Léonard de Vinci [1].

Cette exposition met en lumière le talent universel de cet homme d'exception, d'une curiosité insatiable. L'observation méticuleuse du monde pour comprendre la nature dans toute sa complexité était son *modus vivendi*. Ses innombrables écrits et dessins traduisent en effet son intérêt pour les mathématiques, la géométrie, l'optique, la mécanique, l'hydrologie, l'astronomie, la botanique, l'anatomie, la zoologie, etc. Il convient cependant de rappeler que Léonard de Vinci mettait la peinture au-dessus de tout. Si la lumière et le mouvement

étaient au cœur de son observation du monde, c'est parce qu'il cherchait sans cesse à les capter dans ses toiles. Une dizaine de tableaux du maître sont présentés dans l'exposition au Louvre, dont *La Vierge à l'Enfant avec sainte Anne* (figure 1), le *Saint Jean-Baptiste*, *La Vierge aux rochers*, *La Vierge au fuseau* (figure 2), *La Belle Ferronnière* – *La Joconde* n'ayant toutefois pas quitté sa salle habituelle en raison de sa fragilité –, offrant une belle occasion de se pencher sur les merveilles et parfois les mystères que recèlent ces œuvres.

Les pigments de la palette de Léonard

Les peintres de la Renaissance connaissaient le principe des mélanges que nous appelons aujourd'hui mélanges soustractifs [2] : à partir des pigments des trois couleurs primaires – bleu, rouge et jaune – mélangés en proportions convenables, la possibilité d'obtenir un grand nombre de couleurs était bien connue. De plus, le cercle chromatique comportant ces couleurs primaires et leurs complémentaires, diamétralement opposées, fut établi dès le début de la Renaissance.

Les pigments des trois couleurs primaires faisaient bien sûr partie de la palette de Léonard, qui était enclin cependant à la compléter afin d'obtenir des couleurs plus saturées, pour le vert notamment.

Les pigments pour les artistes étaient disponibles chez les apothicaires [2-3]. Pour le bleu, l'azurite (carbonate de cuivre hydraté) était couramment employée tandis que le bleu outremer naturel (extrait du lapis-lazuli) l'était plus rarement en raison de son prix très élevé. Ce dernier permettait cependant d'obtenir des bleus plus profonds (figure 2). Pour le rouge, l'ocre rouge (oxyde ferrique, appelé hématite) côtoyait le vermillon (un sulfure de mercure dénommé cinabre) et le rouge kermès (fabriqué à partir d'une variété de cochenilles, *Kermes vermilio*). L'ocre jaune (oxyde de fer hydraté, appelé goëthite) était présent sur la palette, mais aussi le jaune de plomb et d'étain, obtenu par synthèse, beaucoup plus lumineux que le premier. Léonard affectionnait également des jaunes organiques (safran, curcuma) en raison de leur caractère transparent : il les utilisait en glacis à l'huile pour embellir les verts [1]. Précisément, le vert-de-gris (acétate basique de cuivre) [4] occupait une place de choix sur sa palette pour peindre les paysages. Ce pigment fragile avait malheureusement tendance à brunir.

Sur la palette figure également le blanc. Le blanc de plomb (carbonate de plomb), connu depuis l'Antiquité, était couramment utilisé par les peintres de la Renaissance, d'une part pour réaliser la couche de préparation sur laquelle seront appliqués les pigments, et d'autre part pour éclaircir les couleurs de ces derniers. La présence du blanc de plomb est aisément mise en évidence par radiographie aux rayons X en raison de la forte absorption de ces rayons par le plomb. Une image uniformément claire traduit un parfait état de conservation, tandis que des taches noires révèlent l'absence de ce pigment blanc due à des altérations (accidents ou décollements au cours du temps). C'est ce qui a permis de constater la bonne

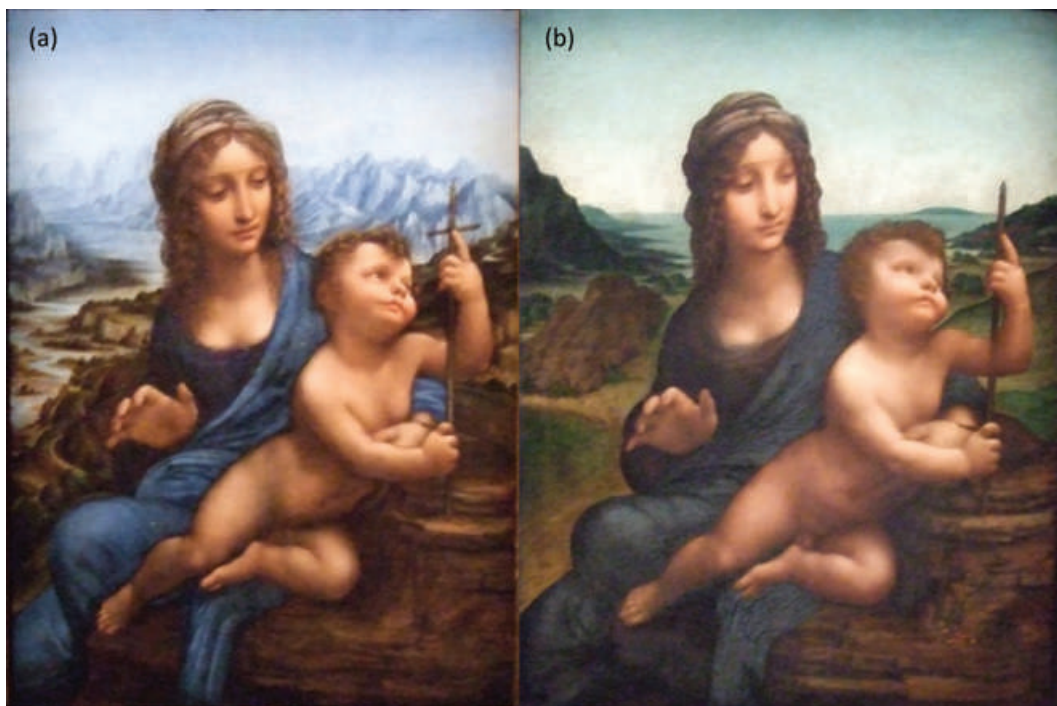


Figure 2 - Les deux versions de *La Vierge au fuseau* exposées au Louvre dans le cadre de l'exposition Léonard de Vinci* : (a) *La Vierge à l'Enfant*, dite *Vierge au dévidoir*, ou *Madone Lansdowne* (collection privée) ; (b) *La Vierge à l'Enfant*, dite *Vierge au dévidoir*, ou *Madone Buccleuch* (conservée en Écosse). Selon les experts, l'outremer du lapis-lazuli est présent dans le premier tableau mais absent dans le second dont les bleus, moins profonds, ont été probablement réalisés avec de l'azurite.

préservation de *La Joconde*, et au contraire les nombreuses altérations subies par la *Sainte Anne* [5].

Enfin, le noir était du noir de carbone, obtenu par calcination de bois ou d'os. Pour le brun, Léonard cite une terre verte brûlée destinée à peindre les ombres des carnations, mais aucune preuve n'a été établie quant à l'utilisation de la terre d'ombre.

Déterminer la nature des pigments d'un tableau de manière non invasive est possible par spectrométrie de fluorescence X [6] ou par analyse élémentaire à l'aide d'un accélérateur de particules – comme AGLAE [7] dont dispose le Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF) au Louvre.

Les dessins préparatoires révélés par réflectographie infrarouge

L'exposition Léonard de Vinci fait la part belle à des images de tableaux obtenues par réflectographie infrarouge. De quoi s'agit-il ?

Rappelons tout d'abord que pour esquisser les divers éléments d'un tableau sur la couche blanche de préparation, avant application de la peinture, les peintres de la Renaissance employaient des composés noirs : noir de carbone (fusain) et oxyde de manganèse. Ces composés absorbent fortement les rayons infrarouges (dans le domaine de longueurs d'onde de 1 à 2 micromètres environ), alors que les pigments de la couche picturale absorbent en général peu ces rayons (sauf évidemment les pigments noirs qui pourraient s'y trouver). En conséquence, les rayons infrarouges sont peu absorbés par la couche picturale qui les réfléchit partiellement, et parviennent donc à la couche de préparation où ils sont sélectivement absorbés par les pigments noirs du dessin préparatoire. La réflectographie infrarouge – qui, comme son nom l'indique, mesure la réflectance dans l'infrarouge en divers points d'un tableau – révèle donc ce dessin et permet de déceler des



Figure 3 - Détail de *L'Adoration des Mages* (vers 1481) obtenu par réflectographie infrarouge révélant le dessin préparatoire*. Léonard a démultiplié les attitudes possibles des personnages dans un groupe d'adorateurs (à droite de l'image).

modifications qualifiées de « repentirs » [8]. À titre d'exemple, les hésitations de l'artiste apparaissent nettement dans *L'Adoration des Mages* (figure 3), tableau inachevé, tandis que dans ses premiers tableaux, le tracé est précis et les différences entre le dessin préparatoire et l'exécution finale sont minimales.

L'application des pigments sur le support

Léonard de Vinci peignait uniquement sur des panneaux en bois (noyer, peuplier...) et réservait la toile aux études préparatoires de draperies. À la fin du XV^e siècle, les panneaux étaient préalablement recouverts d'une couche d'impression au gesso (sulfate de calcium), mais dès ses débuts, Léonard y ajouta une fine impression au blanc de plomb. Par la suite, il supprimera le gesso.

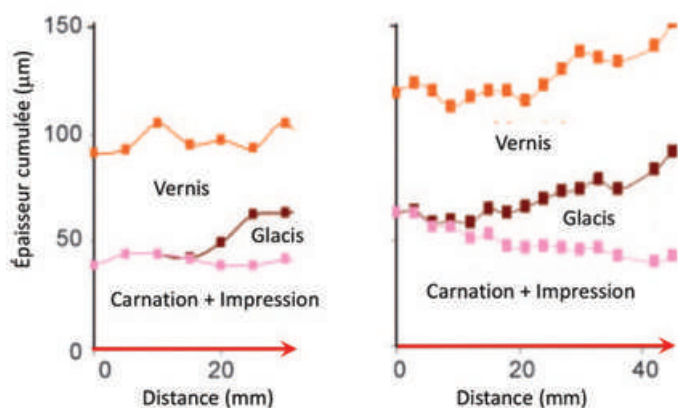


Figure 4 - Détails de la *Sainte Anne* (voir figure 1) : les visages de la Vierge et de l'enfant ont été analysés par spectrométrie de fluorescence X en différents points le long des flèches rouges. Cette technique révèle les couches de glacis entre le vernis et la couche de préparation et de carnation. Adaptation d'une partie de la figure 2 de [10], avec l'aimable autorisation de P. Walter.

Le premier essai conservé d'une peinture attribuée à Léonard de Vinci est probablement *L'Annonciation* (vers 1470-1474). Il s'agit d'une peinture à l'huile sur bois (peuplier). Les peintres flamands avaient amélioré cette technique en rendant le séchage de l'huile plus rapide [9], et les peintres florentins commençaient à l'employer après avoir privilégié jusqu'alors la détrempe (une peinture à base d'œuf, dénommée également *a tempera*), dont le séchage rapide n'autorisait pas les repentirs.

Dans *La Madone à l'œillet* (vers 1474-1476), l'analyse de prélèvements a montré que Léonard a employé conjointement la détrempe et la peinture à l'huile [1]. C'est ce qui lui a permis de dépeindre la subtilité des effets de la lumière pénétrant dans la pièce. Par la suite, il semble qu'il ait employé exclusivement la peinture à l'huile.

Dans la composition d'une peinture à l'huile, le médium (c'est-à-dire le composant qui apporte consistance et solidité après séchage) est essentiel : il contient non seulement un diluant (une essence volatile comme l'essence de térébenthine) pour ajuster la consistance de la pâte en vue de l'application sur le support, mais aussi des résines apportant de la solidité à la couche colorée et lui conférant des propriétés optiques particulières. Léonard préparait lui-même un certain nombre de ces substances naturelles comme en témoignent ses dessins montrant des instruments (alambics, cornues) lui ayant permis d'extraire des substances naturelles par distillation ou par décoction [5]. On ne dispose que de peu d'informations sur les formulations employées par Léonard, qui voulait sans doute s'en garder l'exclusivité. Ses écrits mentionnent néanmoins l'utilisation d'huile de lin ou d'huile de noix (sans les distinguer par leur degré de siccativité), mélangée à de la térébenthine (résine) et à de l'essence de térébenthine (obtenue par distillation de cette résine), ce qui donne un vernis gras [1].

L'application de la peinture sur un support requiert évidemment un pinceau. Il est remarquable que les traces de pinceau soient souvent invisibles sur les tableaux de Léonard. On

pense qu'il se servait de ses doigts pour les estomper. Des empreintes digitales ont d'ailleurs été décelées sur certaines œuvres, notamment sur le *Saint Jérôme* du Vatican.

La technique *sfumato* décryptée

Contrairement à la plupart de ses contemporains qui soulignent avec précision les contours des personnages ou des objets qu'ils peignent, Léonard estompe les contours et adoucit les transitions entre l'ombre et la lumière. L'effet vaporeux ainsi obtenu évoque une fumée, d'où le nom de *sfumato* donné à ce procédé qui repose sur la technique des glacis inventée par les peintres flamands : elle consiste à déposer successivement de fines couches d'un même pigment, dispersé en faible quantité dans un liant, sur un fond clair. L'effet de cette superposition est une diminution de la clarté de la couleur tandis que la saturation de celle-ci augmente bien davantage que lors d'un simple mélange du pigment considéré avec un pigment noir. En outre, la réflexion diffuse de la lumière sur le fond clair contribue à donner l'impression que les couleurs émanent des profondeurs de la couche picturale. Les historiens d'art pensent qu'un peintre italien, Antonello de Messine, avait eu connaissance de la technique des glacis lors d'un voyage dans le nord de l'Europe, et à son retour en Italie, il l'aurait diffusée, notamment auprès de Léonard de Vinci. Comment prouver la présence de glacis dans les tableaux de Léonard ? Laurence de Viguier, Philippe Walter et leurs collègues ont analysé *La Joconde*, le *Saint Jean-Baptiste* et la *Sainte Anne* par spectrométrie de fluorescence X [6, 10]. Le long d'une ligne du visage allant d'une zone claire vers une zone plus sombre, cette technique révèle la superposition de couches très fines de peintures de plus en plus nombreuses (figure 4). L'analyse des spectres de fluorescence X permet de déterminer la nature et la concentration en pigments ainsi que l'épaisseur des différentes couches qui est souvent de l'ordre de 1 à 2 micromètres. L'analyse révèle en outre que le rose des visages résulte d'un mélange de blanc de plomb, d'ocre et de vermillon.

La technique du glacis n'a pas été systématiquement employée par Léonard de Vinci. Par exemple, pour peindre *La Belle Ferronnière* (1493-1494), l'artiste a utilisé une peinture noire opaque, conférant un aspect différent aux ombres.

Comment retrouver les couleurs originelles

L'apparence terne et ambrée de nombreux tableaux s'explique par le vieillissement du vernis. Les restaurateurs savent amincir avec d'innombrables précautions la couche de vernis ancien sans toutefois l'éliminer complètement car la règle d'or à respecter est de ne jamais toucher aux couches de pigments. Puis un nouveau vernis de protection est appliqué. *La Vierge au fuseau* (figure 2a) est un bel exemple de restauration qui rend aux couleurs tout leur éclat.

Lorsqu'un dévernissage n'est pas envisageable pour diverses raisons, il est possible d'alléger virtuellement le vernis grâce à une analyse du tableau par une caméra multispectrale. Cette dernière enregistre les spectres de réflectance en de nombreux points de la toile [11]. Par comparaison à des spectres de référence, il est possible d'ôter numériquement le vernis. C'est le procédé que Mady Elias et Pascal Cotte ont employé pour retrouver les « vraies » couleurs de *La Joconde* (figure 5) [12]. Comme nous l'avons mentionné, ce tableau ne fait pas partie de l'exposition au Louvre. L'image par réflectographie



Figure 5 - *La Joconde* : (a) image du tableau actuel obtenue par la caméra multispectrale ; (b) image après dévernissage virtuel grâce à l'analyse des cent millions de spectres de réflectance enregistrés par la caméra. Reproduction (avec permission) d'une partie de la figure 1 de [12a]. © The Optical Society.

infrarouge est néanmoins présentée, mais l'image obtenue par dévernissage virtuel n'est cependant pas exposée.

En quête de perfection jusqu'à la fin

Léonard de Vinci cherchait sans cesse à améliorer les techniques picturales en exploitant les effets optiques. Grâce à la transparence des fines couches de glacis, il mettait à profit la réflexion de la lumière par la couche préparatoire (qu'il colorait parfois). Cette recherche de la transparence le conduira à ajouter du verre broyé en quantité de plus en plus importante au fil des années. Des grains de verre sodique incolore contenant un peu de manganèse ont été identifiés dans la *Sainte Anne* et surtout dans le *Saint Jean-Baptiste* [1].

Léonard retravaillait ainsi continuellement ses tableaux, dont le nombre se limite à moins d'une vingtaine, dont certains sont restés inachevés. Il poursuivait inlassablement sa quête de la perfection, comme le prouvent les trois tableaux qu'il conserva et retravailla jusqu'à sa mort : *La Joconde*, la *Sainte Anne* et le *Saint Jean-Baptiste*.

Mettre la science au service de l'expression artistique, tel fut l'objectif de Léonard de Vinci durant toute sa vie. Il aura magnifiquement montré que « *la couleur est le plus beau trait d'union entre la science et l'art* » [3].

Cet article a pour origine un billet du blog de l'auteur, « Questions de couleurs », hébergé par le site *Scilogs de la revue Pour la Science* (www.scilogs.fr/questions-de-couleurs).

* Photographies prises par l'auteur au Louvre en visitant l'exposition Léonard de Vinci.

[1] Catalogue de l'exposition Léonard de Vinci au musée du Louvre, sous la direction de Vincent Delieuvin et Louis Frank, Coédition musée du Louvre Éditions/Hazan, 2019.

[2] Valeur B., *La couleur dans tous ses éclats*, Belin, 2011.

[3] Valeur B., La chimie crée sa couleur... sur la palette du peintre, in *La chimie et l'art. Le génie au service de l'homme*, Dinh-Audouin M.-T., Jacquesy R.A., Olivier D., Rigny P. (coord.), EDP Sciences/Fondation de la Maison de la Chimie, 2010, p. 129-167.

[4] À ne pas confondre avec le carbonate hydraté de cuivre qui se forme sur le cuivre en milieu humide, également dénommé vert-de-gris.

[5] Walter P., Cardinali F., *L'art-chimie. Enquête dans le laboratoire des artistes*, Éditions Michel de Maule, 2013, p. 97-115.

[6] La spectroscopie de fluorescence X consiste à collecter les rayons X émis par la matière consécutivement à son irradiation par des rayons X. Le spectre de fluorescence X est caractéristique du matériau irradié.

[7] AGLAE : Accélérateur Grand Louvre d'Analyses Élémentaires (<https://c2rmf.fr/analyser/un-laboratoire-de-haute-technologie-pour-les-collections-des-musees/aglae>).

[8] Beck L., Lumière et art, ou comment (perce)voir l'invisible, *Reflets de la Physique*, 2016, 47-48, p. 100.

[9] Il ne s'agit pas d'un séchage par évaporation, mais de la formation d'un film souple par réticulation en présence de dioxygène. C'est l'huile de lin que les peintres flamands préféraient car c'est la plus siccativante des huiles. Ils augmentaient sa siccativité par cuisson pendant plusieurs heures et par addition de blanc de plomb ou de litharge (oxyde de plomb).

[10] de Viguierie L., Walter P., Laval E., Mottin B., Solé V.A., Revealing the *sfumato* technique of Leonardo da Vinci by X-ray fluorescence spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, p. 6125.

[11] La caméra multispectrale possède un capteur CCD de 12 000 pixels par ligne permettant d'enregistrer jusqu'à 240 millions de spectres de réflectance dans treize plages de longueurs d'onde (dix dans le visible et trois dans l'infrarouge). Le dévernissage virtuel est effectué par comparaison avec des spectres de référence obtenus par l'analyse de nombreux pigments utilisés dans les peintures du XVI^e siècle, recouverts ou non de vernis vieillis artificiellement.

[12] Elias M., Cotte P. : a) Multispectral camera and radiative transfer equation used to depict Leonardo's *sfumato* in *Mona Lisa*, *Appl. Opt.*, 2008, 47, p. 2146 ; b) L'imagerie spectrale détaille *La Joconde*, *Photoniques*, 2008, 37, p. 32.

Bernard VALEUR,

Professeur honoraire du Conservatoire national des arts et métiers.

*valeur.bernard@orange.fr

Du plastique dans les nuages ?

Retour sur l'Expédition 7^e Continent en Méditerranée

L'expédition 7^e Continent en Méditerranée s'est terminée en octobre dernier. Après avoir mis en évidence lors de ses précédentes observations dans le Pacifique nord et l'Atlantique la présence de micro- et nanoplastiques, cette expédition était concentrée autour de trois axes de recherche : la fragmentation et la répartition des déchets plastiques, leur interaction avec les organismes, et leur possible évaporation. Des objectifs nécessitant l'interdisciplinarité et impliquant une dizaine de laboratoires dans des domaines d'expertise complémentaires (océanographie, biologie, chimie, écologie, physique, mathématiques – voir encadré).

Des questionnements...

Sous l'effet de la lumière solaire et des forces mécaniques, les plastiques sont oxydés et fragmentés en morceaux de plus en plus petits jusqu'à atteindre l'échelle nanométrique [1]. Ces particules microscopiques sont extrêmement difficiles à collecter, à identifier et comptabiliser, et il est compliqué de

Expédition 7^e Continent : comprendre, expliquer, agir



Créée en 2010 par l'explorateur Patrick Deixonne, l'association « Expédition 7^e Continent » (E7C) est une ONG française reconnue d'intérêt général. Avec le soutien de grands partenaires publics et privés (CNRS, CITEO...), elle a pour objectifs d'améliorer la connaissance de la pollution des mers par le plastique, et d'augmenter la conscience du grand public sur les enjeux et défis majeurs que cette pollution génère en coordonnant les savoir-faire scientifiques, pédagogiques, médiatiques, structurés autour d'expéditions maritimes. Elle anime des campagnes de sensibilisation auprès des jeunes et des autorités nationales ou locales.

La chimiste Alexandra Ter Halle, chercheuse au CNRS (IMRCP, Toulouse), en est la directrice scientifique. Dix laboratoires (80 chercheurs) sont impliqués.

• www.septiemecontinent.com

modéliser leur répartition et leur concentration à différents niveaux. Un des objectifs de la mission est d'identifier les différents polymères présents et de comprendre leur processus de fragmentation et de dégradation. La mini rosette installée sur le bateau a permis de prélever des échantillons d'eau jusqu'à 150 mètres de profondeur pour établir un profil complet de la colonne d'eau (salinité, profondeur, température). Ils seront ensuite analysés à terre.

Des questions se posent aussi sur le comportement physique de ces plastiques en mer. S'ils flottent en surface lorsque la

Les scientifiques de la mission



Chaque chercheur, spécialiste dans son domaine, apporte son savoir-faire :

- **Alexandra Ter Halle** (Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique de Toulouse (IMRCP)), responsable du volet scientifique, possède une grande expérience dans l'impact environnemental des microplastiques (de l'échantillonnage à la caractérisation).
- **Yann Ourmières** (Institut Méditerranéen d'Océanologie (MOI)) est impliqué dans la pollution plastique depuis plus de dix ans.
- **Jean-François Ghiglione**, directeur de recherche CNRS (Laboratoire d'Océanographie Microbienne (LOMIC)) est spécialisé en écotoxicologie microbienne marine.
- **Boris Eyheraguibel** et **Pierre Amato** (Institut de Chimie de Clermont Ferrand (ICCF)), respectivement spécialiste de la biodégradation des plastiques par les micro-organismes et des bactéries dans l'atmosphère, travaillent sur la présence des plastiques dans l'atmosphère.
- **Marie Poulain-Zarcos**, doctorante sous la direction de Matthieu Mercier (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT)) étudie avec Alexandra Ter Halle la dynamique des particules flottantes dans un fluide agité.
- **Isabelle Calves** (société Plastic@Sea) est spécialisée en biodégradabilité et toxicité des plastiques.

mer est calme, toute une mécanique des fluides entre en jeu dès que l'on passe à une mer agitée et à des échelles de plastique plus petites. Le plastique subit un transport vertical contrôlé par un équilibre entre les caractéristiques du plastique, la poussée d'Archimède et les turbulences. Il est donc essentiel d'étudier ces mécaniques sur le terrain car les modèles réalisés aujourd'hui en laboratoire se basent sur des plastiques de forme sphérique alors que ce n'est pas du tout le cas dans la nature, où le plastique dégradé se présente sous une multitude de formes [2].

Par ailleurs, quelles sont les interactions entre les organismes et ces micro/nanoplastiques ? S'il n'est plus à prouver que les plastiques ont un impact sur la biodiversité et que les organismes vivants interagissent avec le plastique présent dans nos mers et océans [3], il reste encore bon nombre d'interrogations sur le type d'espèces impliquées et leurs interactions.

Dès qu'un plastique arrive en mer, il se retrouve colonisé par de la matière organique puis par des bactéries [4]. Certains déchets ayant une durée de vie de plusieurs centaines d'années, ce sont de formidables supports flottants et la vie y est particulièrement active. On estime qu'un quart des espèces invasives sont pathogènes, mais qu'elles le seraient très peu pour l'homme.

Le stade du constat étant dépassé, il faut maintenant comprendre la nature chimique des nanoparticules. Ni la communauté scientifique ni les agences sanitaires n'ont suffisamment de données pour évaluer l'impact potentiel de cette pollution sur les écosystèmes ou la santé humaine : additifs chimiques toxiques, métaux lourds... ces substances bioaccumulatrices sont-elles susceptibles de se retrouver dans la chaîne alimentaire ?

Quel rôle la biologie joue-t-elle dans la dégradation des plastiques dans la nature ? Si leur biodétérioration par certaines bactéries qui s'en nourrissent a été démontrée en laboratoire, ce mécanisme est beaucoup trop lent pour qu'il soit aujourd'hui envisagé d'utiliser ce processus de biodégradation comme une solution.

Enfin, il a été prouvé récemment la présence de micro- et nanoparticules de plastique dans les neiges des Pyrénées et des Alpes. Ces nanoparticules seraient-elles suffisamment fines et légères pour s'évaporer et rejoindre l'atmosphère en suivant le cycle de l'eau ? Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle le plastique s'aéroliserait, des filtres et des pompes à haut débit ont été installés à bord de la goélette pour prélever des échantillons d'air dans différentes zones, et modéliser l'échange entre la colonne d'eau, la surface et l'air. Un nouveau volet de recherche vient de s'ouvrir.

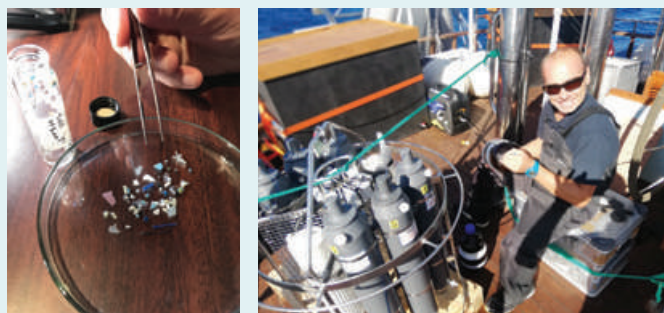
Dans l'attente d'en savoir plus

Les échantillons prélevés vont circuler dans tous les laboratoires impliqués, dans l'attente de résultats scientifiques plus approfondis. Selon Alexandra Ter Halle, responsable scientifique de la mission, « *ce n'est encore qu'une hypothèse, mais il est possible que les processus d'oxydation, d'érosion et de vieillissement du plastique en mer conduise à des modifications des propriétés chimiques qui modifieraient la nature même de ces plastiques [...]. À l'échelle du micron, tout reste encore à découvrir.* »

Un premier constat : la zone des Baléares est extrêmement polluée, cette forte concentration étant due aux courants. Après cinq ans à effectuer des missions sur les océans, Alexandra Ter Halle fait remarquer que les macrodéchets que

À bord de la goélette

Pour observer et collecter des échantillons, des outils adaptés ont été embarqués : pince à épiler pour les particules visibles à l'œil nu, mini rosette pour prélever des échantillons d'eau, filtre à air. Le laboratoire permet de traiter les prélèvements dans des conditions optimales.



l'on voit dans les océans proviennent principalement des emballages à usage unique. Pour rappel, 200 millions de tonnes de plastiques sont déversés dans les océans depuis 1950 et 80 % de ces déchets proviennent de notre activité sur terre. Il tombe donc sous le sens et devient urgent de mobiliser les industriels pour qu'ils réduisent leur production et les consommateurs pour qu'ils changent leurs habitudes. Plastiques collectés, recyclés, réutilisés comme ressources, nouveaux additifs respectueux de la santé humaine et de l'environnement, nouvelles formulations des plastiques qui faciliteraient le recyclage, nouvelle conception des emballages... ouvrent de nouvelles perspectives pour lutter contre le fléau que sont les déchets plastiques.

• Source : conférence de presse, 24 oct. 2019.

[1] Ter Halle A., Jeanneau L., Martignac M., Jarde E., Pedrono B., Brach L., Gigault J., Nanoplastic in the North Atlantic subtropical gyre, *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51, p. 13689.

[2] Poulain M., Mercier M.J., Brach L., Martignac M., Routaboul C., Perez E., Desjean M.C., Ter Halle A., Small microplastics as a main contributor to plastic mass balance in the North Atlantic subtropical gyre, *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53, p. 1157.

[3] Voir Messal R., Les déchets plastiques en mer, un « 7^e continent » ?, *L'Act. Chim.*, **2014**, 386, p. 44.

[4] Dussud C. et al., Colonization of non-biodegradable and biodegradable plastics by marine microorganisms, *Front. Microbiol.*, **2018**, 9, doi.org/10.3389/fmicb.2018.01571

Roselyne MESSAL,
Journaliste à L'Actualité Chimique.

* redaction@lactualitechimique.org

Promotion of heterogeneous catalysts

Abstract Supported metal-based heterogeneous catalysts are widely used in all areas of chemistry. The catalytic performance of metal catalysts can be improved by addition of small amounts of so-called promoters, which can be either metals or non-metallic elements. The promoters can modify the dispersion, morphology and intrinsic activity of the catalytically active phases. They may affect the catalyst texture and mechanical properties and even introduce new types of catalytically active species. Very often, the promoter distribution on the catalyst surface is considered to be uniform and immobile. Selective deposition and use of highly mobile promoters such as soldering metals, carbon species and iodine provide unique opportunities for design of highly efficient and sustainable heterogeneous catalysts and for performing catalytic reactions in a different way. The elaborated strategy significantly improves catalyst activity, selectivity to the target products, and stability. Several examples of this strategy are given in this article for the reactions of Fischer-Tropsch synthesis, amination and etherification.

Keywords Heterogeneous catalysis, metal nanoparticles, promoters, selective deposition, activity, selectivity, stability.

Résumé Promotion des catalyseurs hétérogènes

Les catalyseurs hétérogènes à base de métaux supportés sont largement utilisés dans tous les domaines de la chimie. Les performances catalytiques des catalyseurs métalliques sont susceptibles d'être améliorées en ajoutant de petites quantités de ce que l'on appelle des promoteurs, qui peuvent être des métaux ou des éléments non métalliques. Les promoteurs peuvent modifier la dispersion, la morphologie et l'activité intrinsèque des phases actives. Ils peuvent aussi influencer sur la texture et les propriétés mécaniques du catalyseur, et même introduire de nouveaux types d'espèces catalytiquement actives. Très souvent, la distribution du promoteur à la surface du catalyseur est considérée comme uniforme et immobile. Le dépôt sélectif et l'utilisation de promoteurs très mobiles tels que les métaux de soudure, les espèces de carbone et l'iode offrent des opportunités uniques pour la conception de catalyseurs hétérogènes hautement efficaces et durables. La stratégie élaborée améliore considérablement la sélectivité de l'activité vis-à-vis des produits cibles et la stabilité du catalyseur. Plusieurs exemples de cette stratégie sont présentés dans cet article pour les réactions de synthèse Fischer-Tropsch, l'amination et l'éthérification.

Mots-clés Catalyse hétérogène, nanoparticules métalliques, promoteurs, dépôt sélectif, activité, sélectivité, stabilité.

The key role of promoters

About 90% of chemical processes use catalysts, which results in the impact of catalysis on economic of about 30-40% of global gross domestic product (GDP). Most part of these catalysts are heterogeneous where the reaction takes place at the solid catalyst surface. Noble and transition metal-based catalysts have found numerous applications in the reactions of hydrogenation, dehydrogenation, oxidation, hydrocracking, etc. Although some industrial processes use pure bulk metal catalysts (Ni, Co Raney), the supported catalytic materials have significant advantages [1]. Deposition of small metal nanoparticles over the support (alumina (Al_2O_3), silica (SiO_2)) significantly increases the available metal surface area due to high metal dispersion. At the same time, accessibility of the catalyst surface to reagents is also improved with increase of the catalytic activity. However, small size metal nanoparticles contain different surface planes and unsaturated sites leading to side reactions decreasing the selectivity to the target product and may cause environmental problems. Catalyst deactivation is another important industrial problem [2]. Major deactivation mechanisms involve metal sintering and carbon deposition over metal sites during reaction. Modification of the properties of metal catalysts by promoters is a common way to enhance the efficiency of the catalysts in terms of activity, selectivity and stability. Promoters are chemical compounds, which are added in small amounts

(usually less than 1 wt.%) to the catalysts. The promoter is generally considered as an additive, which is inactive itself but can change the catalytic performance. In fact, the economic efficiency of most part of existing chemical processes depends on promoters. For example, epoxidation of ethylene to ethylene oxide as the main chemical intermediate (20 million metric tons per year (MMt/yr)) requires treatment of silver by chlorine. Ammonia is the largest volume chemical (145 MMt/yr) used for the synthesis of fertilizers. The Haber-Bosch process of ammonia synthesis from N_2 and H_2 would be impossible without promoting of iron-based catalyst by potassium.

The catalyst promoters are usually divided in two major classes: structural promoters, and electronic promoters. The structural promoters affect formation and stability of the catalysts and its active phase, while the electronic promoters modify the local electronic structure of active metals mostly by adding or withdrawing electron density. The electronic promoters also directly affect adsorption/desorption and elementary reaction steps. In addition, the promoter can also create new active sites, change the catalyst acid-base properties and metal-support interaction.

Different metallic (Na, K, Pt...) and non-metallic elements (S, Sn, C...) can be considered as promoters of metal catalysts. Alkali metals such as potassium and sodium, which are electropositive elements, are often used as promoters. For example, the presence of alkali promoters enhances the

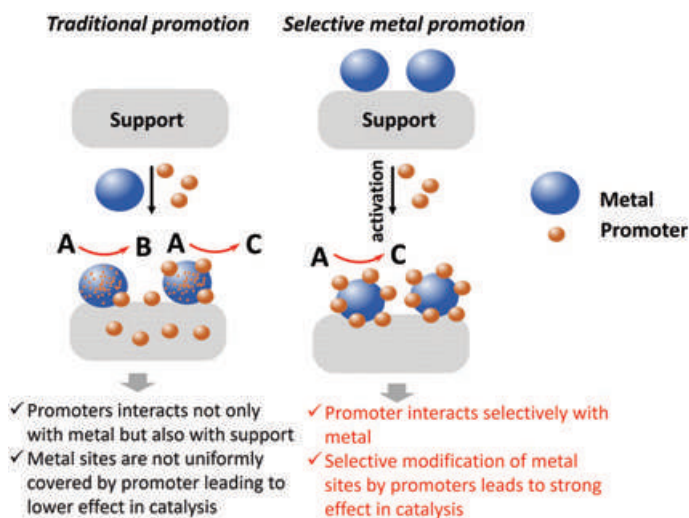


Figure 1 - Modification of metal catalysts by promoters for reaction A to C. Traditional promotion leads to broad distribution of promoter in comparison with selective modification.

catalytic activity in the reactions of CO and hydrocarbon oxidation, NO_x reduction, etc. [3]. At the same time, addition of tin and sulfur usually leads to catalyst partial deactivation, however with increase of the selectivity to specific products due to electronic or geometric effects.

The promoter can deactivate the catalyst itself due to decrease in the amount of active sites, however it could improve the selectivity or stability of the catalyst. The promoter is usually added to the catalyst during preparation simultaneously or consequently with a metal precursor (figure 1). The disadvantage of this route is that promoter can interact with catalyst in multiple ways: form mixed phase or alloy, modify surface of metal nanoparticles and interact with the support. Thus, the promoter has multiple effects on the metal, resulting in mixed promoted and non-promoted behaviors of the catalysts. During the catalyst activation and catalytic reaction, the promoter is usually considered as immobile, and is distributed between the catalytically active phase and support.

Alternatively, selective modification of metal nanoparticles by promoters, which directly interact with the surface of metal nanoparticles, leads to the new metal active sites surrounded by specific environment for more efficient catalysis.

Several conditions have to be satisfied in order to induce selective specific interaction between metal and promoter (figure 1):

- promoter should have strong affinity to the metal surface;
- promoter should be selectively deposited or migrate to the metal surface during catalyst synthesis, catalyst activation or reaction.

There are several examples in the literature which demonstrate selective interaction of promoter with surface metal sites leading to strong effect in catalytic performance. For example, modification of Pd by thiols resulted in modification of Pd surface for selective hydrogenation of internal alkynes to olefins [4]. The high catalytic selectivity and activity has been assigned to combined steric and electronic effects that inhibited the deeper hydrogenation of C=C bonds. Hereby, we would like to demonstrate our recent results relevant to the control of the catalytic performance of metal catalysts in different reactions using direct promotion by metallic and non-metallic promoters. In view of the broad diversity of chemical reactions for which it is desired to increase the catalytic performance of metal catalysts, it is

indeed unlikely that a single route can provide the desired promoting effect for chemical reactions as different as, for example, Fischer-Tropsch synthesis, amination and etherification reactions. Thus, our approach has been to develop not one, but several kinds of promoters, as different as metallic and non-metallic promoters, each kind of promoter being specifically designed for control of activity, selectivity and stability in a given kind of reaction.

In particular, we would like to demonstrate that promoters based on soldering metals, carbon species or halogens, using selective promoting strategy can modify the performance of metal-based catalysts in terms of activity, selectivity and stability. We will also show that the promoters can modify the reaction not only *via* electronic, structural or steric effects, but also by providing new sites for catalytic reactions.

Liquid metal promoters for Fischer-Tropsch synthesis over Fe and Co catalysts

Fischer-Tropsch (FT) synthesis produces hydrocarbons and oxygenates from syngas (H₂/CO mixtures), which might be generated from biomass, coal and natural gas [5]. Low temperature FT synthesis, which occurs at 220-240 °C, 20 bar and H₂/CO molar ratio of 2 over cobalt-based catalysts, is used nowadays for the production of renewable fuels. High temperature FT synthesis proceeds at the temperature higher than 300 °C usually over iron-based catalysts makes light hydrocarbons and olefins. Light C₂-C₄ olefins are basic feedstocks in chemical industry for the production of polymers, chemical intermediates and solvents.

A study of the effect of numerous promoters by high-throughput screening of Fe catalysts led us to the low melting point metals such as Bi and Pb [6-7]. These metals are typically used as solders in plumbing, electronics, metalwork, and other applications. STEM-EDX analysis of the metal distribution before and after catalyst activation or reaction demonstrates that Bi or Pb migrates to Fe due to higher affinity to the metal phase than support and high mobility of promoters (figure 2). The core-shell structures with Bi and Pb on the surface of Fe phase were uncovered in the catalysts by STEM-EDX.

We have discovered that the promotion of iron catalysts with Bi and Pb leads to an exceptional increase in FT reaction rate (up to 10 times) and higher selectivity to light olefins (up to 60%) (figure 3). In addition, FT synthesis can be conducted under very mild conditions and even at atmospheric pressure. Conventional non-promoted iron catalysts exhibit almost zero activity at atmospheric pressure under the same conditions.

These promoting metals are crucial for the enhancement of the selectivity and activity due to several factors. First, these metals have melting points at temperatures lower (T_{Pb} = 327 °C; T_{Bi} = 271 °C) than the temperature of FT reactions (~ 350 °C). This leads to a pseudo-liquid state of the promoters under the reaction conditions, their intensive migration, and close contact between Fe and the promoters. The second important feature of these metals is several oxidation states and easy redox cycles between metal and oxide. Our results using XPS and *in situ* EXAFS suggest that liquid metal promoters may facilitate carbon monoxide dissociation on the surface of the Fe catalyst by O scavenging with Bi and Pb (figure 4). This results in significant increase in the catalytic activity of the catalysts to light olefins.

Another important effect, which has been observed during FT synthesis in the presence of Bi- and Pb-promoted catalysts,

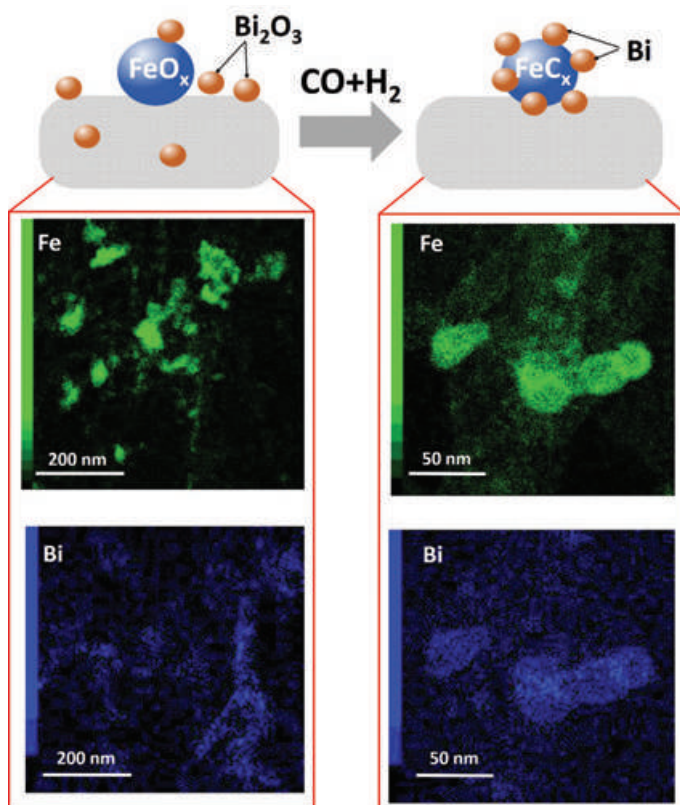


Figure 2 - TEM-EDX images of Fe/CNT catalyst promoted by Bi for freshly prepared catalysts and after syngas treatment. Before syngas treatment, localization of Bi and Fe is different, and after syngas treatment, Bi is on the surface of Fe [6-7].

is higher stability [8]. The effect has been observed both for the high and low temperature FT synthesis (figure 3). The presence of the promoter at the interface of metal nanoparticles and support seems to slow down both carbon deposition and metal sintering. The effect has been ascribed to the protective shell of pseudo-liquid metal, which is

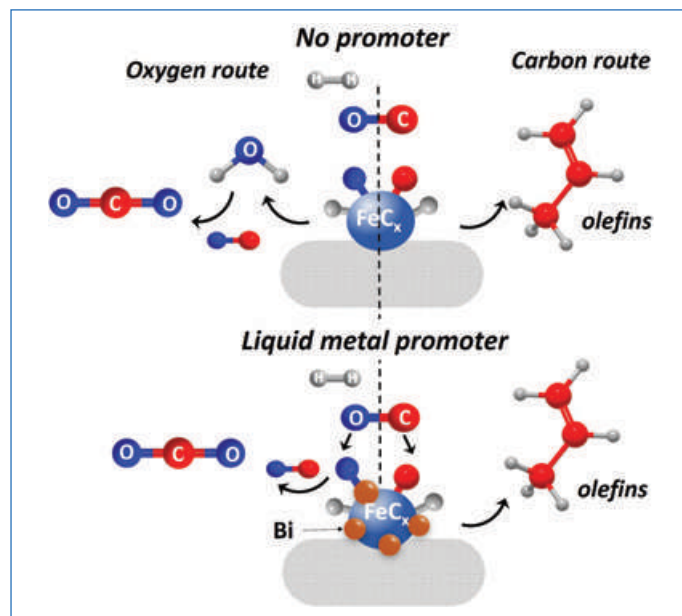


Figure 4 - Effect of liquid metal promoter (Bi) for catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis. Presence of Bi over surface of Fe carbide leads to oxygen scavenging facilitating dissociation of CO [6].

localized at the interface between metal nanoparticles. This shell provides continuous “washing” of the surface of metal nanoparticles.

The presence of Bi or Pb on the surface of Co results in the oxidation-reduction cycling during carbon monoxide hydrogenation and removal of deposited carbon and catalyst self-regeneration. Formation of the liquid metal layer at the surface of metal nanoparticles protects them also against sintering (figure 5).

The next example is devoted to a reaction of different kind, for which a different route has been found to be appropriate to achieve the promotion of a metal catalyst, namely the

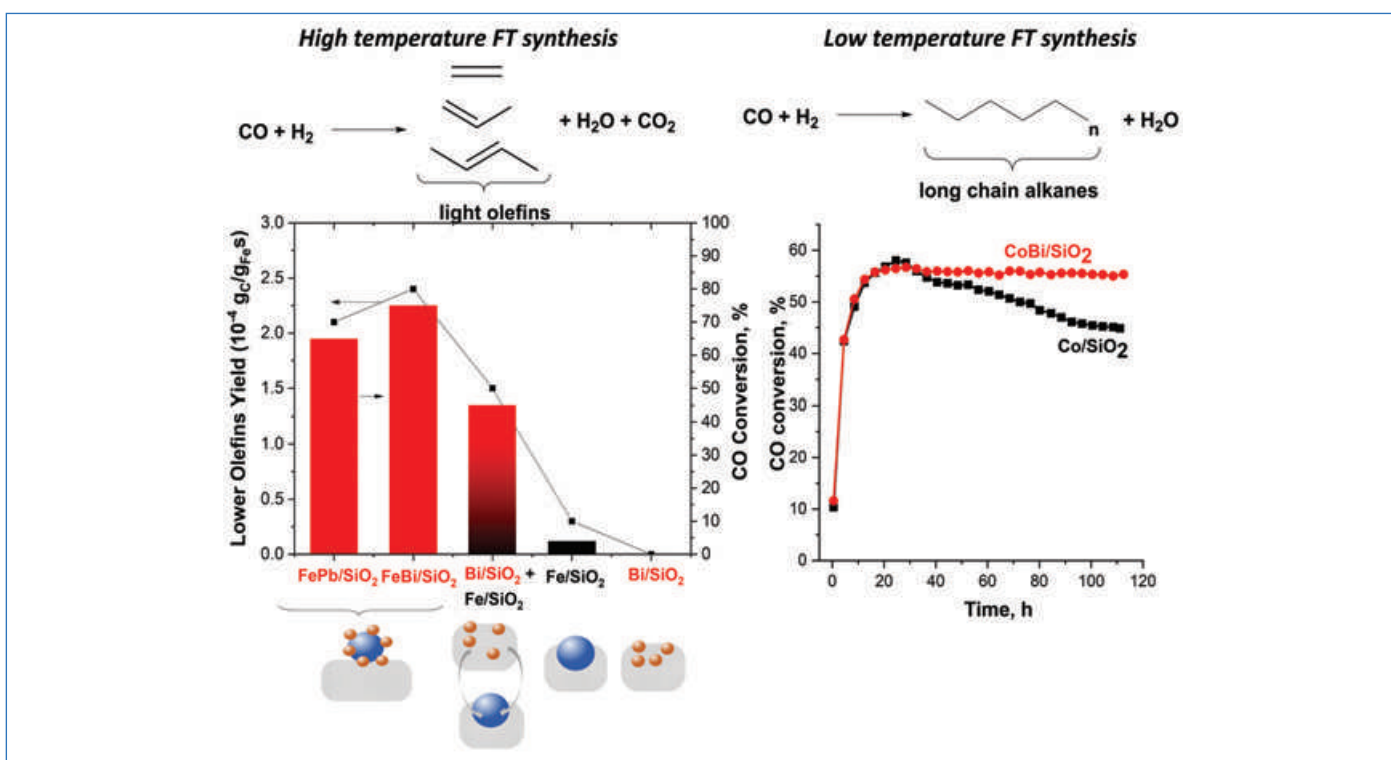


Figure 3 - Effect of liquid metal promoter for activity and stability in Fischer-Tropsch (FT) synthesis for high temperature (HT) and low temperature (LT). Presence of Bi or Pb leads to significant increase of the activity to light olefins in HTFT and stability in LTFT [6-8].

Carbon deposition for selective synthesis of primary amines

Amines are important platform molecules for chemical industry and life sciences. For instance, aliphatic amines and their derivatives are essential intermediates for the manufacture of agrochemicals, pharmaceuticals, organic dyes, detergents, fabric softeners, surfactants, corrosion inhibitors, lubricants and polymers. Primary amines can be prepared by different reactions, including Hoffman alkylation, Buchwald-Hartwig and Ullmann reactions, alkyl halide amination, hydroamination of olefins, hydrogenation of nitriles, and reductive amination of aldehydes/ketones [9]. Furthermore, primary amines can be synthesized by the direct amination of bio-based alcohols with NH_3 . Unlike aliphatic acids, esters, alkenes, ethers, and other reactants, alcohols and NH_3 are inexpensive and available substrates. Most importantly, the synthesis of primary amines can proceed at relatively mild conditions with water being the main by-product. This makes direct alcohol amination reactions economically efficient and environmental friendly.

The metal catalysts for the direct alcohol amination reactions operate *via* the so-called "hydrogen borrowing" mechanism relying on concomitant dehydrogenation and hydrogenation reactions. With the assistance of dehydrogenation-hydrogenation catalysts, mostly based on Ni, Co and Ru supported over alkaline or amphoteric metal oxides, alcohols can react directly with NH_3 to yield primary amines [10]. Current amination catalysts usually suffer from several drawbacks such as limited scope, use of high temperatures ($> 150^\circ\text{C}$), high NH_3 and H_2 pressures, undesired side reactions, including synthesis of secondary and tertiary amines by further reaction of primary amines. As a result, poor selectivity of primary amines is often obtained ($< 50\%$). The selectivity to primary amines sharply drops at higher alcohol conversion (*figure 6*) due to secondary and tertiary amines as side products.

Although catalyst deactivation is generally undesired, blocking some active surface sites may exert a positive effect on the catalytic performance. Indeed, deactivation can moderate the overall activity and/or improve the

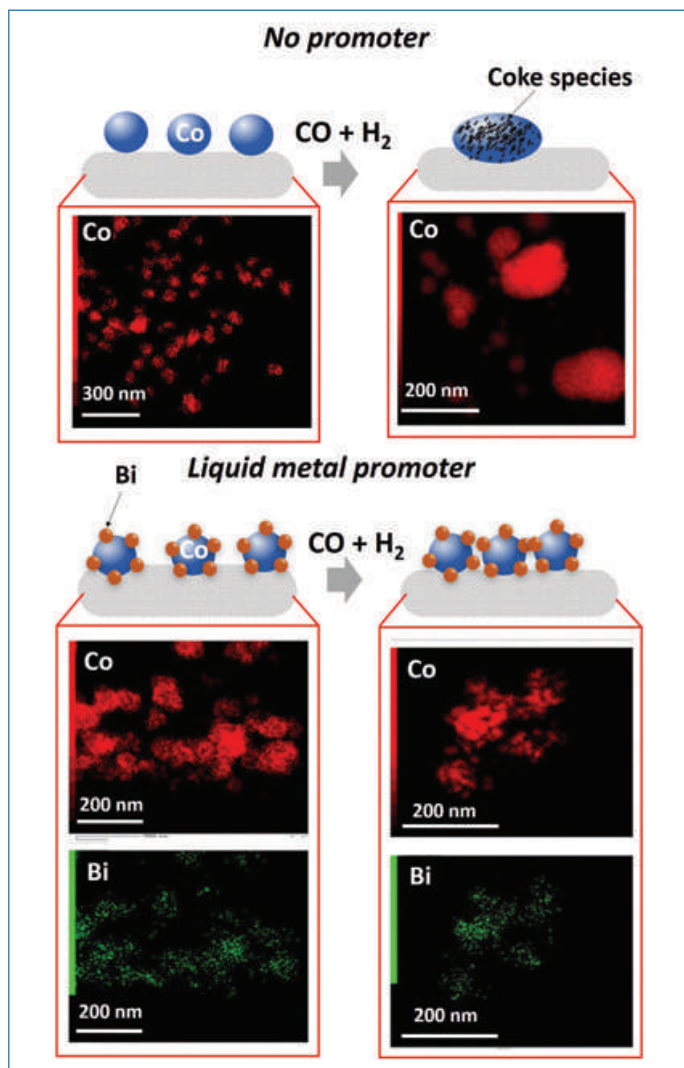


Figure 5 - Effect of liquid metal promoter on sintering of Co nanoparticles studied by TEM-EDX analysis. The presence of Bi promoter isolates metal nanoparticles and suppresses sintering of Co nanoparticles.

selective poisoning of the metal surface by carbon as non-metallic promoter for selective amination of alcohols to primary amines.

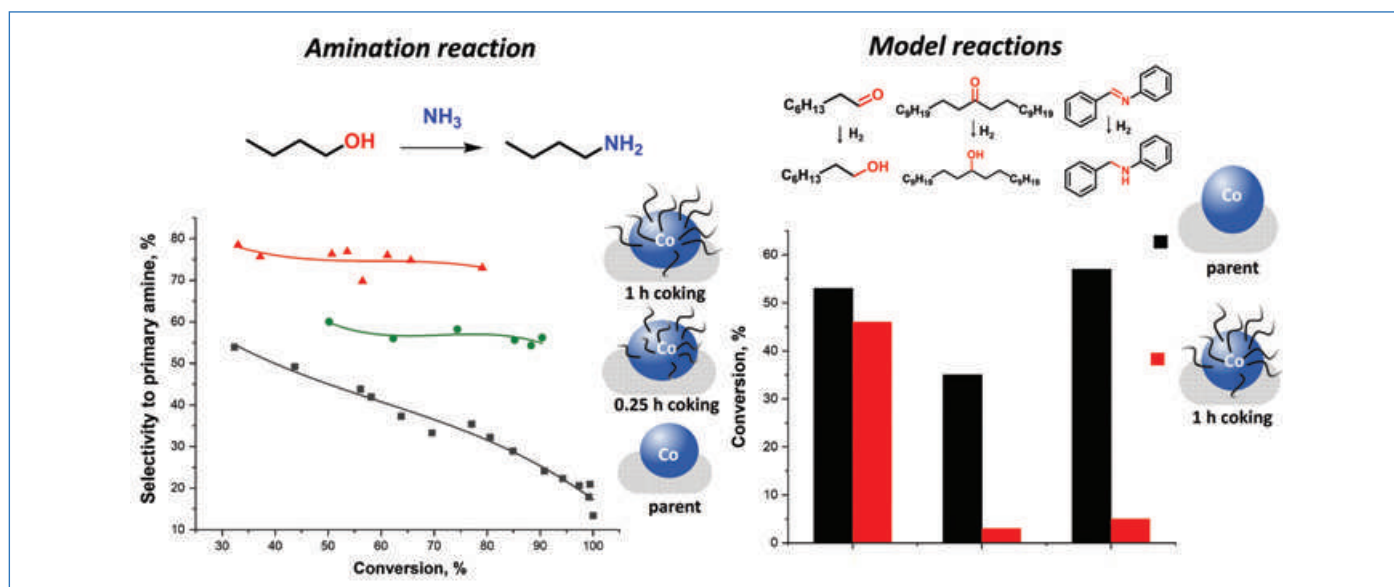


Figure 6 - Effect of carbon deposition for amination and model hydrogenation reactions. Carbon deposition over Co nanoparticles leads to increase of the selectivity to primary amines. The catalyst after carbon deposition provides high activity for transformation of primary chemicals [11].

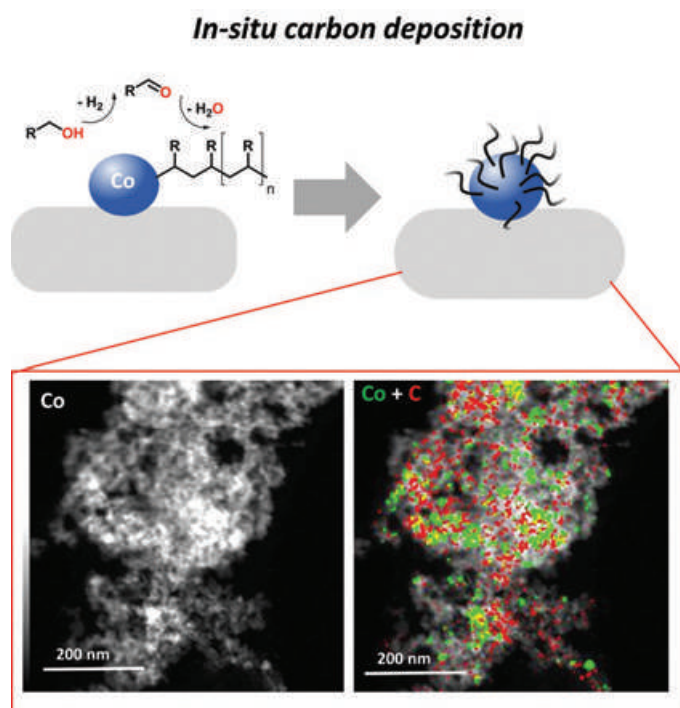


Figure 7 - *In situ* coke deposition technique and TEM analysis. Treatment of the catalyst in alcohol leads to deposition of polymeric carbon species over Co nanoparticles [11].

selectivity to the desired products due to deactivation of unselective active sites or structure/electronic effect of deactivation agent.

In the present example, intentional deposition of polymeric carbonaceous species on the surface of Co/Al₂O₃ catalysts was used to considerably improve the selectivity of alcohol amination to primary amines in the reaction of aliphatic alcohols with NH₃ both in gas and liquid-phase processes [11]. The catalysts were pretreated with alcohols at the temperature of the amination reaction (figure 7). Pretreatment in alcohol at 250 °C over the catalyst leads to dehydrogenation of alcohol with formation of highly reactive aldehyde, which immediately polymerizes over the metal surface with formation of carbon species specifically over Co metal surface according to TEM analysis.

The catalytic amination of alcohols using pretreated catalysts has demonstrated significant increase in the selectivity to

primary amines at comparable conversions of alcohols with increase in the time of treatment in alcohol and amount of deposited carbon species (figure 6).

The synthesis of primary amine proceeds by dehydrogenation of alcohol to aldehyde with subsequent non-catalytic reaction with ammonia for the synthesis of primary imine (figure 8). The formed imine might be hydrogenated to amine or react with another amine molecule with formation of secondary imine and ammonia. The possible role of deposited carbon species could be relevant to the suppression of hydrogenation of secondary imine to secondary amine. Deposition of polymeric species over cobalt nanoparticles should lead to the growth of the carbon polymeric layers around the domains of active metal sites and could result in formation of isolated cobalt domains. A possible explanation of the slow hydrogenation of secondary imines over the catalysts pretreated with alcohols could be steric hindrance effect, which inhibits the planar mode adsorption of bulky secondary imines in comparison with easier vertical adsorption of primary imines.

In order to confirm the strong influence of steric hindrances on the hydrogenation of bulky molecules, which might be created by carbon deposition, we have performed hydrogenation of model carbonyl compounds (tricosan-12-one, octanal) and secondary imine (N-benzylideneaniline) over the freshly activated catalyst and its counterparts with deposited carbon (figure 6).

Halogens are also often considered as poisons in heterogeneous catalysis. Their presence in the feed usually leads to the drop of the reaction rate. In the last example, we show that although iodine deactivates Pd in hydrogenation reactions, Pd-I species form acid site by activation of hydrogen for the reaction of etherification.

Iodine deposition for reductive etherification reaction over Pd

Ethers and its derivatives are widely used as solvent, surfactants, pharmaceuticals, polymers and liquid fuels. The reductive condensation of alcohols with aldehydes and ketones yielding ethers has been recently proposed as an innovative route to valorize bio-sourced platform molecules [12]. The reaction mechanism involves intermediate acetalization of a carbonyl group over an acid catalyst with subsequent

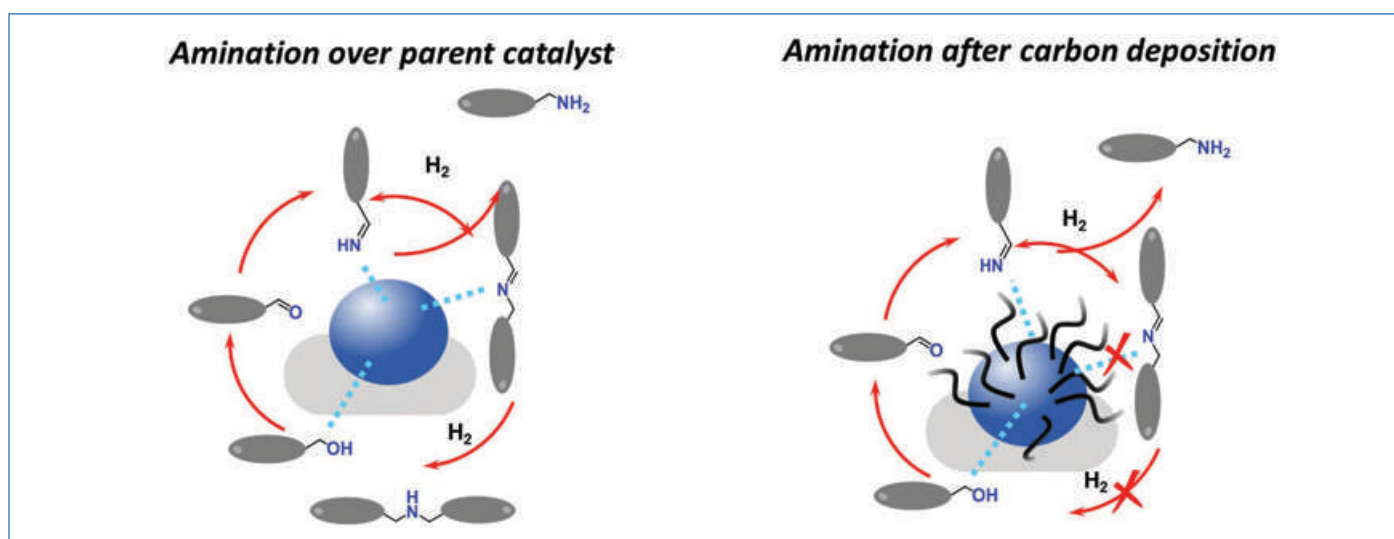


Figure 8 - Effect of carbon deposition for amination. Presence of carbon over metal leads to suppression of hydrogenation of secondary imine and increases the selectivity to primary amine [10-11].

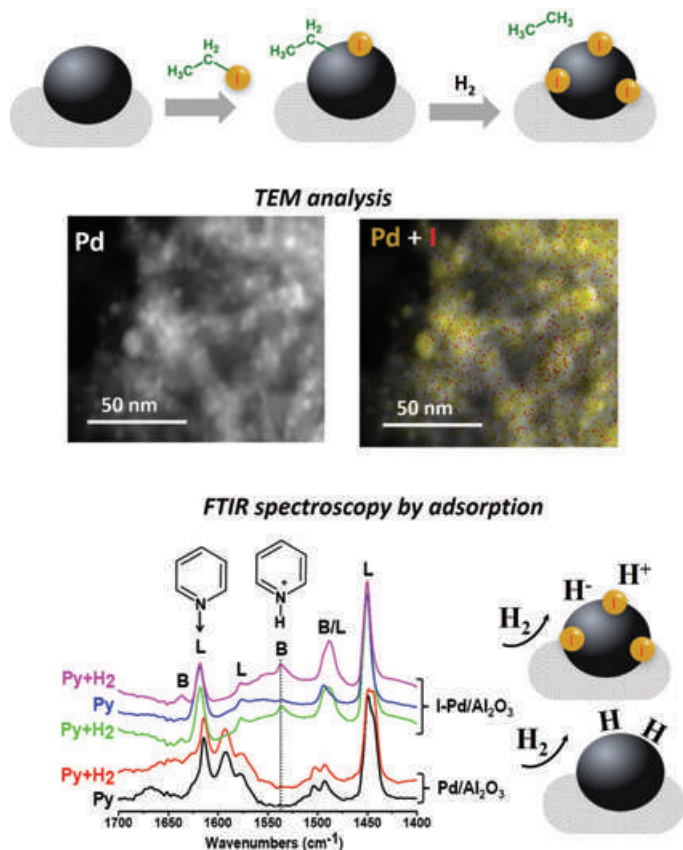


Figure 9 - *In situ* iodine deposition over Pd with analysis by TEM and FTIR spectroscopy. Figure demonstrates presence of iodine over Pd surface. In the presence of hydrogen, catalyst generates Brønsted acidity according to FTIR [14].

hydrogenolysis of the reaction intermediates to ethers over metal sites. The proximity of acid and metal sites in the bifunctional metal-acid catalysts is commonly enhanced by using liquid acids or their solutions (H_2SO_4 , HCl , etc.). However, poor selectivity, high temperature, low catalytic activity and difficult catalyst separation from the reaction products have been so far serious drawbacks for the implementation of reductive etherification in an industrial scale.

Molecular iodine has been reported as an effective catalyst for the acetalization reactions [13], which have been widely used as a protection method for the carbonyl groups in organic synthesis. One of possible catalytic effects of iodine is related to the generation of hydrogen iodide, which acts in liquid solutions as a Brønsted acid and activates the carbonyl groups by hydrogen bonding.

Promotion of metal-supported catalysts with iodine could be therefore favorable for the selective synthesis of ethers from aldehydes and alcohols, since both acetalization and hydrogenolysis functions will be combined in proximity over a single catalyst. Herein, we have developed a new extremely efficient Pd-I catalyst (figure 9) for reductive condensation of aldehydes and ketones with alcohols with high ether productivity and operating at very mild reaction conditions [14]. The catalyst described in this work can be prepared by "*in situ*" modification of a commercially available Pd-supported catalyst with organic iodide. This substantially simplifies its preparation process. The treatment of organic iodide with Pd-based catalyst in the presence of hydrogen results in dissociation of these compounds with formation of Pd-I species (figure 9).

To identify the presence of Brønsted acid sites, an *in situ* pyridine-FTIR analysis was carried out on Pd catalyst treated

by iodine (figure 9). After adsorption of pyridine, in the presence of hydrogen, appears peak related to the pyridinium ion (Py-H^+). This might indicate generation of Brønsted acidity on the catalyst under hydrogen atmosphere. Removal of hydrogen from the IR cell led to disappearance of this peak. Thus, the remarkable catalytic behavior of the I-Pd catalysts could be explained by the electronic interactions between the Pd and iodine species. After dissociation of hydrogen on the surface of Pd, a strong electron withdrawing effect of the neighboring iodine species could cause polarization of hydrogen over the Pd-I pairs. Because of the high negative charge, the adsorbed iodine atoms would favor stabilization of H^+ produced during hydrogen dissociation, resulting in the generation of Brønsted acidity. Catalyst demonstrates high stability without leaching of iodine species like HI during reaction. A feasible reaction pathway for the etherification of furfural and isopropanol on the bifunctional I-Pd/ Al_2O_3 catalyst is presented in figure 10. First, Brønsted acid sites (H^+) are produced on the sites of adsorbed iodine atoms *via* hydrogen dissociation on Pd-I sites. Then, the acetal intermediates are produced *via* nucleophilic addition of alcohol to aldehyde catalyzed by the Brønsted acid sites. Finally, the C-O bond dissociates with formation of water and addition of H from Pd surface to form ether. Thus, we could demonstrate that modification of Pd surface by iodine as promoter creates principally new active sites able to activate hydrogen in a heterolytic way for acidic reactions.

Towards new catalytic processes

Selective promotion of metal-based catalysts has shown strong effect on the catalytic performance for different reactions like Fischer-Tropsch synthesis, amination and etherification. Presence of a promoter of a kind that is well adapted to the reaction results in high activity, selectivity and stability of the catalyst. Depending on the kind of reaction, suitable promoters can be metallic, non-metallic or even carbon species produced during the reaction. The selective promotion of the catalyst active phase can be achieved using high mobility of promoters such as soldering metals or reactions of promoter precursors (e.g. carbon or

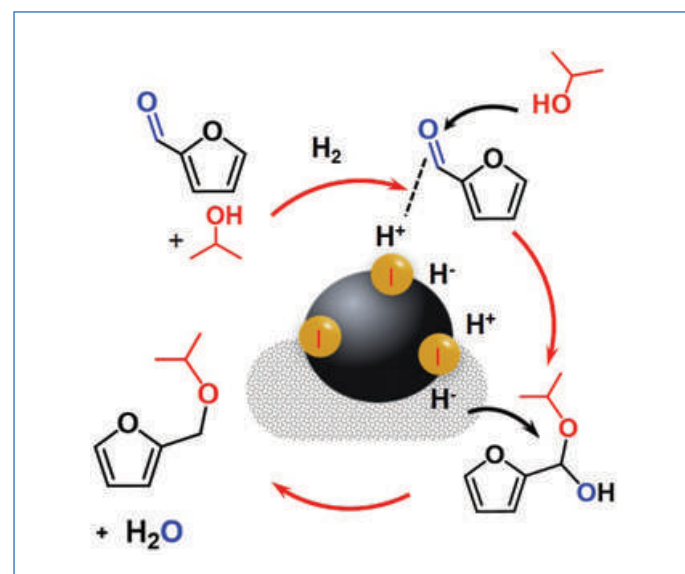


Figure 10 - Mechanism of etherification over Pd-I. Hydrogen adsorption over Pd-I species generates Brønsted acidity for acetalization and subsequent synthesis of ether [14].

iodine species) with metal nanoparticles. The catalytic effects of promoters can arise forming the following phenomena:

- catalytic assistance of promoters for activation of the reagents over metallic active phase, for example by oxygen scavenging;
- steric hindrance, which might be created by promoters in order to provide the specific environment around the active sites for selective catalytic performance;
- continuous refreshing of the metal surface by competition for the adsorption on the active phase between promoters and reacting molecules, isolation of metal nanoparticles and high catalyst stability;
- emergence of new active sites (for example Brønsted acid sites) due to the strong interaction between promoters and active phase.

Thus, a given promoter can be efficiently used for control of reaction rates, selectivity and catalyst stability in a given catalytic reaction. Specific catalytic effects are functions of the compatibility of promoter, the method of deposition and – importantly – reaction itself. Uncovering and identification of new promoters, their selective deposition and migration over the catalyst active phase should result in new efficient and sustainable catalytic processes for numerous branches of chemical industry.

The authors thank all the people who have been involved in this work, especially the PhD students – B. Gu, D. Wu, F. Niu, and Solvay, Lille University and the French National Research Agency (Project NANO4-FUT, ANR-16-CE06-0013) for their financial support.

- [1] Munnik P., de Jongh P.E., de Jong K.P., Recent developments in the synthesis of supported catalysts, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, p. 6687.
- [2] Bartholomew C., Catalyst deactivation and regeneration, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, **2003**.
- [3] Lee J.S., Kim S., Kim Y.G., Electronic and geometric effects of alkali promoters in CO hydrogenation over K/Mo₂C catalysts, *Top. Catal.*, **1995**, 2, p. 127.
- [4] Zhao X. *et al.*, Thiol treatment creates selective palladium catalysts for semihydrogenation of internal alkynes, *Chem*, **2018**, 4, p. 1080.
- [5] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P., Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 1692.

- [6] Ordonsky V.V., Luo Y., Gu B., Carvalho A., Chernavskii P.A., Cheng K., Khodakov A.Y., Soldering of iron catalysts for direct synthesis of light olefins from syngas under mild reaction conditions, *ACS Catal.*, **2017**, 7, p. 6445.
- [7] Gu B., Ordonsky V.V., Bahri M., Ersen O., Chernavskii P.A., Filimonov D., Khodakov A.Y., Effects of the promotion with bismuth and lead on direct synthesis of light olefins from syngas over carbon nanotube supported iron catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**, 234, p. 153.
- [8] Gu B., Bahri M., Ersen O., Khodakov A., Ordonsky V.V., Self-regeneration of cobalt and nickel catalysts promoted with bismuth for non-deactivating performance in carbon monoxide hydrogenation, *ACS Catal.*, **2019**, 9, p. 991.
- [9] Roundhill D.M., Transition metal and enzyme catalyzed reactions involving reactions with ammonia and amines, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, p. 1.
- [10] Liang G., Zhou Y., Zhao J., Khodakov A.Y., Ordonsky V.V., Structure-sensitive and insensitive reactions in alcohol amination over nonsupported Ru nanoparticles, *ACS Catal.*, **2018**, 8, p. 11226.
- [11] Niu F., Xie S., Bahri M., Ersen O., Yan, Z., Kusema B., Pera-Titus M., Khodakov A.Y., Ordonsky V.V., Catalyst deactivation for enhancement of selectivity in alcohols amination to primary amines, *ACS Catal.*, **2019**, 9, p. 5986.
- [12] Corma A., Iborra S., Velty A., Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 2411.
- [13] Banik B.K., Chapa M., Marquez J., Cardona M., A remarkable iodine-catalyzed protection of carbonyl compounds, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, p. 2341.
- [14] Wu D., Hernández W.Y., Zhang S., Vovk E.I., Zhou X., Yang Y., Khodakov A.Y., Ordonsky V.V., In situ generation of Brønsted acidity in the Pd-I bifunctional catalysts for selective reductive etherification of carbonyl compounds under mild conditions, *ACS Catal.*, **2019**, 9, p. 2940.

Andrei KHODAKOV,

Directeur de recherche, Unité de catalyse et chimie du solide (UCCS), Université de Lille.

Vitaly ORDONSKY*,

Chargé de recherche, Laboratoire mixte CNRS-Solvay « Eco-Efficient Products and Processes Laboratory » (E2P2L), UMI 3464 CNRS-Solvay, Shanghai (Chine)*.

Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2018.

*vitaly.ordonsky-ext@solvay.com

© Délégation PMA/CNRS Photothèque.



V. Ordonsky

Retrouvez-nous en ligne !

lactualitechimique.org

Archives, actus, photothèque...

Des solides poreux comme macroligands solides

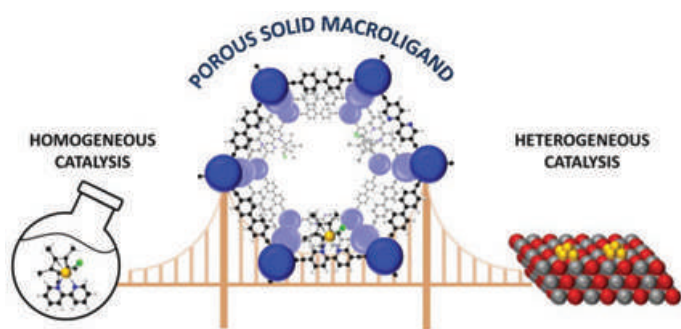
Un lien entre catalyse homogène et catalyse hétérogène

Résumé L'intégration de centres catalytiquement actifs sur un support solide sans perte de performance par rapport à la version en solution reste un défi majeur. Dans ce contexte, un support défini au niveau moléculaire en tant que macroligand, c'est-à-dire un solide agissant comme le ligand dans le complexe moléculaire correspondant, permet de créer un lien entre catalyse homogène et catalyse hétérogène. Les solides poreux tels que les « metal-organic frameworks » (MOF) et les polymères organiques poreux (POP) sont des candidats prometteurs. En utilisant une série de catalyseurs hétérogènes à base de MOF et de POP en tant que macroligands pour des complexes organométalliques hétérogénéisés, cet article montre que les catalyseurs homogènes et hétérogènes suivent la même corrélation linéaire entre l'effet électronique du ligand, décrit par la constante de Hammett, et l'activité catalytique. La conception rationnelle de nouveaux catalyseurs hétérogènes peut donc être guidée par des règles de la chimie moléculaire.

Mots-clés **Catalyse hétérogène, catalyse moléculaire, « metal-organic frameworks », MOF, polymères organiques poreux, constante de Hammett.**

Abstract **Macroligands-like porous solids: a bridge between homogeneous and heterogeneous catalysis**
The integration of catalytically active centers into a solid support without loss of performance compared to their homogeneous analogs is still a major challenge. In this context, a molecularly defined support as macroligand, i.e. a solid acting like the ligand in the corresponding molecular complex, can be considered as a key to bridge the gap between molecular and heterogeneous catalysis. Porous solids such as metal-organic frameworks (MOFs) and purely organic porous organic polymers (POPs) are appealing candidates. Using a series of heterogeneous catalysts based on MOFs and POPs as macroligands of organometallic complexes, this article shows that both homogeneous and heterogenized catalysts follow the same linear correlation between the electronic effect of the ligand, described by the Hammett parameter, and the catalytic activity. The rational design of novel heterogeneous catalysts can thus be guided by rules from molecular chemistry.

Keywords **Heterogeneous catalysis, molecular catalysis, metal-organic frameworks, MOF, porous organic polymers, Hammett parameter.**



Catalyse homogène ou hétérogène, un fossé historique et culturel

Le domaine de la catalyse se scinde historiquement entre les catalyseurs homogènes, molécules dissoutes en phase liquide, et les catalyseurs hétérogènes, solides insolubles [1]. Des procédés catalytiques industriels existent à la fois pour des versions homogènes et hétérogènes de catalyseurs, avec chacun leurs avantages et inconvénients.

Historiquement, les catalyseurs hétérogènes ont été principalement développés pour des applications en pétrochimie, en phase gaz, souvent dans des conditions drastiques de température et pression. Les zéolithes se sont révélées imbattables comme catalyseurs acides pour le craquage de coupes pétrolières et des métaux comme le platine, sous forme nanoparticulaire supportée sur des oxydes, pour le reformage [2].

Les propriétés mécaniques de ces solides permettent leur mise en forme (billes, extrudés) et leur mise en œuvre dans des procédés continus. Leur grande stabilité, en plus de leur activité, est une des clés de leur succès car elle permet leur régénération par des traitements thermiques ou chimiques.

La catalyse homogène regroupe quant à elle des espèces actives organiques, organométalliques et enzymatiques. Plus précisément, les catalyseurs organométalliques homogènes sont souvent formés de ligands organiques, sophistiqués comme des phosphines fonctionnalisées, et de métaux de transition, ce qui entraîne un coût de production relativement important. Du point de vue des procédés, ils sont appliqués en réacteur de type batch en phase liquide pour des transformations chimiques à haute valeur ajoutée [3]. Cependant, du fait de leur caractère soluble, leur séparation et leur recyclage sont difficiles à mettre en œuvre, ce désavantage étant largement compensé par leur grande réactivité (impliquant une quantité très faible de catalyseur) et la forte valeur ajoutée des produits formés.

En recherche fondamentale, la fracture entre catalyse homogène (par des espèces moléculaires) et hétérogène (par des oxydes ou des particules/agrégats/alliages de métaux supportés sur des oxydes) est également très marquée, mais de nouvelles tendances émergent à l'interface, comme la catalyse par des atomes isolés (atomes métalliques isolés sur des oxydes) [4].

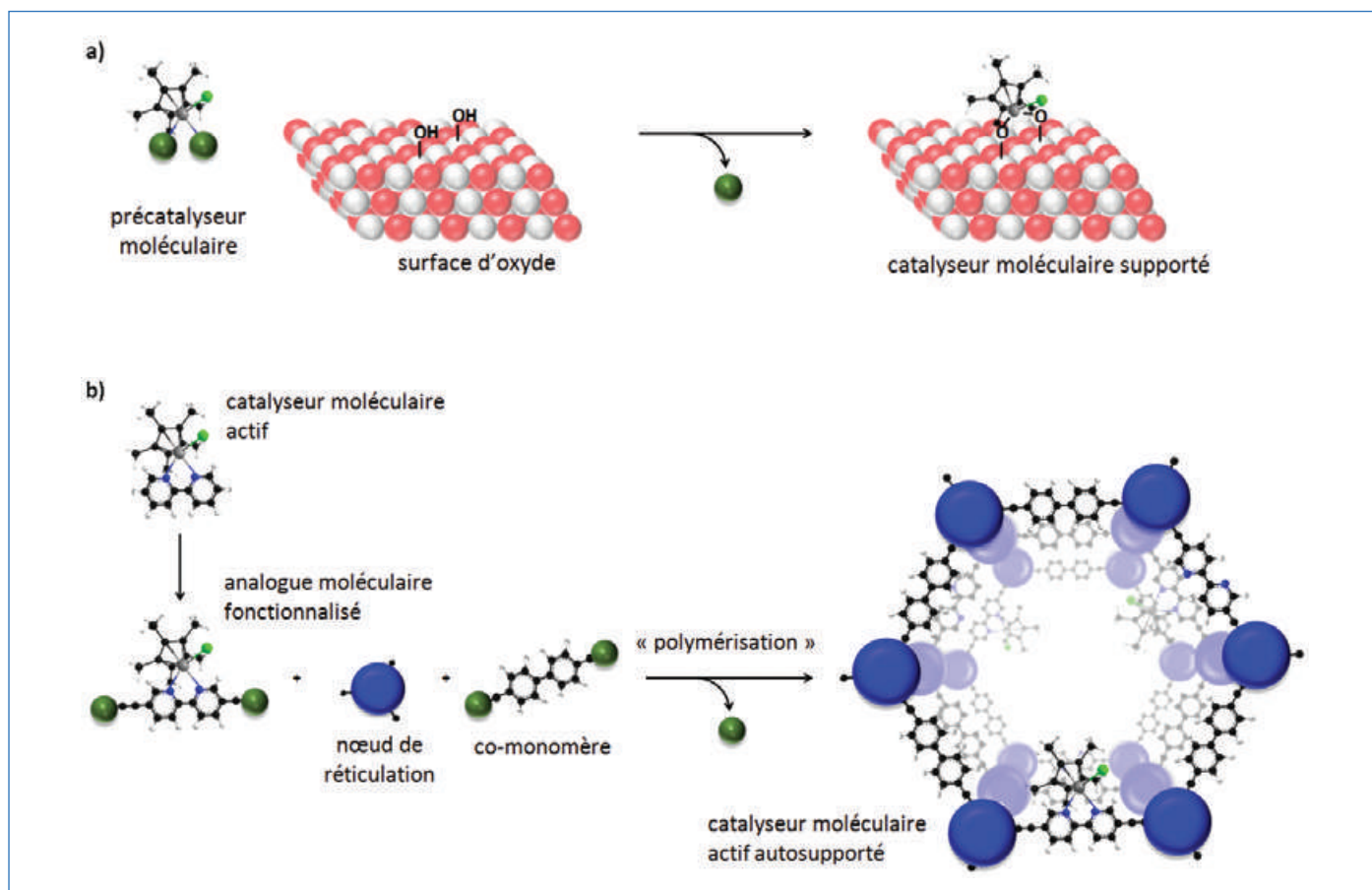


Figure 1 - Hétérogénéisation de catalyseurs moléculaires : stratégies (a) COMS sur des surfaces d'oxyde versus (b) macroligands solides poreux pour des catalyseurs moléculaires autosupportés.

Dans le contexte de la synthèse de molécules cibles à forte valeur ajoutée (chimie fine, pharmacie, agrochimie), de nouveaux catalyseurs hétérogènes ne seront valorisables que s'ils permettent une rupture par rapport à leurs équivalents homogènes, comme l'obtention d'une nouvelle réactivité et/ou d'une nouvelle sélectivité non atteignable par catalyse moléculaire [5].

Reprenant les avantages des deux grands types de catalyse, un défi pour la chimie fine reste donc le développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes permettant recyclage et procédés continus avec le même degré de sophistication dans la conception et de compréhension des mécanismes que ceux atteints pour des catalyseurs moléculaires. Pourquoi alors ne pas envisager un catalyseur hétérogène comme une version « solidifiée », organisée spatialement, autosupportée d'un catalyseur homogène moléculaire ?

Des stratégies pour hétérogénéiser des catalyseurs moléculaires

En plus de la séparation facile des produits et de la recyclabilité, le greffage de catalyseurs sur une surface permettrait d'isoler ces centres actifs les uns des autres, de minimiser l'interaction entre eux, d'empêcher une éventuelle décomposition multi-métallique et de favoriser ainsi le maintien de conditions catalytiques optimales. Afin d'accroître la charge en masse des catalyseurs hétérogénéisés, des matériaux méso- et microporeux ont été étudiés en tant que supports avec des rapports surface/volume élevés.

Une première stratégie d'immobilisation de catalyseurs moléculaires est l'encapsulation des espèces actives par des interactions non covalentes dans les pores du solide support,

par synthèse directe ou par imprégnation post-synthétique. Cependant, les interactions plus ou moins faibles entre le catalyseur et le support peuvent donner lieu à de la lixiviation en cours de réaction suite à des interactions compétitives du substrat ou du solvant ou à un effet de la température.

La mise en œuvre d'un greffage covalent, basé sur des réactions de chimie organique ou organométallique traditionnelles transposées aux interfaces (ici liquide-solide), permet alors de lier de façon irréversible les catalyseurs moléculaires aux surfaces des supports.

Les supports poreux de type oxydes (alumine, silice, aluminosilicate) sont certainement les plus utilisés en catalyse. Cependant, la post-modification des zéolithes microporeuses est limitée à l'échange de cations ou à la silanation. En outre, les zéolithes pâtissent également d'une limitation drastique de la taille de leurs pores qui ne permet pas l'accessibilité à un catalyseur organométallique et peut limiter la diffusion des substrats et produits de réaction. Parmi les autres matériaux poreux, les silicates mésoporeux tels que MCM-41 et SBA-15 sont largement employés comme supports de catalyseurs. Utilisant ces supports siliciques, la technique de greffage de complexes moléculaires, connue sous le nom de chimie organométallique de surface (COMS), a été développée par Jean-Marie Basset dans les années 1980. Elle repose sur la liaison directe d'espèces organométalliques avec des supports oxyde *via* les hydroxyles de surface (Si-OH) afin d'obtenir des catalyseurs hétérogènes à site unique (figure 1a) [6-7].

Par ailleurs, d'autres applications de complexes organométalliques ont également été rapportées en catalyse asymétrique, en particulier par l'équipe de Sir John Meurig Thomas, soit *via* des liaisons non covalentes entre les catalyseurs moléculaires et les hydroxyles de surface, soit par silanation du ligand du

catalyseur et réaction avec le support. Des sélectivités améliorées ont été obtenues en comparaison aux homologues homogènes pour des réactions d'hydrogénation asymétrique grâce au confinement des sites actifs au sein des pores des solides [8]. Cependant, les parois de ces silices présentent une distribution désordonnée des groupes hydroxyle de surface, qui servent de point d'ancrage aux sites actifs introduits, limitant le contrôle de la distribution des sites actifs et de leur environnement même si des avancées ont été faites dans la caractérisation à l'échelle moléculaire de complexes organométalliques immobilisés sur des silices [9]. La diversité de ces matériaux inorganiques est également relativement limitée en termes de composition et de structure poreuse.

Les interactions entre le site actif hétérogénéisé et la surface, la réactivité de la surface elle-même, le contrôle de l'environnement et de la distribution des sites ainsi que la compréhension des mécanismes à l'échelle moléculaire restent encore autant de verrous à lever.

Un solide poreux comme macroligand

Une stratégie alternative à la COMS consiste non plus à greffer le catalyseur sur la surface d'un solide, mais à utiliser le catalyseur moléculaire cible comme une brique élémentaire pour construire le solide. Le catalyseur garde ici son caractère moléculaire tout en étant hétérogénéisé. Dans cette approche, le solide défini à l'échelle moléculaire devient le ligand du cation métallique dans le catalyseur organométallique, analogue au ligand organique dans le complexe moléculaire : c'est un macroligand solide. Le concept de macroligand est défini en chimie organique comme étant une macromolécule composée d'au moins neuf unités de répétition (oligomères) ayant une forte affinité pour les cations métalliques [10].

Dans notre interprétation de ce concept, le solide est formé par la répétition d'unités moléculaires (monomères), dont l'une est le complexe catalytique fonctionnalisé, qui polymérisent autour de nœuds de réticulation pour former une structure poreuse (figure 1b).

La variabilité de la méthodologie permet l'utilisation de co-monomères afin de diluer la charge en sites actifs, pour obtenir des sites rigoureusement isolés, et introduire des fonctionnalités additionnelles. Par ailleurs, la nature des nœuds de réticulation, espèces organiques ou inorganiques, permet d'obtenir des catalyseurs hétérogènes soit purement organiques, soit hybrides organiques-inorganiques, étendant encore la versatilité de la méthode.

La structure locale du solide macroligand influence les propriétés du cation métallique actif (activité, sélectivité) comme celle d'un ligand organique dans un complexe organométallique moléculaire. Contrairement aux oxydes poreux sur les parois desquelles le catalyseur est greffé, le complexe actif forme lui-même le réseau dont les murs ont une épaisseur équivalente à un atome. La densité massique et volumique de sites actifs est donc démultipliée.

Deux grandes familles de solides poreux polymères ouvrent ainsi des perspectives pour la préparation de macroligands solides : les « metal-organic frameworks » (MOF) et les polymères organiques poreux (POP).

Les MOF sont des solides hybrides organiques-inorganiques uniques à deux ou trois dimensions, formés par autoassemblage de cations métalliques agissant en tant que nœuds avec des ligands organiques polytopiques pontants [11]. Par analogie avec les zéolithes, cette approche SBU (unité de

construction secondaire) de la construction de MOF permet de concevoir des géométries de réseau spécifiques à l'échelle nanométrique avec des structures de pores particulières. Contrairement aux zéolithes, pour lesquelles il existe un nombre relativement limité de structures, les MOF exploitent la polyvalence de la chimie de coordination combinée à des bibliothèques de ponts organiques polytopiques et des ligands terminaux (halogénures, hydroxyles...), ce qui permet de concevoir une variété presque infinie de structures. L'attractivité des MOF réside essentiellement dans leur architecture cristalline bien caractérisée et leur grande capacité d'adsorption [12-13].

La chimie des MOF a vu l'intérêt de la communauté scientifique internationale croître de façon exponentielle depuis le début des années 2000. Même si une étape cruciale a été récemment franchie vers l'industrialisation des MOF (voir encadré), leur coût et leur stabilité, liés à la sophistication de leur structure, les prédestinent à des applications à forte valeur ajoutée, comme par exemple la catalyse pour la chimie fine.

Les POP sont des solides poreux insolubles purement organiques [14] parmi lesquels figurent les « conjugated microporous polymers » (CMP) développés initialement par Andrew I. Cooper [15] et basés sur une répétition de cycles benzéniques liés par des ponts éthynyle. Les POP présentent de grandes capacités d'adsorption liées à leur porosité intrinsèque mais, à l'inverse des MOF, ils sont amorphes. Par contre, leur réseau formé uniquement de liaisons C-C leur confère une stabilité chimique plus grande que celle des MOF formés par des liaisons métal-carboxylate. Ces deux familles de solides, MOF et POP, présentent des porosités interconnectées et ajustables et peuvent être fonctionnalisées par des réactions de chimie organique et organométallique traditionnelles.

Catalyse organométallique avec des macroligands solides

Pour concevoir des macroligands, les structures poreuses formées par la répétition d'un motif de coordination comme la bipyridine présentent un grand intérêt, dans la mesure où les molécules de bipyridine sont largement utilisées comme ligand chélatant en catalyse homogène. Nous avons donc préparé une série de catalyseurs hétérogènes à base de CMP et de MOF construits autour de la bipyridine et utilisé ces derniers comme macroligands pour des complexes organométalliques. Les polymères poreux nommés BpyMP-1 et BpyMP-2 ont été synthétisés par couplage de type Sonogashira entre un mélange des monomères dihalogénés bipyridine et biphényle combiné à un nœud triéthynylbenzène (BpyMP-1) ou tétrakis(éthynylphényl)méthane (BpyMP-2). Par la suite, ces structures ont été fonctionnalisées au niveau des motifs bipyridine par un complexe Cp^*Rh (Cp^* : pentaméthylcyclopentadiényle) pour obtenir le catalyseur final (figure 2 p. 22) [16]. Les MOF UiO-67(Zr) et MOF-253(Al) ont été préparés par synthèse directe solvothermale utilisant des sels précurseurs des nœuds inorganiques correspondants et un mélange de ligands biphényldicarboxylique et bipyridinedicarboxylique (figure 3 p. 23). Les catalyseurs hétérogènes ainsi obtenus ont montré des activités (TOF : « turnover frequency ») très satisfaisantes pour la photoréduction du dioxyde de carbone en formiate (méthanoate) en présence de $Ru(Bpy)_3^{2+}$ comme photosensibilisateur et de triéthanolamine comme donneur sacrificiel d'électrons sous irradiation de lumière visible

Vers l'industrialisation des MOF



Livraison de 150 kg de MOF fonctionnalisés issus du projet ProDIA.

Le CNRS joue un rôle central dans deux projets collaboratifs d'envergure financés par l'Europe pour la production industrielle de MOF pour l'adsorption et la catalyse.

Tout d'abord le projet ProDIA, qui a reçu un financement du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union

européenne (convention de subvention n° 685727), a permis le développement d'une ligne pilote de production de MOF de 150 kg/jour qui comprend également une ligne d'extrusion-façonnage pour la production de granulés de 1 à 5 mm. Contrairement à la synthèse de MOF de laboratoire habituelle utilisant des solvants organiques toxiques, les procédés de synthèse et de mise en forme utilisent exclusivement de l'eau, ce qui permet leur application dans des dispositifs médicaux et de purification de l'air⁽¹⁾.

Le projet H-CCAT, également financé par le programme Horizon 2020 (convention de subvention n° 720996), vise la production à grande échelle de catalyseurs MOF et leur utilisation dans la synthèse industrielle de produits pharmaceutiques⁽²⁾.

Les efforts de recherche et de développement sur ces deux projets sont coordonnés respectivement pour le CNRS par David Farrusseng et Jérôme Canivet, chercheurs à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON). La mise à l'échelle industrielle de la production de MOF s'effectue en étroite collaboration avec la plateforme lyonnaise d'innovation Axel'One⁽³⁾.

Aujourd'hui, la disponibilité d'une variété de MOF stables à l'échelle pilote laisse entrevoir pour demain des applications de masse telles que le refroidissement des data centers, la purification de l'air et le stockage embarqué du gaz naturel ou de l'hydrogène, ainsi que l'intensification de procédés catalytiques pour la chimie fine.

(1) www.prodia-mof.eu

(2) <http://h-ccat.eu>

(3) <https://axel-one.com>

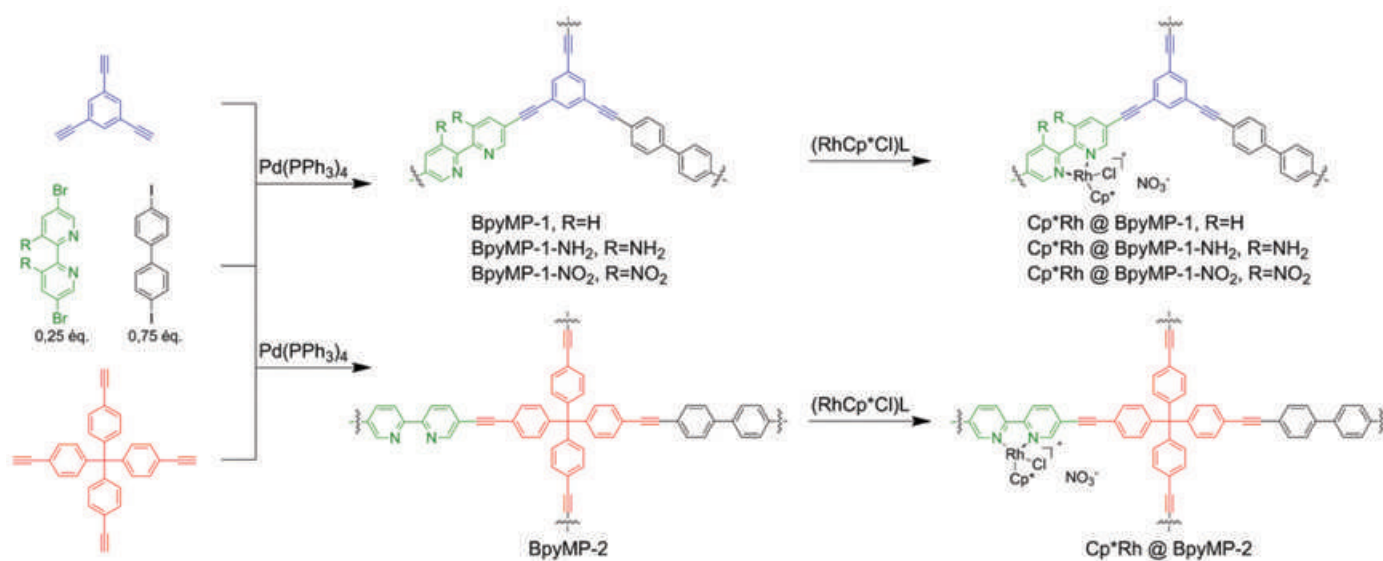


Figure 2 - Synthèse des catalyseurs BpyMP-1 et BpyMP-2 comprenant différents monomères bipyridine fonctionnalisés comme site de coordination du rhodium (adapté de [16]).

(figure 3). Cependant aucune rationalisation de leur activité avec leurs propriétés structurales et texturales (porosité) ne pouvait être établie [17]. En effet, le MOF UiO-67 ayant les plus petits pores a montré une plus grande activité que le MOF-253 et les polymères poreux présentent des activités quatre fois supérieures aux MOF en ayant pourtant des porosités identiques.

Décrire et comprendre pour mieux concevoir à l'échelle moléculaire

Afin d'établir une relation entre la nature des catalyseurs hétérogènes MOF et CMP et leur efficacité catalytique,

nous sommes revenus à la structure moléculaire des macro-ligands et nous avons démontré pour la première fois que des catalyseurs similaires à base de bipyridine tant homogènes qu'hétérogénéisés suivent la même corrélation linéaire entre l'effet électronique du ligand, décrit par la constante de Hammett, et l'activité catalytique (figure 4). En chimie moléculaire, les effets électroniques des substituants sont généralement décrits à l'aide de la constante de Hammett (σ), dont les valeurs sont tabulées et permettent de comparer directement l'influence au niveau moléculaire de différents groupements fonctionnels sur la vitesse de réaction [18]. La théorie montre que les effets électroniques du substituant sont additifs et offrent donc une grande latitude de variations.

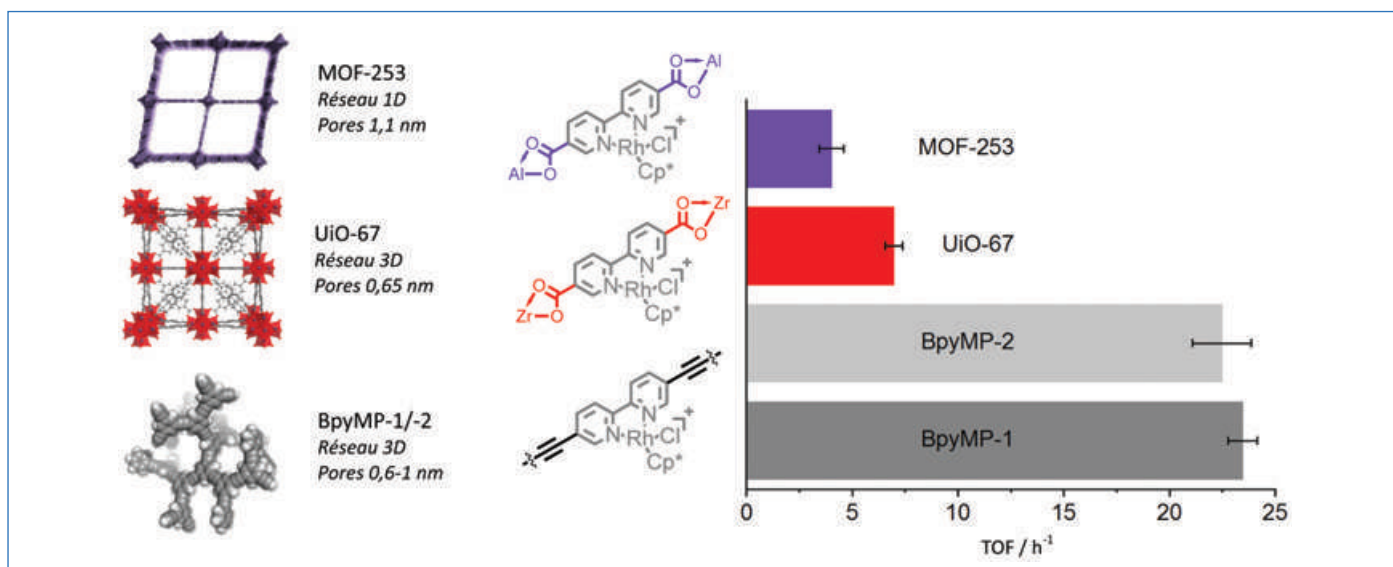


Figure 3 - Photoréduction de CO_2 en formate catalysée par un complexe de rhodium hétérogénéisé *via* un macroligand. La réaction catalysée par environ $0,2 \mu\text{mol}$ de Rh en présence de $\text{Ru}(\text{Bpy})_3^{2+}$ ($2 \mu\text{mol}$) a lieu dans un mélange acétonitrile : triéthanolamine (5:1, v/v) saturé en dioxyde de carbone, à température ambiante, sous irradiation par une lampe au mercure équipée d'un filtre coupe-bande UV 420 nm et d'un filtre IR à base d'eau, coupure à 950 nm avec une distance de travail de 10 cm.

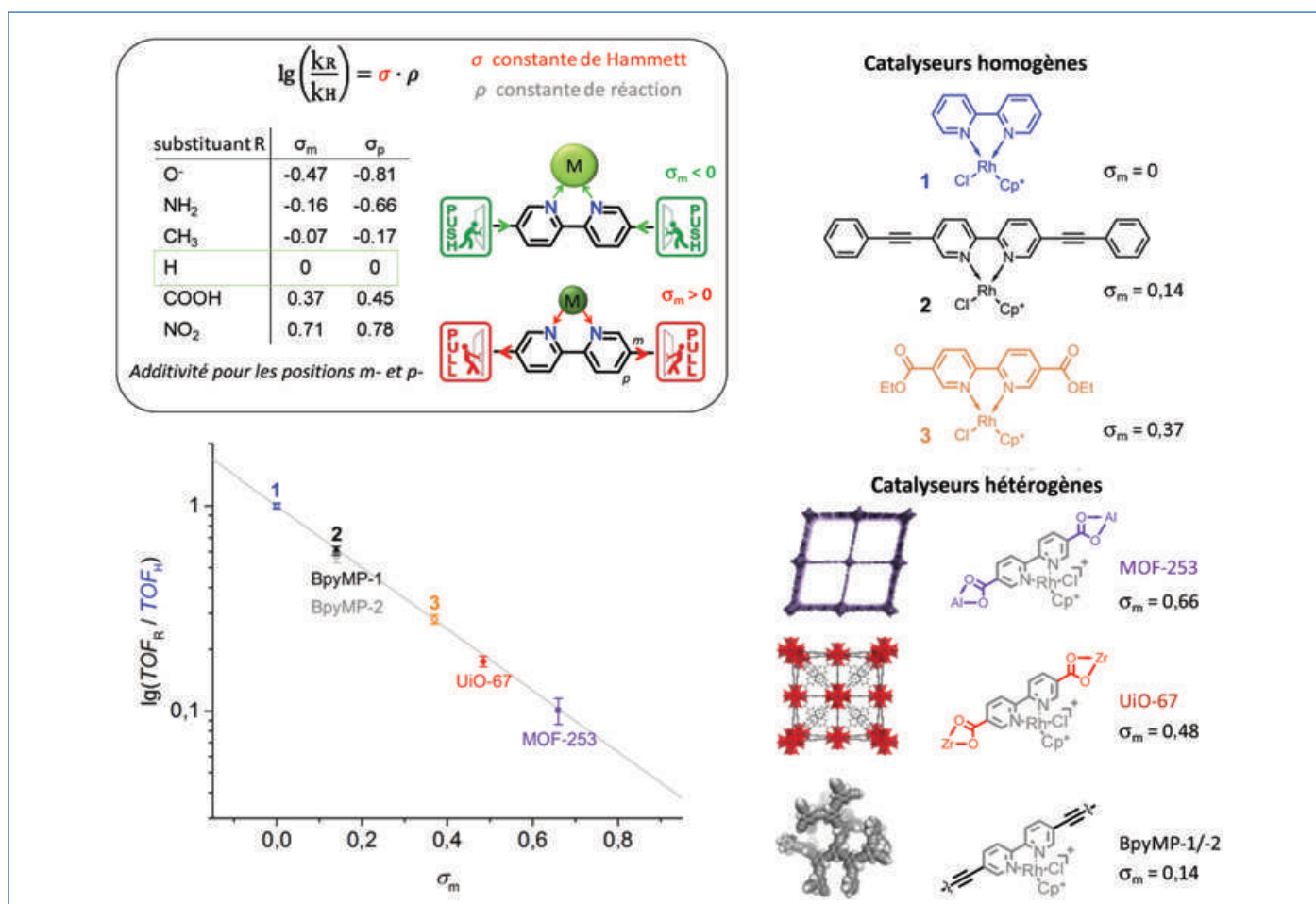


Figure 4 - Corrélation linéaire entre activité catalytique (TOF) des catalyseurs homogènes (1, 2 et 3) et hétérogènes (MOF-253, UiO-67 et BpyMP-1/-2) et les valeurs des constantes de Hammett des (macro)ligands correspondants (σ). Les valeurs σ_m non tabulées des métaux-carboxylates dans UiO-67 ($\text{Zr-O}_2\text{C}$, $\sigma_m = 0,48$) et MOF-253 ($\text{Al-O}_2\text{C}$, $\sigma_m = 0,66$) ont été déterminées grâce à la corrélation linéaire entre le nombre d'onde de la vibration CO et la constante de Hammett correspondante établie pour des complexes $\text{Re}(\text{CO})$ et $\text{Ru}(\text{CO})$ moléculaires et supportés dans les polymères BpyMP (adapté de [16]).

La corrélation entre activité et constante de Hammett met ici en évidence l'impact crucial de l'environnement électronique local entourant le centre catalytique actif par rapport à la structure à plus large échelle du support poreux (porosité, dimensionnalité, conjugaison).

Par ailleurs, la tendance linéaire unique qui relie le TOF et la valeur de σ du ligand, suivie à la fois par les espèces homogènes en solution et hétérogénéisées, démontre l'absence de limitation diffusionnelle dans les macroligands poreux utilisés. La corrélation établie montre que dans ce type de catalyse,

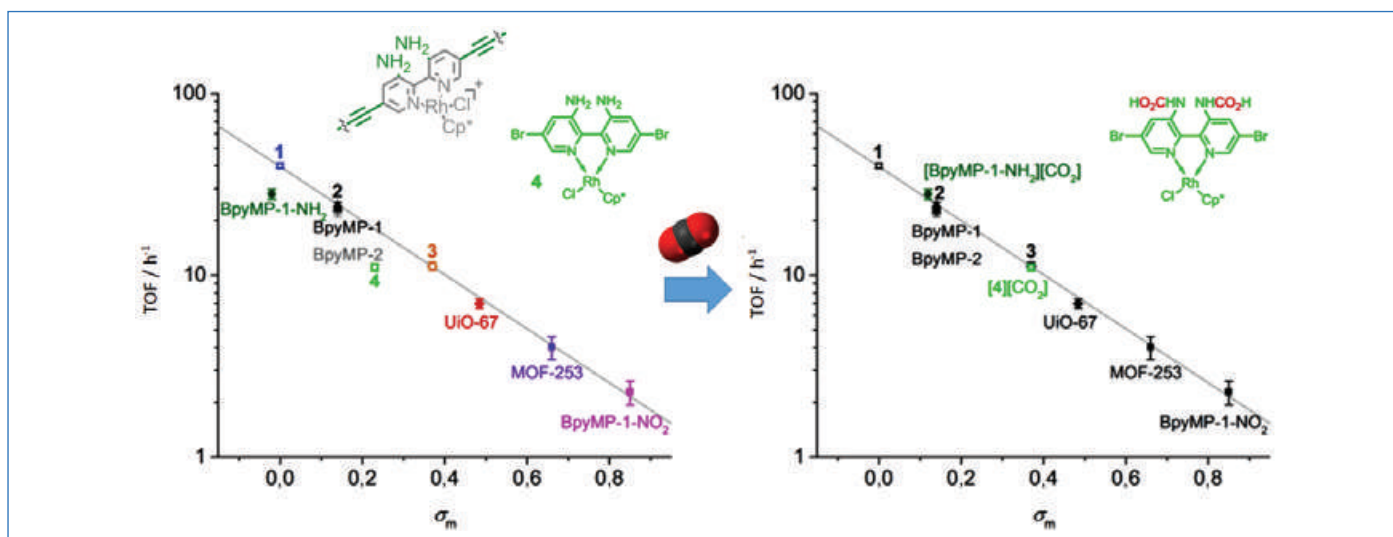


Figure 5 - Corrélation linéaire comme guide pour la conception rationnelle de macroligands et mise en lumière d'une réactivité inattendue (adapté de [19]).

une constante de Hammett faible (voire idéalement négative) donnerait accès à une activité élevée. Dans ce sens, les MOF, qui présentent une constante de Hammett de +0,5 à +0,6 due aux groupements carboxylate, apparaissent être de moins bons candidats que les CMP avec une constante de Hammett de seulement +0,14 liée aux groupements éthyne.

Quand la conception rationnelle se heurte à une réactivité inattendue

En nous basant sur l'additivité des constantes de Hammett, un CMP fonctionnalisé par un groupement électrodonneur amino ($\sigma = -0,16$) a été préparé afin d'obtenir un macroligand (BpyMP-1-NH₂) dont la constante de Hammett globale serait de -0,02. Cependant, la comparaison des activités mesurées en fonction de cette valeur de constante de Hammett a mis en évidence la réaction des groupes amino libres avec le CO₂ dissous (formation de groupements carbamate, -NHC(O)OH) dans le milieu. Cette hypothèse a été corroborée par l'étude d'un catalyseur homogène également fonctionnalisé par des groupes amino (figure 5).

En effet, les activités reportées en prenant en compte la constante de Hammett d'un groupe NH₂ dévient de la droite établie. En revanche, l'utilisation d'une contribution correspondant à un groupement carbamate pour le calcul de la constante de Hammett globale des ligands aminés (complexe 4) et des macroligands solides équivalents (BpyMP-1-NH₂) a permis l'alignement parfait des nouveaux points sur la droite de corrélation. Au-delà d'anticiper l'activité d'un nouveau macroligand conçu en suivant la tendance linéaire établie, l'utilisation de la constante de Hammett corrélée à l'activité catalytique a permis de mettre en évidence une réactivité inattendue des (macro)ligands dans les conditions catalytiques.

Le principe d'utilisation de la constante de Hammett comme guide pour la conception rationnelle de macroligands a été également appliqué à la réaction de réduction de cétones par transfert hydrogénéant [19]. Dans ce cas, le catalyseur conçu à partir du macroligand ayant la plus faible constante de Hammett (BpyMP-1-NH₂) a montré la performance catalytique la plus élevée, comme anticipé par la corrélation entre l'activité et la constante de Hammett calculée pour le macroligand.

Une infinité de structures pour des catalyseurs toujours plus performants

Ainsi, dans deux réactions catalytiques, les solides poreux utilisés pour hétérogénéiser un catalyseur moléculaire ont présenté un effet électronique, influençant l'activité catalytique, identique à celui d'un ligand moléculaire analogue. Les MOF et les POP peuvent donc bien servir de macroligands pour la conception de catalyseurs hétérogènes. L'utilisation de la constante de Hammett comme descripteur de la structure électronique du macroligand solide, corrélée à l'activité catalytique, a permis de donner des indications sur la contribution de la limitation de la diffusion à l'intérieur du réseau poreux, ou encore sur la réactivité inattendue des groupements fonctionnels au niveau du macroligand.

La conception rationnelle à l'échelle moléculaire de catalyseurs hétérogènes efficaces peut désormais atteindre un degré de sophistication proche de celui développé pour des catalyseurs moléculaires tout en bénéficiant des avantages des solides en termes de recyclabilité et de mise en œuvre dans des procédés continus. Pour l'instant, les activités catalytiques et sélectivités obtenues restent au moins égales à celles des équivalents moléculaires, mais nul doute que les développements actuels dans le domaine des MOF et des polymères poreux permettront d'atteindre des performances encore inégalées avec pour seule limite la capacité synthétique à préparer leurs briques élémentaires.

[1] Olivier-Bourbigou H. *et al.*, The pivotal role of catalysis in France: selected examples of recent advances and future prospects, *ChemCatChem*, Special issue: French Conference on Catalysis, **2017**, 9, p. 2029.

[2] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (eds), Wiley-VCH, **2008**.

[3] Bhaduri S., Mukesh D., Chemical industry and homogeneous catalysis, in *Homogeneous Catalysis*, S. Bhaduri, D. Mukesh (eds), John Wiley & Sons, **2014**, p. 1-12.

[4] Yang X.-F. *et al.*, Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, p. 1740.

[5] Hübner S., De Vries J.G., Farina V., Why does industry not use immobilized transition metal complexes as catalysts?, *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, 358, p. 3.

[6] Copéret C. *et al.*, Bridging the gap between industrial and well-defined supported catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, p. 6398.

[7] Pelletier J.D.A., Basset J.-M., Catalysis by design: well-defined single-site heterogeneous catalysts, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, 49, p. 664.

[8] Thomas J.M., Raja R., Exploiting nanospace for asymmetric catalysis: confinement of immobilized, single-site chiral catalysts enhances enantioselectivity, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, p. 708.

[9] Romanenko I. *et al.*, Iridium(I)/N-heterocyclic carbene hybrid materials: surface stabilization of low-valent iridium species for high catalytic hydrogenation performance, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 12937.

[10] Pomogailo A.D., Woźniak D., Synthesis and structure of macromolecular metal complexes, in *Macromolecule-Metal Complexes*, F. Ciardelli, E. Tsuchida, D. Wöhrle (eds), Springer-Verlag, **1996**, p. 11-129.

[11] Férey G., Hybrid porous solids: past, present, future, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, p. 191; Férey G., Les nouveaux solides poreux ou le miracle des trous, *L'Act. Chim.*, **2007**, *304*, p. 1.

[12] Schoedel A., Ji Z., Yaghi O.M., The role of metal-organic frameworks in a carbon-neutral energy cycle, *Nat. Energy*, **2016**, *1*, p. 16034.

[13] Duan J., Jin W., Kitagawa S., Water-resistant porous coordination polymers for gas separation, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *332*, p. 48.

[14] Tan L., Tan B., Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis, and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, p. 3322.

[15] Cooper A.I., Conjugated microporous polymers, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, p. 1291.

[16] Wisser F.M., Berruyer P., Cardenas L., Mohr Y., Quadrelli E., Lesage A., Farrusseng D., Canivet J., Hammett parameter in microporous solids as macroligands for heterogenized photocatalysts, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, p. 1653.

[17] Paille G., Fontecave M., Mellot-Draznieks C., Réduction du CO₂ dans des matériaux à charpentes hybrides : contrôle de l'absorption de lumière et incorporation de catalyseurs moléculaires, *L'Act. Chim.*, **2016**, *408-409*, p. 64.

[18] Hansch C., Leo A., Taft R.W., A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, p. 165.

[19] Wisser F.M., Mohr Y., Quadrelli E.A., Farrusseng D., Canivet J., Microporous polymers as macroligands for Cp*Rh transfer hydrogenation catalysts, *ChemCatChem*, **2018**, *10*, p. 1778.

Jérôme CANIVET*,
Chargé de recherche au CNRS à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON, UMR 5256), Université Claude Bernard Lyon 1.
Il a reçu le prix Jeune chercheur 2018 de la division Catalyse de la Société Chimique de France.
Florian M. WISSER,
Postdoctorant à IRCELYON, récipiendaire d'une bourse Momentum 2018 du CNRS.



J. Canivet

* jerome.canivet@ircelyon.univ-lyon1.fr
Twitter : @MOFs_IRCELYON

CHIMIE ET...

Une collection intelligente à vocation pédagogique
à mettre en toutes les mains !!



Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

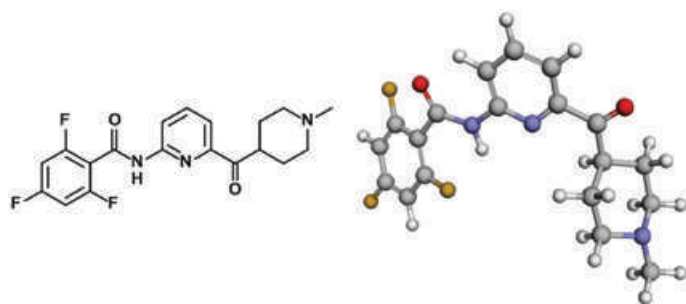
edp sciences

Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

Bilan des approbations FDA de septembre et octobre 2019

Au cours de ces deux mois, six nouvelles petites molécules (dont une en association) et une nouvelle molécule biologique ont été approuvées.

Parmi ces petites molécules, le **lasmiditan*** est un agoniste du récepteur de la sérotonine ; il est sélectif du sous-type 5-HT_{1F} et est utilisé pour le traitement des migraines aiguës. Il aurait moins d'effets secondaires que les triptans – utilisés depuis les années 1990 –, qui se lient au même sous-type de récepteur, mais aussi aux sous-types 5-HT_{1B} et 5-HT_{1D} ; ce manque de sélectivité serait à l'origine de certains des effets secondaires rencontrés avec cette classe de médicaments. Le lasmiditan est la première molécule de la classe des « ditans ».



Structure du lasmiditan (représentation 3D issue du site Drugbank, www.drugbank.ca/structures/small_molecule_drugs/DB11732).

La molécule biologique, le **brolucizumab-dbl**** est quant à elle un fragment d'anticorps dirigé contre la protéine VEGF, un facteur de croissance qui stimule la formation de nouveaux

vaisseaux sanguins. Les résultats des essais cliniques démontrent que cette molécule pourrait être une avancée significative dans le traitement de la DMLA, dégénérescence liée à un vieillissement de la zone centrale de la rétine appelée macula.

« Petites » molécules

Principe actif	Compagnie	Indication
Tenapanor	Ardelyx Inc.	Syndrome de l'intestin irritable
Trifarotene	Galderma R&D Llc	Acné
Afamelanotide	Clinuvel Inc.	Protoporphyrurie érythropoïétique
Fluorodopa F-18	Feinstein	Imagerie médicale (Parkinson...)
Lasmiditan	Eli Lilly and Co	Migraine
Elexacaftor, Tezacaftor, Ivacaftor, Ivacaftor	Vertex Pharms Inc.	Sclérose en plaques

Molécule d'origine biologique

Principe actif	Type de molécule	Compagnie	Indication
Brolucizumab-dbl	Anticorps humanisé simple chaîne	Novartis	Dégénérescence maculaire liée à l'âge (DMLA)

* N° CAS : 439239-90-4 ; nom IUPAC : 2,4,6-trifluoro-N-[6-(1-méthylpiperidine-4-carbonyl)pyridin-2-yl]benzamide.

** N° CAS : 1531589-13-5.

Nouvelles substances actives phytopharmaceutiques

Retraits

Le *Bulletin* du mois d'octobre de l'ANSES fait part du retrait d'AMM de produits à base de chlorprophame, non renouvelé sur la liste européenne, et rappelle le retrait d'AMN des produits à base d'imazaquine, chloridazone et quinoclamine, dont le renouvellement d'inscription sur la liste européenne n'a pas été sollicité.

En outre, sont retirées fin juillet les AMM de six herbicides et un fongicide : cinq des herbicides retirés sont à usage professionnel, à base d'arfenrazone-éthyl, carfenrazone-éthyl associé au MCPB ; un herbicide à usage amateur est à base d'ester de butylglycol du 2,4-D associé au dicamba et au sulfate de fer ; le fongicide à usage professionnel est à base de trifloxystrobine.

Approbations récentes

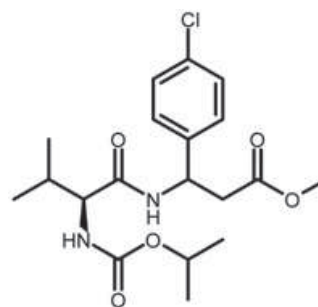
De nouvelles AMM sont accordées, pour des usages professionnels, à : un molluscicide à base de phosphate de fer(III) déshydraté sous forme d'appât pour cultures de plantes aromatiques, médicinales et condimentaires, et plantes à parfums ; un attractif (phéromone) à base de (E,Z)-3,8-tétradécadiène-1-yl acétate et (E,Z,Z)-3,8,11-tétradécatriène-1-yl acétate pour cultures légumières ; un insecticide à base de spinosad en suspension concentrée pour grandes cultures ; trois fongicides, respectivement à base de méfentrifluconazole en concentré émulsionnable pour grandes cultures, à base de valifénalate associé au fluaziname en suspension concentrée pour cultures légumières, et à base de soufre en suspension concentrée pour vignes.

En gamme amateur, utilisables en zones non agricoles, des AMM sont accordées à trois herbicides, dont deux à base d'acide pélargonique en formulations liquides, et le troisième à base de sulfate de fer(II) monohydrate sous forme de granulés.

Neuf produits professionnels subissent des **modifications d'AMM**. Sont concernés cinq fongicides respectivement à base de soufre (2), de pyriméthanil (1) pour extensions d'usage, à base de sédaxane associé au fludioxonil et pour l'un au tébuconazole (3) pour modifications des conditions d'emploi. Sont aussi concernés un insecticide à base d'acétamipride pour retrait d'emploi et un herbicide à base de déméthénamide-P associé au quinmércac pour extension d'usage. Dans cette catégorie se trouvent aussi deux adjuvants, pour renouvellement décennal : l'un est à base de colorant bleu brillant utilisable comme régulateur de croissance, herbicide et fongicide, l'autre est à base d'esters d'acides gras méthyliques pour renouvellement décennal et modification des conditions d'emploi, utilisable comme herbicide.

Nous proposons la formule du **valifénalate*** (précédemment valiphénal). Ce fongicide, issu de la recherche Isagro, racheté par Belchim-Crop Protection en 2013, a été inscrit sur la liste européenne en 2014. C'est un dipeptide, et valinamide-carbamate, qui appartient à la famille des CAA (carboxylic acid amides). Actif contre les oomycètes, il est utilisé (en association) contre le mildiou de la vigne (et des cultures légumières). Il inhibe les cellulose-synthases dans la biosynthèse des parois cellulaires du champignon.

Sur le mode d'action biologique des fongicides, consulter le site de l'INRA**.



* N° CAS : 283159-90-0 ; nom IUPAC : N-(isopropoxycarbonyl)-L-valyl-(3R)-3-(4-chlorophényl)-β-alaninate de méthyle.

** https://colloque.inra.fr/resistances-pesticides/content/download/3885/40229/version/1/file/05-MOA%2BFongi_2017_DDp.pdf

Cette rubrique est coordonnée et alimentée par **Josette FOURNIER**, qui a présidé de 2007 à 2010 le comité d'orientation et de prospective scientifique de l'Observatoire des résidus de pesticides (ORP) (josette.fournier4@orange.fr), et **Jean-Marc PARIS**, ancien directeur de recherche pharmaceutique dans le groupe Rhône-Poulenc et ancien directeur scientifique de la chimie organique et biotechnologies de Rhodia (jeanmarc.paris@free.fr).



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
Inscrivez-vous dès maintenant et bénéficiez de la prise en charge de votre transport (réservé aux établissements de formation d'Ile-de-France)



Définir le caractère liant/antiliant d'une orbitale moléculaire

De l'amphi à la recherche

Résumé Qualifier une orbitale moléculaire (OM) de liante, antiliante ou non liante est un exercice familier à tout enseignant de chimie des premières années d'enseignement supérieur. Ces notions sont faciles à mettre en œuvre et très fécondes en ce qui concerne de nombreuses propriétés telles que les longueurs de liaison, l'état de spin, etc. Malheureusement, elles deviennent nettement plus difficiles à définir au plan quantitatif et même au plan qualitatif lorsque l'on cherche à calculer précisément les OM. Le but de cet article est de faire un tour d'horizon de ces notions telles qu'elles sont utilisées en cours et de les approfondir en les reliant aux forces exercées par les électrons sur les noyaux. Le calcul de ces « forces orbitales » est actuellement utilisé en recherche, notamment pour l'étude de liaisons « exotiques » comme dans le propellane, exemple abordé en conclusion.

Mots-clés **Orbitale moléculaire, liaison chimique, fréquence de vibration, forces orbitales, liant/antiliant.**

Abstract **Characterizing the bonding, antibonding or non-bonding character of a molecular orbital**

The attribution of a bonding, antibonding or non-bonding character to a molecular orbital (MO) is a usual exercise for chemical educators in first year courses. These concepts are easy to use and very fruitful dealing with a number of properties such as bond lengths, spin states, etc. Unfortunately, they become problematic, even at a qualitative level, when the MOs are computed accurately. The aim of this work is to give an overview of these concepts used in education chemistry and, going deeper, to relate them with the forces exerted by electrons on nuclei. The calculation of these "orbital forces" is presently used in the research, in particular for the study of "exotic" bonds such as in propellane, an example given as a conclusion.

Keywords **Molecular orbital, chemical bond, vibration frequency, orbital forces, bonding/antibonding.**

Orbitale liante/antiliante : une notion multiforme

Les notions d'orbitale moléculaire (OM) liante, non liante et antiliante interviennent dès le premier cours de chimie quantique et peuvent de ce fait sembler tout à fait familières. Mais comme toujours en chimie, les concepts les plus familiers sont aussi les plus difficiles à définir. Le plus souvent, ces notions sont fondées sur des critères énergétiques : l'énergie orbitale elle-même, ou l'effet de l'occupation d'une OM sur l'énergie d'une liaison particulière. Ceci se traduit habituellement par la présence ou l'absence de surface nodale coupant la liaison. Ces caractéristiques sont aussi liées à un certain nombre de données expérimentales, comme la longueur de liaison, sa constante de force (donc sa fréquence de vibration) et leurs variations quand une orbitale donnée perd ou reçoit un électron. Mais on peut aussi envisager des critères fondés sur des forces exercées par les électrons sur les noyaux.

Cet article donne un aperçu de tous ces points de vue, en montrant les différences, les convergences et les éventuelles difficultés pratiques. Certains sont bien intégrés dans l'enseignement postbac, d'autres sont le résultat de travaux plus ou moins récents.

Les OM dont il sera question dans la suite sont les orbitales « canoniques », délocalisées et possédant les éléments de symétrie moléculaire, habituellement utilisées dans l'enseignement de chimie quantique. Elles sont fournies par des calculs de type Hartree-Fock. Toutes les molécules étudiées sont supposées être en phase gazeuse.

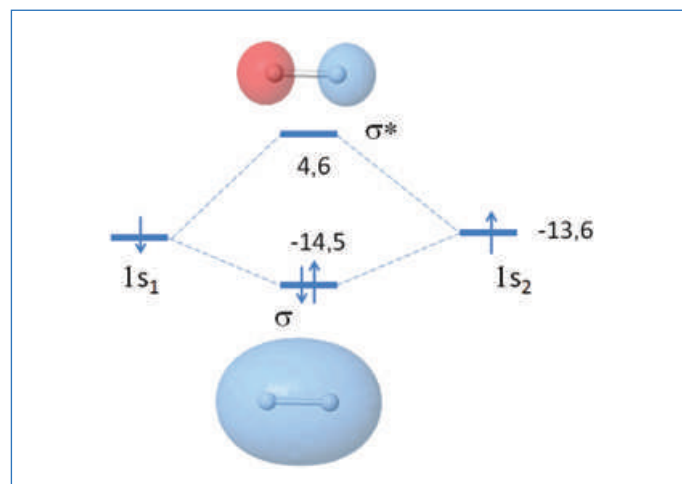


Figure 1 - Diagramme orbitalaire de H₂ (énergies en eV).

Premiers critères : l'énergie de l'orbitale et sa représentation graphique

Avec H₂, tout est simple

Le diagramme orbitalaire bien connu de H₂ est présenté dans la figure 1. Les OM ont pour expressions⁽¹⁾ mathématiques des combinaisons des orbitales atomiques (OA) de valence⁽²⁾ des hydrogènes, soit 1s₁ et 1s₂ :

$$\sigma = 0,7 1s_1 + 0,7 1s_2$$

$$\sigma^* = 0,7 1s_1 - 0,7 1s_2$$

L'orbitale σ est d'énergie inférieure à celles qu'elle combine, ce qui constitue la définition habituelle d'une OM liante. Les

deux électrons sont stabilisés par rapport à leur énergie atomique (-13,6 eV), au total d'environ 2 eV (200 kJ/mol), ce qui rend compte qualitativement de l'origine de la liaison chimique et justifie le terme de « liante ». L'énergie de dissociation de la liaison est cependant beaucoup plus grande (432 kJ/mol). En effet, l'énergie totale n'est pas égale à la somme des énergies électroniques (voir encadré 1), et par ailleurs, une détermination quantitative de l'énergie de liaison demanderait une méthode de calcul plus élaborée. La « forme » de l'OM σ est telle qu'une paire d'électrons décrits par cette orbitale se localisera plutôt entre les noyaux. On retrouve ainsi la notion de Lewis selon laquelle la liaison chimique provient de la mise en commun d'un doublet d'électrons.

Encadré 1

La somme des énergies orbitales n'est pas égale à l'énergie totale

L'énergie ε_i d'une orbitale i est l'énergie d'un électron placé dans cette orbitale : elle se décompose en son énergie cinétique T_i , son énergie d'interaction avec les noyaux V_{Ni} et son énergie V_{ji} d'interaction avec les autres électrons j , soit pour un système à n électrons :

$$\varepsilon_i = T_i + V_{Ni} + \sum_{j \neq i}^n V_{ji}$$

La somme des énergies orbitales sur les n électrons des orbitales occupées est alors :

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = \sum_{i=1}^n T_i + \sum_{i=1}^n V_{Ni} + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n V_{ji}$$

Les deux premiers termes représentent bien l'énergie cinétique totale et l'énergie totale d'interaction avec les noyaux. Mais le troisième est le double de l'énergie d'interaction électronique. En effet, ce terme contient deux fois chaque interaction électron-électron sous les formes V_{ij} et V_{ji} . L'énergie totale E contient en outre l'énergie d'interaction des noyaux V_{NN} , soit :

$$E = \sum_{i=1}^n T_i + \sum_{i=1}^n V_{Ni} + \sum_{i=1}^n \sum_{j > i}^n V_{ji} + V_{NN}$$

(la condition $j > i$ évite ici de compter deux fois l'interaction électron-électron). Soit, en appelant V_{ee} l'interaction électronique :

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = E + V_{ee} - V_{NN}$$

Cependant, dans les méthodes de Hückel simple (HMO) ou généralisée (EHMO), on calcule les énergies orbitales sans considérer explicitement les interactions électroniques (elles sont plus ou moins compensées par un paramétrage empirique du terme $T + V$). On obtient donc l'énergie électronique totale E_{el} (d'où est exclue l'interaction des noyaux V_{NN}) en faisant la somme des énergies orbitales :

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = E_{el}$$

On peut interpréter également le fait que l'ion H_2^+ qui a perdu un électron liant a une énergie de dissociation plus faible (255 kJ/mol) que H_2 .

Au contraire, l'OM σ^* est d'énergie très supérieure aux niveaux atomiques et sera dite antiliante, ce qui permet de comprendre que l'état excité $\sigma^1 \sigma^{*1}$ se dissocie spontanément. L'orbitale antiliante présente un plan de densité nulle $\sigma^* = 0$ (plan nodal) passant entre les noyaux, ce qui signale généralement un caractère antiliant. La présence/absence d'un point de densité nulle entre les noyaux est considérée comme un critère du caractère antiliant/liant, donné le plus souvent sans justification rigoureuse (voir § Critères fondés sur la force).

Les énergies orbitales occupées sont approximativement égales à l'opposé des énergies d'ionisation. Celle de H_2 est 15,4 eV. L'énergie des OM vacantes dépend de la base d'OA utilisée pour le calcul, mais est généralement proche de l'opposé de l'affinité électronique « verticale » (sans changement de géométrie), ici de -3,6 eV.

Si les deux OA impliquées n'ont pas la même énergie, comme dans HeH^+ , l'orbitale liante est plus basse que le plus bas niveau atomique et l'orbitale antiliante est plus haute que le plus haut niveau atomique.

L'exemple de H_2 fournit ainsi les premiers critères des notions d'OM liante et antiliante :

- Critère énergétique : une orbitale est liante si son énergie est inférieure à l'énergie des OA dont elle est une combinaison, antiliante si elle est supérieure.
- Critère visuel : une orbitale est liante si elle est localisée, au moins en partie, entre les noyaux et si elle ne présente pas d'élément nodal coupant le segment internucléaire.

Avec O_2 , c'est encore assez simple, quoique...

Avec les diatomiques de couche de valence $ns np$, il y a un recouvrement non nul entre les OA p_z et s de chaque atome (z étant l'axe internucléaire), de sorte que quatre OM (OM σ) contiennent les deux OA np_z et les deux OA ns .

Le diagramme orbitalaire de la molécule O_2 est donné figure 2. Les OM sont caractérisées par leur symétrie (σ/π) avec l'indice g/u qui signifie symétrique/antisymétrique par rapport au centre de symétrie. Les OM de même symétrie sont numérotées par ordre d'énergie croissante⁽³⁾. À cause d'un important écart 2s-2p de 16 eV, le mélange entre 2s et 2p est relativement faible. Tout se passe, au plan qualitatif, comme si on avait deux systèmes orbitales indépendants, l'un basé sur

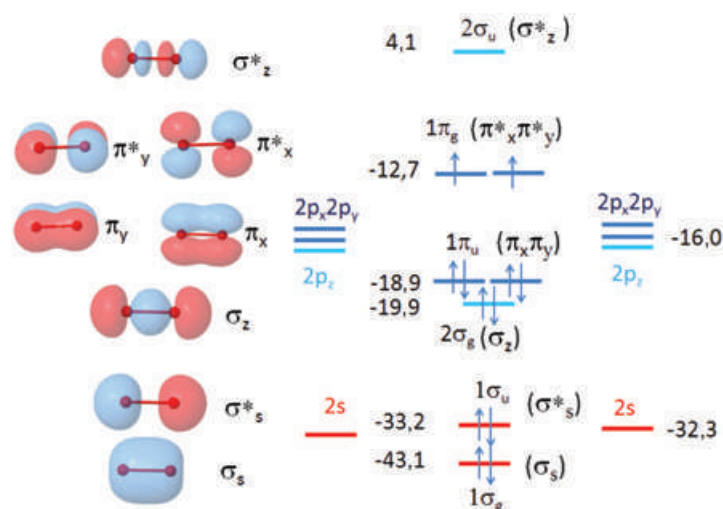


Figure 2 - Diagramme orbitalaire de O_2 (énergies en eV).

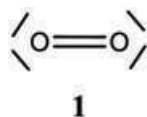
les OA 2s et l'autre sur les OA 2p. On peut donc utiliser une nomenclature des OM indiquant leur origine, avec des indices s, x, y ou z selon l'OA impliquée, indiquée entre parenthèses dans la figure 2. Avec la même définition que précédemment, l'OM σ_s est liante par rapport à 2s, les OM σ_z , π_x et π_y sont liantes par rapport à 2p. On trouve que σ_z est plus liante que π_x - π_y parce que le recouvrement axial des OA 2p_z est supérieur au recouvrement latéral des OA 2p_{x,y}. La présence d'un plan nodal coupant la liaison est ici encore le signe d'un caractère antiliant.

Si on considère que le peuplement de l'OM antiliante $1\sigma_u$ annihile celui de l'OM liante $1\sigma_g$, la liaison σ de la molécule est assurée formellement par la présence de deux électrons dans $2\sigma_g$. Par ailleurs, deux électrons placés dans les OM antiliantes $1\pi_g$ annihilent l'effet liant de deux électrons placés dans les OM $1\pi_u$. On calcule ainsi un « ordre de liaison » formel Nf en fonction du nombre n d'électrons dans des OM liantes et du nombre n^* d'électrons dans des OM antiliantes selon :

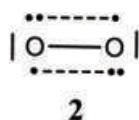
$$Nf = 1/2(n - n^*)$$

Il peut être intéressant d'envisager les points communs et les divergences des descriptions orbitales et des représentations de Lewis.

La structure de Lewis (1) fait apparaître une double liaison O-O et quatre paires libres. Elle ne rend pas compte du spin total de la molécule puisque, tous les électrons étant appariés, on devrait avoir un spin total nul, alors que le dioxygène est paramagnétique.



À partir de la configuration électronique donnée en figure 2, une liaison O-O est décrite par la double occupation de l'OM $2\sigma_g$. Les quatre électrons de l'ensemble $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$ représentent globalement deux paires libres. C'est l'ensemble $1\pi_u^4 1\pi_g^2$ qui est plus délicat à interpréter en termes de structure de Lewis. On peut le considérer comme deux liaisons π « à trois électrons » (l'une selon x et l'autre selon y) où, formellement, l'indice de liaison est égal à 1/2. Si l'on prend en compte ces deux liaisons à trois électrons ($1\pi_{ux}^2 1\pi_{gx}^1$ et $1\pi_{uy}^2 1\pi_{gy}^1$), on a bien un indice de liaison global égal à 1 et deux électrons non appariés. On peut ainsi décrire la liaison du dioxygène triplet comme une liaison σ « classique » et deux demi-liaisons π , chaque demi-liaison résultant d'une interaction à deux centres et trois électrons (2c-3e) (2) comme le suggère Linus Pauling [1]. L'ordre de liaison formel est toujours égal à 2 ($1\sigma + 2 \times 1/2 \pi$).



Le diagramme d'OM donné en figure 2 permet d'interpréter le paramagnétisme de O₂ ainsi que quelques propriétés expérimentales (voir § Données expérimentales accessibles). Un point est cependant peu satisfaisant dans ce diagramme : si l'on se limite aux OM formées à partir des OA 2s, on trouve que l'antiliante $1\sigma_u$ n'est que très faiblement déstabilisée par rapport aux niveaux des OA (0,9 eV) et que l'OM liante est fortement stabilisée (10,8 eV) alors qu'on attend, comme dans H₂, une stabilisation de l'OM liante inférieure à la déstabilisation de l'OM antiliante. En réalité, les systèmes 2s et 2p ne sont pas

indépendants : on trouve par exemple dans $1\sigma_g$ un coefficient de 2p_z égal à 0,29, celui de 2s étant égal à 0,65. Il y a donc une interaction entre les OM liantes formées à partir des OA 2s et 2p_z qui stabilise les OM $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ et déstabilise les OM $2\sigma_g$ et $2\sigma_u$.

N₂ et CO, ça se complique...

Avec N₂ (figure 3), l'écart 2s-2p n'est plus que de 10,3 eV et l'interaction 2s-2p devient plus importante. Bien que les deux OM $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ aient un caractère s dominant et que les OM $2\sigma_g$ et $2\sigma_u$ aient un caractère 2p_z dominant, il est préférable d'adopter ici la nomenclature de la théorie des groupes qui ne préjuge pas de ce caractère.

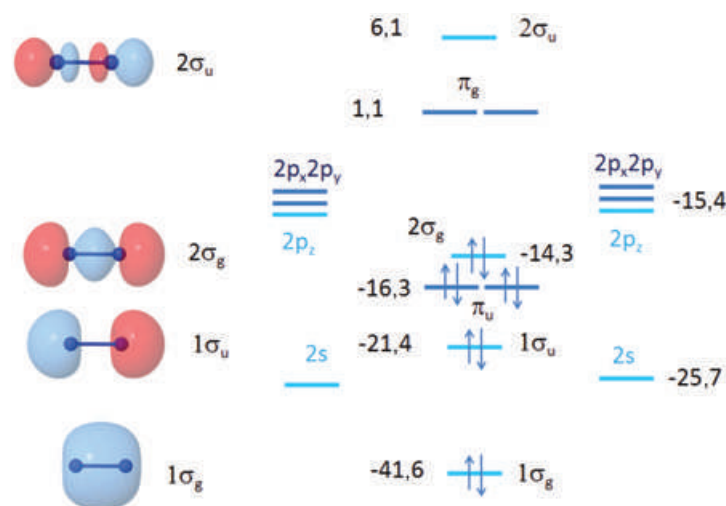


Figure 3 - Diagramme orbitalaire de N₂ (énergies en eV).

Par rapport à O₂, l'interaction s-p se traduit par une augmentation de l'écart $1\sigma_g$ - $2\sigma_g$ qui fait passer cette dernière au-dessus des π_u . L'ordre énergétique des OM est le même pour B₂ et C₂, tandis que F₂ est de ce point de vue semblable à O₂. Pour déterminer la nature liante/antiliante des OM, il faudrait comparer leur énergie non pas à celles d'OA pures, mais à des combinaisons contenant les mêmes proportions de s et p. Or cette proportion varie pour chaque OM. On fait parfois l'approximation consistant à adopter des « hybrides » atomiques contenant 50 % de s et 50 % de p, dont l'énergie est la moyenne de celles de s et p. Avec cette valeur moyenne (20,6 eV), on attribuerait à $1\sigma_u$ un caractère légèrement liant malgré la présence d'un plan nodal et à $2\sigma_g$ un caractère antiliant malgré l'absence d'un tel plan. Dans l'enseignement, on privilégie généralement l'aspect visuel. Dans ce cas, la liaison σ est assurée par $2\sigma_g$, le caractère liant de $1\sigma_g$ étant annihilé par le caractère antiliant de $1\sigma_u$. La formule de Lewis fait apparaître deux paires libres, que l'on convient généralement d'associer à $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$, ainsi qu'une triple liaison NN ($2\sigma_g^2 \pi_u^4$).

Avec CO (figure 4), la molécule ne comporte plus de centre de symétrie et les OM sont désignées selon la théorie des groupes par σ et π seulement. Dans ce cas, non seulement il y a un fort mélange sp, mais comme les niveaux atomiques de C et O sont différents, une même OM comporte des proportions s/p différentes pour les OA de chaque atome. Par ailleurs, il n'y a pas de surface nodale coupant le segment internucléaire et les trois OM σ occupées ont donc un aspect d'orbitales liantes. Là aussi, la formule de Lewis fait apparaître deux paires libres qu'on peut attribuer à 1σ et 2σ . À moins que ce soit 2σ et 3σ ? Nous verrons plus tard...

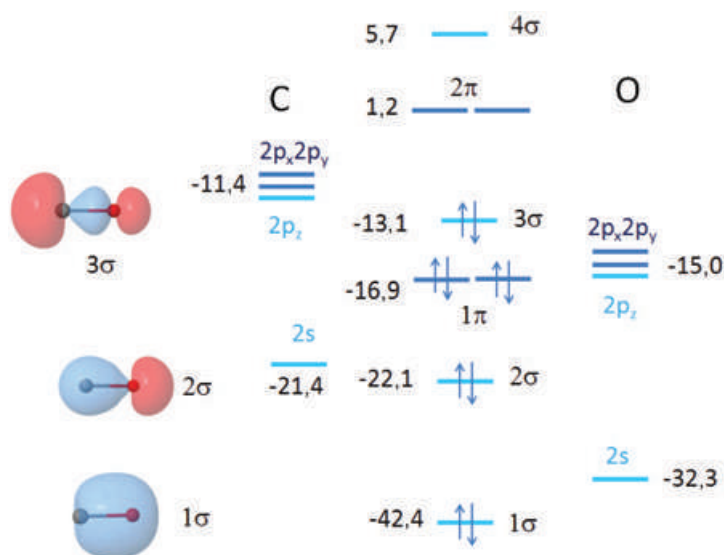


Figure 4 - Diagramme orbitalaire de CO (énergies en eV).

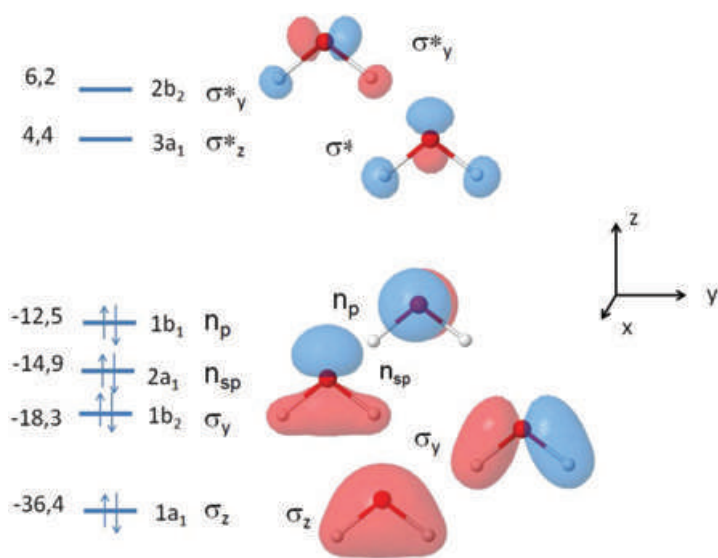


Figure 5 - Diagramme orbitalaire de H₂O (énergies en eV).

H₂O : orbitales non liantes et « paires libres »

Les OM de la molécule d'eau sont présentées *figure 5*. Elles sont désignées suivant la convention de la théorie des groupes où a/b signifie symétrique/antisymétrique par rapport à l'axe z et 1/2 symétrique/antisymétrique par rapport au plan xz. Elles sont des combinaisons des OA 2s et 2p de l'oxygène et 1s₁ et 1s₂ des hydrogènes, dont les énergies sont - 32,3 eV, - 16,0 eV et - 13,6 eV respectivement.

L'OM 1a₁ a pour expression :

$$1a_1 = 0,90(2s) + 0,15(2p_z) + 0,29(1s_1 + 1s_2)$$

Elle se situe à une énergie inférieure à l'OM 1s de H (- 13,6 eV) et 2s de O (- 32,3 eV) et ne présente pas de surface nodale ; elle est donc énergétiquement et visuellement liante.

L'OM 1b₂, ne comportant pas de mélange avec 2s, a pour expression :

$$1b_2 = 0,77(2p_y) + 0,45(1s_1 - 1s_2)$$

Elle est fortement localisée entre les noyaux O et H ; elle possède un plan nodal, mais qui ne coupe pas les liaisons, et elle est donc liante. Ces deux OM représentent assez bien les deux liaisons O-H de la formule de Lewis.

Les OM 2a₁ et 1b₁ sont généralement assimilées aux « paires libres » des formules de Lewis. Or le caractère de l'OM 2a₁ est ambigu. Ayant pour expression :

$$2a_1 = - 0,36(2s) + 0,80(2p_z) + 0,34(1s_1 + 1s_2),$$

elle se situe à une énergie inférieure à 1s de H et supérieure à 2p de O. Mais elle semble visuellement légèrement liante. Quant à 1b₁, c'est une OA 2p_x « pure » puisque par symétrie, elle ne peut interagir avec les hydrogènes ni se combiner avec 2s. Elle ne présente pas de densité entre les noyaux, ce qui caractérise une OM non liante. Mais son énergie diffère de celle de l'atome, car elle comprend des interactions avec les autres électrons et avec les noyaux.

Avec les molécules plus complexes apparaîtra la possibilité qu'une OM soit, par exemple, globalement liante (d'énergie inférieure aux OA qu'elle contient), mais localement liante ou antiliante vis-à-vis d'une liaison particulière (voir l'exemple du butadiène dans § Énergie de liaison et séparation σ-π).

Le problème de l'énergie de référence des orbitales atomiques

En réalité, le « critère énergétique » est fortement pollué par la question des énergies des orbitales atomiques utilisées comme référence.

Si on prend pour référence l'énergie des OA des atomes isolés, elles doivent être calculées avec la même méthode que les OM. Or dans un calcul AM1 (et tout calcul Hartree-Fock) de l'atome d'oxygène (2s² 2p⁴), un artefact lève arbitrairement la dégénérescence des niveaux 2p dont l'un est doublement occupé et les deux autres simplement occupés, d'où des énergies électroniques différentes (les termes V_{ji} de l'encadré 1). Ensuite, on peut se demander si l'OA de l'atome isolé est une bonne référence. On pourrait lui préférer l'énergie d'un électron occupant une fonction d'onde atomique *en présence des autres particules* : la variation d'énergie lorsque cet électron est inclus dans une OM est alors due uniquement à la formation de cette OM par combinaison des fonctions atomiques. L'OA 2p_x possède alors la même énergie que l'OM 1b₁ puisque ce sont deux fonctions identiques. C'est ce qui est réalisé dans les méthodes de Hückel (cf. encadré 1), sauf que les énergies des OA ne sont pas calculées explicitement pour chaque système : on les prend sous la forme d'un paramètre empirique valable pour tous les systèmes. Comme la méthode ne présente pas de terme d'interactions électroniques, les difficultés précédentes sont levées : les trois AO 2p de l'atome d'oxygène ont la même énergie, et l'OM 1b₁ a la même énergie que l'OA 2p_x et cette OM est donc, du point de vue énergétique, rigoureusement non liante. Ces avantages ont pour prix une description simplificatrice des systèmes moléculaires qui consiste, entre autres, à classer comme « non liantes » des OM ayant en réalité des propriétés liantes ou antiliantes notables. Ce sont ces paramètres empiriques que nous avons utilisés dans tous les diagrammes orbitaires précédents.

Données expérimentalement accessibles

Énergie de dissociation et longueur de liaison

Pour les molécules diatomiques, les énergies de dissociation et les longueurs de liaison expérimentales R_e (distance internucléaire d'équilibre) disponibles permettent de préciser certains caractères orbitaires. Ces deux paramètres sont liés : la présence d'un électron liant augmente l'énergie de dissociation et raccourcit la liaison (il exerce une force tendant à rapprocher les noyaux, voir plus loin) et inversement.

La molécule de dioxygène présente une énergie de dissociation de 497 kJ/mol avec $R_e = 121$ pm. Comme dans le cas de H₂, il est assez aisé de prédire l'évolution de la distance O-O lorsqu'on lui ajoute ou lui ôte des électrons. Si l'on arrache un

Tableau I - R_e et ΔR_e (pm) dans l'état fondamental et divers états de O_2^+ . OM(ion.) est l'OM ayant perdu un électron. Source : NIST [2].

O ₂			N ₂			CO		
OM(ion.)	R_e	ΔR_e	OM(ion.)	R_e	ΔR_e	OM(ion.)	R_e	ΔR_e
aucune	120,7	0	aucune	109,8	0	aucune	112,8	0
1 π_g	111,6	- 9,1	2 σ_g	111,6	+ 1,8	3 σ	111,5	- 1,3
1 π_u	138,1	+ 17,4	1 π_u	117,5	+ 7,7	1 π	124,4	+ 11,6
2 σ_g	128,0	+ 7,3				2 σ	116,9	+ 4,1

ou deux électrons des OM 1 π_g de O₂, on dépeuple des OM antiliantes, ce qui renforce la liaison. La distance se raccourcit de O₂ à O₂⁺ (de 121 à 112 pm, avec une énergie de dissociation de 770 kJ/mol), puis à 107 pm dans O₂²⁺, alors qu'elle s'allonge lorsqu'on ajoute des électrons dans ces mêmes OM (126 et 149 pm dans O₂⁻ et O₂²⁻, respectivement). En outre, certains états excités de O₂⁺ correspondant à une ionisation à partir d'OM plus profondes ont été caractérisés expérimentalement. Les variations correspondantes des longueurs de liaison, en signe et en valeur relative, permettent de préciser la nature et l'importance du caractère liant/antiliant de ces OM (tableau I). On confirme ainsi que 1 π_u est liante, mais que 2 σ_g n'est que faiblement liante.

L'OM 2 σ_g de N₂ apparaît faiblement liante car la liaison ne s'allonge que de 1,8 pm quand elle perd un électron. En revanche, l'OM 3 σ de CO apparaît faiblement antiliante (malgré l'absence de plan nodal), contrairement à 2 σ , un peu plus fortement liante.

Cependant, les données expérimentales précédentes ne sont pas toujours disponibles et peuvent être difficiles à calculer, sauf pour l'état fondamental du cation, c'est-à-dire, en général, résultant de la perte d'un électron de l'OM occupée de plus haute énergie.

Fréquence de vibration

Les fréquences de vibration des ions peuvent fournir le même renseignement. Par exemple, O₂ présente une vibration de nombre d'onde 1 580 cm⁻¹ contre 1 950 cm⁻¹ pour O₂⁺. Pour N₂, elle est de 2 359 cm⁻¹, et de 2 207 cm⁻¹ pour N₂⁺. Ces variations sont dues à la variation de la constante k de la force de rappel (ou simplement « constante de force », définie par l'expression de la force f s'exerçant sur les noyaux pour une élévation ΔR à partir de la position d'équilibre R_e :

$$f = -k \Delta R$$

Le départ d'un électron liant diminue la constante de force et inversement.

Un outil d'analyse : la spectroscopie photoélectronique

Il est possible de caractériser plus précisément la nature de ces orbitales à l'aide de l'étude de la structure fine du spectre de photoélectrons.

La spectroscopie de photoélectrons utile dans le domaine des énergies orbitales de valence consiste à irradier la molécule dans l'UV lointain (souvent 58,4 nm, soit 21,3 eV). L'énergie $h\nu$ absorbée sert à extraire de la molécule un électron d'énergie d'ionisation E_i et son excédent est converti en énergie cinétique T de cet électron :

$$h\nu = E_i + T$$

On mesure le flux d'électrons d'énergie cinétique T et on observe un pic quand la relation précédente est satisfaite. Les énergies d'ionisation sont approximativement égales aux

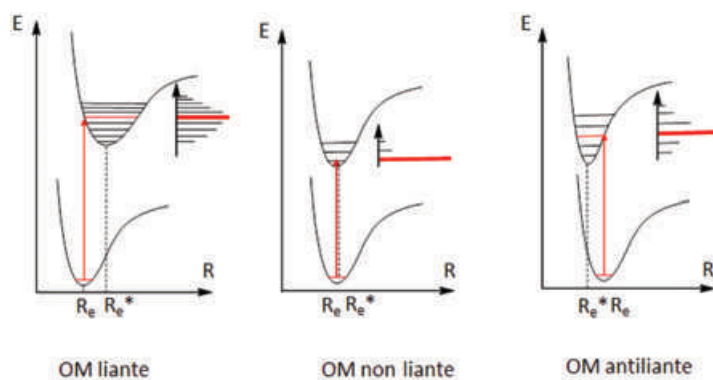


Figure 6 - Photoionisation d'une molécule diatomique AB en fonction de la nature de l'OM concernée. En rouge, transition la plus probable et composante correspondante du spectre.

énergies orbitales. De plus, la forme des pics renseigne sur les caractéristiques de l'OM impliquée, selon les divers cas décrits dans la figure 6, pour l'exemple d'une molécule diatomique AB.

L'état initial de AB est l'état électronique fondamental, de distance d'équilibre R_e et de constante de force k . L'énergie vibrationnelle E_v a pour expression générale :

$$E_v = h\nu_0 (v + 1/2),$$

avec $\nu_0 = 1/2\pi \sqrt{k/\mu}$ (où μ est la masse réduite). À la température ambiante, l'état vibrationnel est l'état fondamental ($v = 0$) pour la plupart des molécules. La valeur la plus probable de R est alors R_e . Arracher un électron porte la molécule dans un état excité ionisé AB⁺. Si l'ion est stable, il possède des niveaux vibrationnels discrets, comme la molécule AB dont il est issu. La structure fine du spectre correspond à des transitions entre le niveau vibrationnel $v = 0$ de AB et les niveaux vibrationnels $v^* = 0, 1, 2$, etc. de AB⁺. Trois cas peuvent alors se présenter (figure 6) :

- L'orbitale ionisée est liante : l'état ionisé est moins fortement lié, sa distance internucléaire d'équilibre est $R_e^* > R_e$; sa constante de force k^* est inférieure à k et ses niveaux vibrationnels sont plus rapprochés qu'à l'état fondamental. La transition verticale, la plus probable, indiquée en rouge, donne la raie la plus intense, d'autres transitions étant présentes, d'intensité de plus en plus faible de part et d'autre.
- L'OM ionisée est non liante : on a pratiquement $R_e = R_e^*$; la composante $v = 0 \rightarrow v^* = 0$ est très intense, les autres étant beaucoup plus faibles, voire non observées.
- L'OM ionisée est antiliante : l'état ionisé est plus fortement lié, sa distance internucléaire d'équilibre est $R_e^* < R_e$; sa constante de force k^* est supérieure à k et ses niveaux vibrationnels sont moins rapprochés qu'à l'état fondamental. La transition la plus probable, indiquée en rouge, donne la raie la plus intense, d'autres étant présentes, d'intensité de plus en plus faible de part et d'autre.

En résumé, une bande présentant une composante très intense révèle une OM non liante ou quasi non liante. Des bandes comportant de nombreuses composantes révèlent des OM liantes ou antiliantes, les composantes étant plus rapprochées dans le premier cas. Une mesure précise pourra montrer que l'écart de ces composantes est inférieur ou supérieur à celui de l'état fondamental (neutre).

Exemples

Le spectre de photoélectrons de HCl est donné dans la figure 7. L'arrachement d'un électron des OM 1π conduit à une structure fine possédant essentiellement une raie (dédoublée par couplage spin-orbite), ce qui caractérise une OM non liante. À l'inverse, l'ionisation de l'OM 2σ donne plusieurs raies, ce qui indique clairement la présence d'un caractère nettement liant, bien que cette OM corresponde à un doublet non liant dans la représentation de Lewis.

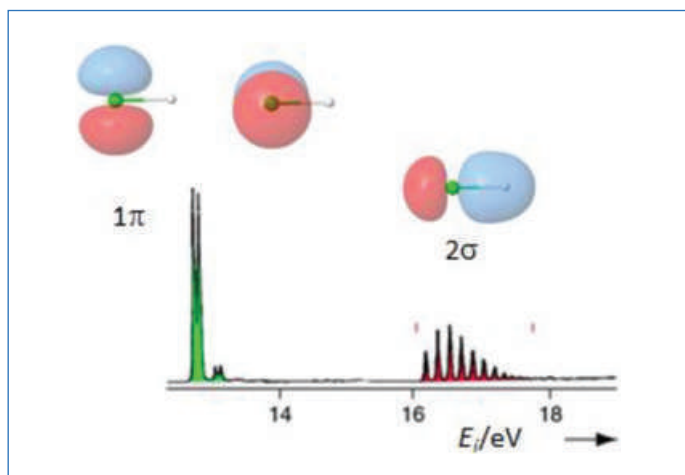


Figure 7 - Spectre de photoélectrons de HCl.

Le spectre de photoélectrons de H_2O est donné sur la figure 8. Les trois massifs observés correspondent à l'arrachement d'un électron respectivement des OM $1b_2$, $2a_1$ et $1b_1$. La structure du massif $1b_2$ indique la présence d'une OM liante ; celle du massif $1b_1$, d'une OM non liante. L'examen de $2a_1$ indique que cette orbitale est nettement liante.

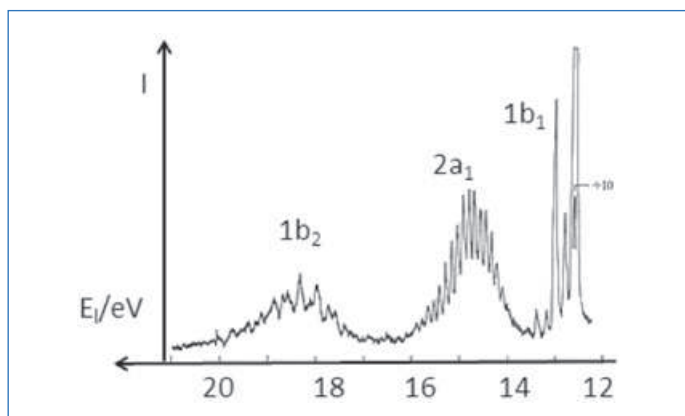


Figure 8 - Spectre de photoélectrons de H_2O .

Un dernier exemple concerne le spectre de O_2 présenté figure 9. Les bandes $1\pi_g$ et $1\pi_u$ montrent des écarts des composantes de la structure fine, plus grands pour l'OM antiliante ($1\pi_g$) que pour l'OM liante ($1\pi_u$) : on retrouve ici que les OM $1\pi_g$ sont antiliantes alors que les OM $1\pi_u$ sont liantes.

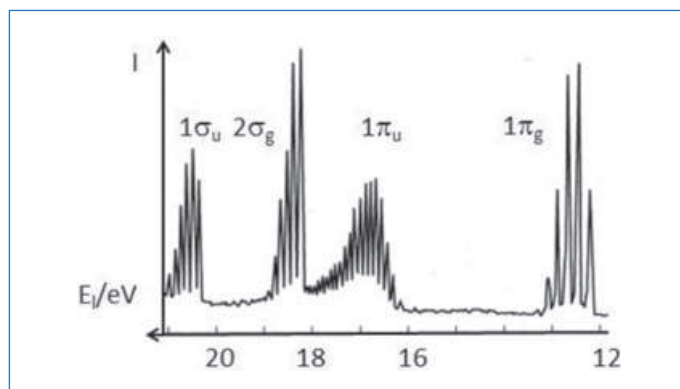


Figure 9 - Spectre de photoélectrons de O_2 .

Les OM $2\sigma_g$ et $1\sigma_u$ apparaissent moins liantes que $1\pi_u$ ou moins antiliantes que $1\pi_g$: un spectre à plus haute résolution pourrait permettre d'être plus précis, en comparant les fréquences de vibration des états excités à celle de l'état fondamental.

• Une orbitale est liante selon une liaison si la présence d'un électron dans cette OM augmente l'énergie de liaison, ce qui s'accompagne la plupart du temps d'un raccourcissement de la liaison. La constante de force, et par conséquent la fréquence de la vibration de valence, augmentent également.

Critères fondés sur la force

La liaison chimique peut être définie comme la force qui maintient des noyaux dans une position d'équilibre en compensant exactement leurs forces de répulsion mutuelles [2]. On peut associer une force à chaque orbitale et deux types de « forces orbitales » ont été utilisés pour déterminer le caractère liant/antiliant des OM⁽⁴⁾.

Forces orbitales « statiques »

Un premier type de force orbitale est fondé sur le « théorème d'Hellmann-Feynman électrostatique » (voir encadré 2) selon lequel la force exercée par les électrons sur les noyaux peut se calculer de la même manière qu'en électrostatique classique.

La « fonction de force » $f(x,y,z)$ indique l'importance et le caractère, liant ($f > 0$, force attractrice) ou antiliant ($f < 0$, force répulsive), de la force exercée par la présence de densité électronique en un point donné x,y,z de l'espace. On détermine ainsi (figure 10) une « région liante » et une « région antiliante », séparées par une surface non liante ($f = 0$). Dans la région liante, la densité électronique attire vers elle les deux noyaux. Dans la région antiliante, elle attire plus fortement le noyau le plus proche que le noyau le plus éloigné, d'où un effet dissociatif sur la liaison.

La figure 10 montre la section de ces surfaces d'isovaleur de f (diagramme de Berlin [4]) dans le cas de $Z_A = Z_B = 1$ à la distance d'équilibre (l'unité de longueur est R_e). Comme attendu, la région internucléaire est liante, mais le centre de la liaison n'est pas la région la plus liante.

La densité totale se décompose en la somme des densités orbitales et on peut calculer pour chaque orbitale la force exercée sur chaque noyau par ses électrons [5]. Leur somme sur toutes les orbitales occupées est exactement opposée à la répulsion des noyaux, dans la géométrie d'équilibre. Ces forces orbitales peuvent être qualifiées de « statiques » pour

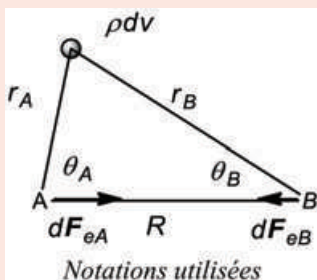
Encadré 2

Le théorème d'Hellmann-Feynmann électrostatique

Ce théorème démontre que si on connaît la densité électronique exacte, ou approchée sous certaines conditions, on peut calculer les forces exercées sur les noyaux avec les lois de l'électrostatique classique*.

Ainsi, elle est la somme des forces exercées par l'autre noyau F_{NA} et par l'ensemble des électrons F_{eA} . Dans ces conditions, pour deux noyaux A (Z_A) et B (Z_B), on a simplement :

$$F_{NA} = F_{NB} = \frac{Z_A Z_B}{R^2}$$



Pour F_e , par raison de symétrie, on ne retient que la composante selon l'axe nucléaire. Avec les notations ci-dessus, la force dF_{eA} exercée par la charge électronique élémentaire ρdv sur le noyau A est (en convenant de compter négativement les forces attractives) :

$$dF_{eA} = - \left[\frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A \right] \rho dv$$

De même, la force dF_{eB} exercée sur le noyau B est :

$$dF_{eB} = - \left[\frac{Z_B}{r_B^2} \cos \theta_B \right] \rho dv$$

Les forces totales F_{eA} et F_{eB} sont égales, et on peut écrire :

$$\begin{aligned} F_{eA} = F_{eB} &= \int dF_{eA} = \int dF_{eB} = \\ &= - \frac{1}{2} \int \left[\frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A + \frac{Z_B}{r_B^2} \cos \theta_B \right] \rho dv \\ &= - \frac{1}{2} \int f(x, y, z) \rho dv \end{aligned}$$

La force totale exercée sur chaque noyau par les électrons est alors :

$$F = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - \frac{1}{2} \int f(x, y, z) \rho dv$$

* Pour une démonstration simplifiée, voir [3].

les distinguer d'un autre type de forces « dynamiques » qui seront définies dans la section suivante [6].

Cette notion de force permet de comprendre que le recouvrement de deux OA, en augmentant la densité entre les noyaux, exerce une force attractive, liante, en attirant vers elle les deux noyaux. On comprend aussi que si un plan nodal coupe la liaison, la densité électronique est repoussée hors de la région internucléaire vers les zones dissociatives de l'espace.

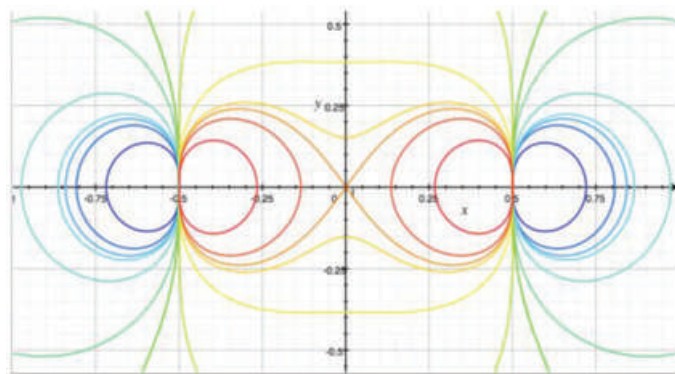


Figure 10 - Diagramme de Berlin. Isovaleurs de la fonction de force $f(x,y,z)$. De jaune-vert à rouge : caractère liant croissant ($f > 0$) ; de bleu clair à bleu foncé : caractère antiliant croissant ($f < 0$) ; en vert : $f = 0$.

OM	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$1\pi_u$	$1\pi_g$
N_2	2,682	-0,463	1,150	1,216	
O_2	2,934	-0,518	0,174	1,302	0,426
F_2	2,447	-0,168	0,516	1,232	0,625

Tableau II - Forces orbitales statiques de quelques diatomiques.

Le *tableau II* présente les forces orbitales des molécules N_2 , O_2 et F_2 . La valeur 1 correspond à une OM non liante ; les valeurs supérieures et inférieures à 1 correspondent à des OM liantes et antiliantes, respectivement. Elles correspondent au pouvoir d'écrantage d'une paire d'électrons placée dans cette OM : si cet écrantage est égal à 1, il compense exactement la répulsion d'une paire de protons du noyau. S'il est inférieur à 1, il tend à la répulsion des noyaux, et inversement. Ces valeurs sont dans l'ensemble en accord avec les conclusions précédentes. Le seul point surprenant est le caractère légèrement antiliant des OM $2\sigma_g$ de O_2 et F_2 : la densité électronique extérieure au segment internucléaire l'emporterait donc sur la densité liante entre les noyaux.

• Une orbitale est liante le long d'une liaison si sa densité électronique tend à attirer les noyaux l'un vers l'autre.

Forces orbitales « dynamiques » : base théorique

On peut définir un autre type de force orbitale fondé sur le théorème de Koopmans. Ce théorème établit que l'énergie ϵ_j de la $i^{\text{ème}}$ orbitale occupée est égale à la différence entre l'énergie Hartree-Fock E^0 de la molécule neutre et celle E_i^+ de la molécule ayant perdu un électron de cette OM, dans l'approximation des orbitales gelées, c'est-à-dire en supposant que les OM de l'ion sont restées identiques à celle du neutre :

$$\epsilon_j = E^0 - E_i^+$$

C'est pourquoi ϵ_j est peu différent de l'énergie d'ionisation de l'électron qui occupe cette OM. Malgré les approximations que ce résultat suppose, il bénéficie d'une heureuse compensation d'erreurs qui le rend relativement fiable, surtout pour les OM occupées de plus haute énergie (premières énergies d'ionisation).

Considérons tout d'abord les molécules diatomiques de distance internucléaire R . Si on dérive par rapport à R :

$$\frac{d\epsilon_i}{dR} = \frac{dE^0}{dR} - \frac{dE_i^+}{dR} \quad (1)$$

La dérivée de l'énergie orbitale est égale à la différence des forces s'exerçant sur les noyaux lorsqu'un électron de cette OM a été supprimé. Si le paramètre R a été optimisé dans l'entité neutre ($R = R_e$), $dE^0/dR = 0$ et on a :

$$\left(\frac{d\varepsilon_i}{dR}\right)_{R=R_e} = -\left(\frac{dE_i^+}{dR}\right)_{R=R_e} \quad (2)$$

Après le départ de l'électron, l'énergie du système évolue en se stabilisant (relaxation), soit par l'allongement de la liaison si $\varepsilon'_i = d\varepsilon_i/dR$ est positif, ce qui correspond au départ d'un électron liant, soit par son raccourcissement si $\varepsilon'_i = d\varepsilon_i/dR$ est négatif (électron antiliant) [7].

Dans le cas de molécules polyatomiques, les relations (1) et (2) sont valables en considérant la dérivation par rapport à un paramètre géométrique X , longueur de liaison (ou autre). On caractérise ainsi le caractère liant/antiliant local de l'OM considérée.

Ces forces orbitales peuvent être qualifiées de « dynamiques » (DOF, « dynamic orbital forces »), car elles n'apparaissent que lors du départ d'un électron. Elles ne sont pas égales aux forces statiques. En effet, d'après l'expression de la somme des énergies orbitales (voir encadré 1) :

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = E + V_{ee} - V_{NN}$$

en dérivant, pour une valeur optimisée R_e de R :

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{d\varepsilon_i}{dR}\right)_{R=R_e} = 0 + \left(\frac{dV_{ee}}{dR}\right)_{R=R_e} - \left(\frac{dV_{NN}}{dR}\right)_{R=R_e}$$

Le dernier terme est la force de répulsion des noyaux, qui n'est donc pas égale à l'opposé de la somme des DOF (premier membre de la relation). Cependant, on pourra discuter qualitativement le caractère liant (DOF > 0) ou antiliant (DOF < 0) en utilisant les régions définies par la fonction de Berlin présentée précédemment.

• Une orbitale est liante selon une liaison si la dérivée de son énergie par rapport à la longueur de liaison est positive.

Ce critère rejoint le premier critère : en effet, l'énergie d'une OM tend vers l'énergie des OA lors de la rupture de la liaison et tend donc à augmenter si elle est liante, à diminuer si elle est antiliante. Mais on évite ici l'évaluation de l'énergie de ces OA après dissociation. C'est un critère intrinsèque à la molécule.

Forces orbitales dynamiques des molécules diatomiques

Les DOF ont été calculées pour un certain nombre de molécules diatomiques [8]. Les résultats présentés dans le tableau III sont calculés par une variation finie de R de 2 à 4 pm selon le cas.

Dans tous les cas, la principale contribution liante est assurée par l'OM $1\sigma_g$, qui n'est « annihilée » que pour la moitié environ par sa contrepartie antiliante $1\sigma_u$. Chaque OM π_u a une contribution d'environ la moitié de $1\sigma_g$. Le poids de $2\sigma_g$ dans la liaison varie beaucoup. Assez fortement liante dans les molécules telles que O_2 , F_2 et leurs homologues de la même colonne, pour lesquelles le mélange s-p est faible, cette OM n'est que faiblement liante, voire faiblement antiliante (P_2) dans la famille de l'azote. On voit que l'ordre de liaison formel N_f , tel que défini précédemment, recouvre en réalité des situa-

Tableau III - Forces orbitales dynamiques de diatomiques homonucléaires en unités atomiques (Hartree/Bohr) ; une valeur positive caractérise une OM liante et inversement (d'après [8c]). (a) Résultats non publiés.

OM	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$1\pi_u$	$1\pi_g$
H ₂	0,164				
Li ₂	0,010				
N ₂	0,394	-0,176	0,047	0,238	
O ₂	0,492	-0,201	0,111	0,209	-0,199
F ₂	0,343	-0,167	0,215	0,136	-0,125
P ₂	0,115	-0,076	-0,008	0,072	
S ₂	0,180	-0,074	0,039	0,095	-0,053
Cl ₂	0,156	-0,063	0,096	0,068	-0,056
As ₂ ^(a)	0,115	-0,060	0,003	0,065	
Se ₂ ^(a)	0,138	-0,056	0,036	0,073	-0,037
Br ₂ ^(a)	0,114	-0,045	0,074	0,050	-0,040

Tableau IV - Forces orbitales dynamiques des orbitales moléculaires (OM) associées aux « paires libres » de quelques espèces isoélectroniques.

OM	CO	CN ⁻	NO ⁺
3σ	n _C -0,067	n _C -0,038	n _N 0,037
2σ	n _O 0,052	n _N -0,114	n _O -0,053

tions très différentes. Par ailleurs, il serait logique que les paires libres fussent associées à des OM de faible caractère liant/antiliant ; or une seule OM ($2\sigma_g$) présente cette caractéristique pour N_2 et aucune pour O_2 .

Des DOF de quelques espèces diatomiques hétéronucléaires isoélectroniques de N_2 sont présentées dans le tableau IV.

Dans le cas de CO par exemple, les OM 1σ et π (cf. figure 3) ont des DOF de 0,377 unités atomiques (u.a.) et 0,242 u.a. respectivement. Les deux OM 2σ et 3σ présentent un faible caractère liant/antiliant, ce qui permet de les assimiler aux « paires non liantes » de Lewis. Leur localisation est précisée par la nomenclature n_X .

Ces résultats permettent d'interpréter l'influence de la protonation sur la longueur de liaison. La protonation a pour effet de dépeupler partiellement l'OM participant à la liaison X-H et a le même effet qualitatif que l'ionisation à partir de cette OM. Ainsi, la liaison CO se raccourcit dans $(H-CO)^+$ et s'allonge dans $(CO-H)^+$; celle de CN⁻ se raccourcit à la fois dans H-CN et CN-H. À noter que la complexation de métaux de transition correspond également à un transfert d'électrons d'une OM du ligand vers le métal, ce qui équivaut à une ionisation partielle du ligand.

Paires libres de petites molécules : pas si « non liantes » que ça ! [9]

La figure 11 montre les OM de valence de la molécule HF, avec un code visuel traduisant le caractère des OM. Des flèches bleues/rouges indiquent un caractère liant vs. antiliant (DOF > 0 vs. DOF < 0) et leur épaisseur est proportionnelle à la valeur absolue de la DOF. Ici, toutes les OM sont liantes. Les OM 1π , bien que 2p pures, ont un caractère liant non négligeable, d'autant plus qu'elles contiennent en tout quatre électrons. Ceci se confirme par l'allongement de la liaison dans

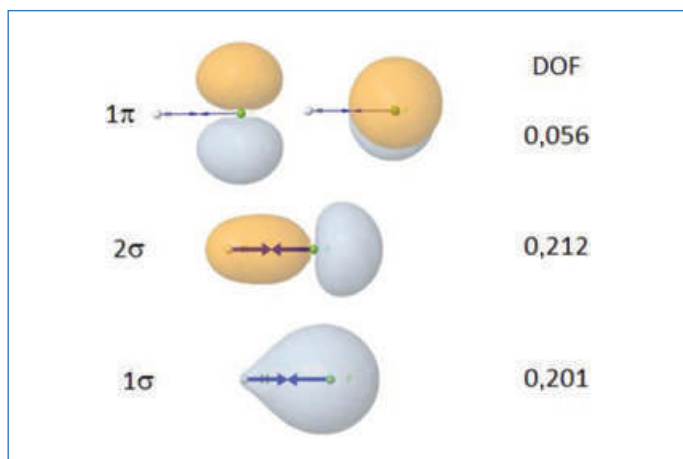


Figure 11 - Orbitales moléculaires de valence de H-F. Les flèches bleues, d'épaisseur proportionnelle à la force orbitale dynamique (unités atomiques), symbolisent leur caractère liant.

OM	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se
1b ₁ (n _p)	0,042	0,003	0,003
2a ₁ (n _{sp})	0,098	0,040	0,032
1b ₂ (σ _y)	0,294	0,156	0,132
1a ₁ (σ _z)	0,283	0,146	0,127

Tableau V - Forces orbitales dynamiques en unités atomiques (cf. figure 5) de molécules AH₂.

l'ion HF⁺ de 91,7 à 100,1 pm et l'abaissement de son nombre d'onde de vibration de 4 138 à 3 090 cm⁻¹. En effet, la densité de ces OM est légèrement supérieure dans la région liante de l'espace. De même, l'OM 2σ qui est habituellement assimilée à la troisième paire libre de H-F a en fait un caractère liant supérieur à l'OM 1σ.

De même, dans les molécules AH₂ et AH₃, les paires « non liantes » peuvent présenter une appréciable contribution à la liaison.

Dans H₂O (tableau V), la paire 2a₁ représente plus de 15 % des liaisons O-H (décrites par les OM 1a₁ et 1b₂) et la paire 1b₁ environ 7 %, soit à elles deux environ un cinquième des liaisons. Dans H₂S et H₂Se, le caractère liant de 1b₁ devient négligeable. Dans la série AH₃, on trouve, de façon surprenante, que la paire libre est liante pour NH₃ (DOF = 0,024 u.a.), mais antiliante pour PH₃ (DOF = -0,013 u.a.) et AsH₃ (DOF = -0,013 u.a.) (figure 12). Ces résultats sont corroborés par les variations de longueurs de liaison et des fréquences de vibration dans les ions et les espèces protonées, ainsi que par les spectres de photoélectrons.

Énergie de liaison et séparation σ-π

Dans le cas où une molécule est assez bien décrite au niveau Hartree-Fock, la somme Σ(DOF) des dérivées des énergies orbitales des électrons de valence est reliée à l'énergie de liaison intrinsèque ou plus simplement énergie de liaison. Rappelons que l'énergie de dissociation d'une liaison AB, telle qu'on peut la déterminer expérimentalement, correspond au processus AB → A + B, où A et B sont dans leur état géométrique et électronique le plus stable. L'énergie de liaison correspond au processus précédent, mais dans le cas fictif où A et B seraient dans le même état électronique et géométrique que dans AB.

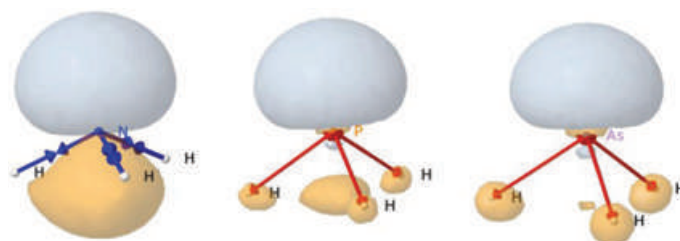


Figure 12 - Orbitales moléculaires occupées de plus haute énergie de NH₃, PH₃ et AsH₃. La couleur bleu/rouge correspond au caractère liant/antiliant.

	C ₂ H ₆	C ₆ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	Butadiène	
					C1C2	C2C3
Σ(DOF) _t	0,413	0,480	0,521	0,616	0,488	0,478
Σ(DOF) _σ	0,392	0,342	0,267	0,145	0,256	0,433
Σ(DOF) _π	0,020	0,139	0,254	0,471	0,232	0,045
% σ	94,9	71,3	51,2	23,5	52,6	90,6

Tableau VI - Somme totale Σ(DOF)_t des contributions des orbitales moléculaires à la liaison CC. Σ(DOF)_σ et Σ(DOF)_π sont les contributions σ et π totales (unités atomiques).

Les énergies des liaisons CC, par exemple, sont bien corrélées linéairement à la somme Σ(DOF) dans la série cyclopropane, éthane, benzène, éthylène, acétylène. Les sommes Σ(DOF)_σ et Σ(DOF)_π relatives respectivement aux OM σ et π permettent d'évaluer leur participation à la liaison (tableau VI) [10]. On peut aussi évaluer la participation d'une OM donnée à l'énergie de liaison.

On voit, sans surprise, que la liaison CC de l'éthane est essentiellement de nature σ, avec cependant une participation liante de type π, qui correspond à l'hyperconjugaison. En revanche, le fait que la participation σ soit, dans l'éthylène, peu supérieure et, dans l'acétylène, très inférieure à la participation π peut surprendre. Ceci semble contradictoire avec le fait que dans l'éthylène, la dissociation de la liaison π nécessite environ 280 kJ/mol et la dissociation totale de C=C nécessite environ 620 kJ/mol. Mais la dissociation de la liaison π modifie la liaison σ (la longueur CC et l'hybridation, entre autres, ont changé), alors que les résultats du tableau VI correspondent à des valeurs intrinsèques. En particulier (figure 13), le caractère liant de l'OM σ de plus haute énergie décroît fortement le long de CC dans la séquence C₂H₆, C₂H₄ et C₂H₂, alors que son caractère liant selon les liaisons CH augmente. Cette OM est pratiquement non liante selon CC, la liaison σ étant assurée par des OM plus profondes.

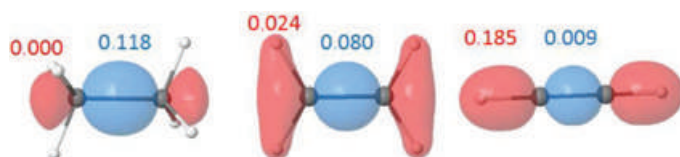


Figure 13 - Orbitales moléculaires σ de plus haute énergie de l'éthane, l'éthylène et l'acétylène. Forces orbitales dynamiques (unités atomiques) par rapport à CC (en bleu) et à CH (en rouge).

On a reporté dans le tableau VI les résultats relatifs au butadiène, dont les OM π occupées sont représentées en figure 14, avec les valeurs des DOF sur les liaisons CC. La liaison C1=C2 est peu différente de celle de l'éthylène, quoiqu'un peu moins

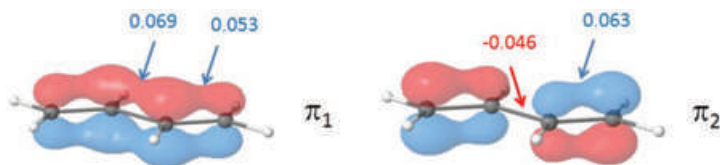


Figure 14 - Forces orbitales dynamiques (unités atomiques) selon chaque liaison CC des orbitales moléculaires π occupées du butadiène.

forte. La liaison C2-C3 est, comme attendu, plus forte que celle de l'éthane, mais en grande part à cause du renforcement de la liaison σ .

Un cas particulièrement intéressant ayant donné lieu à des débats animés est celui du propellane qui présente formellement une liaison σ CC centrale (en rouge figure 13). Il s'agit d'une liaison « inversée », car résultant d'un recouvrement de deux hybrides s+p par leur « petit » lobe. Selon certains auteurs, cette liaison aurait une énergie intrinsèque importante, de l'ordre de 240 kJ/mol, alors que d'autres résultats suggèrent qu'elle serait très faible [11].

L'OM provenant du recouvrement « inverse » est représentée en figure 15 : c'est l'OM occupée de plus haute énergie de la molécule et, avec une valeur $\text{DOF} = -0,009$ u.a., elle est trouvée pratiquement non liante. Cette OM est assez semblable aux OM $2\sigma_g$ de N_2 , P_2 ou As_2 (tableau III) ou de l'OM de l'acétylène de la figure 13. En effet, malgré leur « aspect liant », ces OM ont une densité importante dans la région antiliante de la figure 10. Si on fait la somme $\Sigma(\text{DOF})_\sigma$ de toutes les contributions σ à la liaison centrale du propellane, on trouve une valeur de $-0,03$ u.a., correspondant à un caractère σ pratiquement nul. Selon ces résultats, la liaison est donc entièrement de type π , assurée par des lobes « bananes » localisés sur les ponts C-CH₂-C ($\Sigma(\text{DOF})_\pi = 0,275$ u.a.) [12].

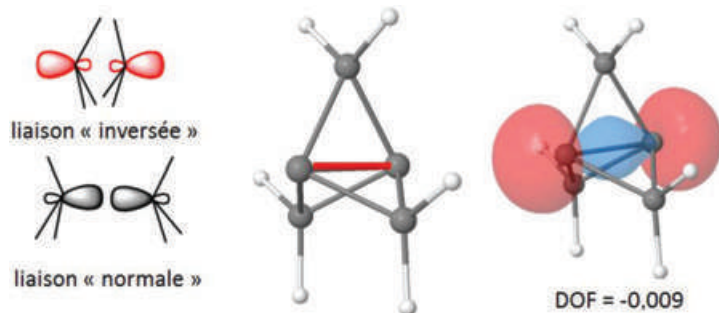


Figure 15 - Liaison σ centrale du propellane et orbitale moléculaire associée.

Orbitales liantes et antiliantes, retour à l'amphi

Lors des premiers cours de chimie théorique, en première ou deuxième année postbac, on construit les diagrammes d'OM « manuellement » par interaction de niveaux atomiques. On définit le caractère liant, non liant ou antiliant par l'énergie des OM relativement aux énergies des OA. L'analyse des configurations électroniques qui en découlent permet de rationaliser plusieurs propriétés moléculaires telles que l'évolution des distances de liaison lors d'ionisation, la multiplicité de spin, etc. Dans une certaine mesure, il est également possible d'établir une correspondance entre configuration électronique et structure de Lewis.

Ce critère énergétique trouve rapidement ses limites avec les OM calculées par les méthodes de Hartree-Fock, car il est difficile de choisir une référence indiscutable pour les niveaux atomiques. La notion d'OM liante ou antiliante peut alors

être définie en analysant les forces (statiques ou dynamiques) qui s'exercent sur les noyaux ; on dispose alors de critères rigoureux mais difficilement utilisables dans l'enseignement. Cependant, le diagramme de Berlin (figure 10) peut être à la base d'une discussion qualitative à la fois sur la liaison chimique et sur le caractère liant et antiliant des OM.

Les auteurs remercient Jean-Pierre Foulon pour la relecture attentive de cet article.

Notes et références

- [1] Dans cette partie, on donne les résultats de calculs semi-empiriques AM1, disponibles sur le site Orbimol (www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml).
- [2] Les orbitales OA de valence décrivent les électrons de valence et sont donc, dans les blocs s et p, les OA de plus grand nombre quantique principal n .
- [3] Par souci de simplicité, cette numérotation se limitera ici aux OM de valence, alors qu'en principe, elle implique l'ensemble des OM.
- [4] Certains auteurs anglophones distinguent le caractère liant/antiliant fondé sur la force (binding/antibinding) de celui fondé sur l'énergie (bonding/antibonding).
- [5] Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: an Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3^e ed., Cornell University Press, 1960.
- [6] <https://webbook.nist.gov/chemistry>
- [7] Chaquin P., Gutlé C., Reinhardt P., Liaison(s) chimique(s) : forces ou énergie ? En tout cas, électrostatique !, *L'Act. Chim.*, 2014, 384, p. 29.
- [8] Berlin T.J., Binding regions in diatomic molecules, *Chem. Phys.*, 1951, 19, p. 208.
- [9] Bader R.F.W., Bandrauk A.D., Molecular charge distributions and chemical binding. III. The isoelectronic series N_2 , CO, BF, and C_2 , BeO, LiF, *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, p. 1653 ; Bader R.F.W., Keaveny J., Cade P.E., Molecular charge distributions and chemical binding. II. First-row diatomic hydrides, AH, *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, p. 3381 ; Cade P.E., Bader R.F.W., Henneker W.H., Keaveny I., Molecular charge distributions and chemical binding. IV. The second-row diatomic hydrides AH, *J. Chem. Phys.*, 1969, 50, p. 5313.
- [10] Averill F.W., Painter G.S., Orbital forces and chemical bonding in density-functional theory: application to first-row dimers, *Phys. Rev. B*, 1986, 34, p. 2088.
- [11] Tal T., Katriel J., Bonding criteria for diatomic molecular orbitals and relations among them, *Theoret. Chim. Acta*, 1977, 46, p. 173.
- [12] a) Bickelhaupt F.M., Nagle J.K., Klemm W.L., Role of s-p orbital mixing in the bonding and properties of the second-period diatomic molecules, *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, p. 2437 ; b) Robinson P.J., Alexandrova A.N., Assessing the bonding properties of individual molecular orbitals, *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119, p. 12862 ; c) Chaquin P., Canac Y., Lepetit C., Zargarian D., Chauvin R., Estimating local bonding/antibonding character of canonical molecular orbitals from their energy derivatives: the case of coordinating lone pair orbitals, *Int. J. Quant. Chem.*, 2016, 116, p. 1285.
- [13] Chaquin P., Fuster F., Bonding/antibonding character of "lone pair" molecular orbitals in small molecules (AH, AH₂, AH₃, AF₃ and H₂CO) from their energy derivatives; consequences for experimental data, *ChemPhysChem*, 2017, 18, p. 2873.
- [14] Fuster F., Chaquin P., Analysis of carbon-carbon bonding in small hydrocarbons and dicarbon using dynamic orbital forces: bond energies and sigma/pi partition. Comparison with sila compounds, *Int. J. Quantum Chem.*, 2019, 119, e25996.
- [15] Wiberg K.B. Walker F.H., [1.1.1]propellane, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, p. 5239 ; Feller D., Davidson E.R., Ab initio studies of [1.1.1]- and [2.2.2]propellane, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, p. 4133 ; Kar T., Jug K., Origin of the bridge bond in [1.1.1]propellane, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 256, p. 201 ; Wu W., Gu J., Song J., Shaik S., Hiberty P.C., The inverted bond in [1.1.1]propellane is a charge-shift bond, *Angew. Chem.*, 2009, 121, p. 1435 ; Stohrer W., Hoffmann R., The electronic structure and reactivity of strained tricyclic hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, p. 779 (bibliographie non exhaustive).
- [16] Laplaza R., Contreras J., Fuster F., Volatron F., Chaquin P., The inverted bonds revisited: analysis of *in silico* models and of [1.1.1]propellane using orbital forces, *Chem. Eur. J.*, accepté pour publication.

Patrick CHAQUIN*, professeur émérite, François VOLATRON, directeur de recherche, Franck FUSTER, maitre de conférences.

*Sorbonne Université, Laboratoire de Chimie Théorique (LCT).
Courriel : patrick.chaquin@lct.jussieu.fr

ITER : comment communiquer l'« autre nucléaire » ?

Résumé Challenge technologique, ITER est également un défi de communication. C'est en réalité un formidable observatoire des relations science-société, de la communication et du journalisme scientifique. Le public est vivement intéressé par ce qui se passe à Cadarache et la plupart des visiteurs demandent pourquoi ITER n'est pas plus connu et plus visible. Les difficultés de communication tiennent notamment à quatre caractéristiques du projet : c'est un projet expérimental ; il a été conçu et est soutenu par le monde politique ; il s'agit d'un programme à long terme ; enfin, c'est un projet controversé. L'article décrit les enjeux de médiation de ce projet fascinant autant que son potentiel de communication pour la science et la technologie. Il présente aussi plusieurs activités réussies visant le grand public. Rigueur, transparence et honnêteté sont les trois piliers sur lesquels doit reposer la communication des grands projets de haute technologie.

Mots-clés ITER, communication scientifique, médiation, public, débats, visites, science-société.

Abstract ITER: how to communicate the "other nuclear"

The article shows that on top of being a major technological challenge, ITER is also a communication challenge. This is actually a great vantage point from which to observe relations between science and general society, science communication and science journalism. The public is definitely interested in what is going on in Cadarache, and most visitors ask why the project is not more widely and visibly disseminated. The difficulties in communication relate essentially to the main characteristics of the project: ITER is an experimental endeavour; it was conceived by politicians; it is a long-term project with no immediate results or outcomes; and it is somewhat controversial. The article highlights the mediation challenges and the project's impact on science communication. It also presents some successful activities targeting the public at large. Rigor, transparency and honesty are the key pillars that should support the communication of any large high-tech project.

Keywords ITER, science communication, mediation, public, debate, visits, PCST, science-society.

ITER, le plus grand réacteur de fusion du monde en construction à Cadarache dans le sud de la France, incarne

le « nouveau nucléaire ». Énergie « nucléaire et verte » selon ses promoteurs, la fusion est incontournable dans les débats sur notre avenir énergétique. Sûre, propre (peu de déchets et pas de gaz à effet de serre) et disposant de combustibles abondants, la fusion nucléaire présente de nombreux atouts. Mais ITER est une entreprise titanesque : sept membres qui financent le projet et construisent la machine [1] ; quelque dix mille personnes et plus d'un millier d'entreprises mobilisées dans le monde ; neuf milliards d'euros de contrats signés à ce jour. L'objectif : produire de l'énergie comme le font le Soleil et les étoiles. Le défi : contenir un gaz chauffé à 150 millions de degrés.

ITER en quelques chiffres

• **20 000 visiteurs par an** : depuis l'ouverture du chantier en 2007, plus de cent mille personnes ont visité ITER, en groupe, en famille ou individuellement. Une inscription à l'avance est requise* et deux « journées portes ouvertes » sont également organisées chaque année.

• **80 000 kilomètres** : le matériau supraconducteur des dix-huit aimants toroïdaux est un alliage de niobium et d'étain (Nb_3Sn). 80 000 kilomètres (deux fois la circonférence de la Terre) de ces brins supraconducteurs ont été produits par l'industrie. C'est la plus grosse production mondiale.

• **23 000 tonnes** : le réacteur (« tokamak ») ITER pèsera 23 000 tonnes ; il sera ainsi trois fois plus lourd que la tour Eiffel. La machine comptera environ un million de composants.

• **15 000 personnes** : plus de trois mille personnes travaillent aujourd'hui sur le site de Cadarache, au siège de l'Organisation internationale ou sur le chantier. Au niveau mondial, plus de quinze mille personnes travaillent pour le projet.

• **104 kilomètres** : les composants les plus lourds de la machine ITER sont transportés par voie maritime jusqu'au port de Fos-sur-Mer (le plus proche du site) puis acheminés le long d'un itinéraire routier de 104 kilomètres spécialement aménagé : l'« Itinéraire ITER ».

• **10 000 abonnés** : *Newsline*** , la lettre hebdomadaire (en anglais) sur le projet, est un modèle d'information scientifique. Rigueur, régularité, vulgarisation : c'est un « must-read » pour les passionnés d'ITER et de la fusion.

* www.iter.org/fr/visiting

** www.iter.org/newsline (abonnement gratuit).

ITER souffle le chaud et le froid

Le projet ITER a déjà une longue histoire. C'est en 1985 que Ronald Reagan et Mikhaïl Gorbatchev, lors de leur première rencontre à Genève les 20 et 21 novembre, lancèrent l'idée d'une vaste collaboration internationale pour maîtriser « cette source d'énergie virtuellement inépuisable pour le bénéfice de l'ensemble de l'humanité. » La Communauté européenne de l'énergie atomique (Euratom) entérina le projet en 1988 et, après avoir approuvé les plans détaillés de la machine en 2001, les membres décidèrent le 28 juin 2005 de construire ITER à Cadarache. Dans la foulée, le traité ITER fut signé le 21 novembre 2006 au Palais de l'Élysée et l'Organisation internationale ITER officiellement établie le 20 octobre 2007 à Saint-Paul-lez-Durance, village situé à 5 kilomètres de Cadarache. Les travaux de construction ont aussitôt démarré [2] (figure 1).

Les débuts furent difficiles, en raison notamment du caractère unique et international du projet, mais après une accumulation



Figure 1 - Vue aérienne du chantier ITER à Cadarache en avril 2018 (© ITER Organization). Le site a une superficie totale de 181 hectares. À droite, le siège de l'Organisation internationale ITER (bâtiment avec angle). Le réacteur se trouvera dans le silo en béton de forme cylindrique, situé à droite du plus haut bâtiment sur la plateforme (bâtiment d'assemblage). Sur la colline à gauche, une zone de stockage. Plus de trois mille personnes travaillent actuellement sur le site.

de retards et d'augmentations budgétaires, le Conseil ITER a stabilisé l'avancement des travaux. Les premières expériences sont prévues en novembre 2025 et le réacteur devrait fonctionner en mode nucléaire à partir de 2035.

Challenge technologique, ITER (voir encadré) est également un défi de communication. Les difficultés tiennent notamment à quatre caractéristiques du projet : ITER est un projet pointu de recherche et développement technologique ; il a été conçu et est soutenu par le monde politique ; il s'agit d'un programme à long terme, donc peu intéressant pour une partie importante de la société qui vit dans l'immédiateté ; enfin c'est un projet controversé, critiqué notamment par une partie de la communauté scientifique.

Ayant dirigé la communication d'ITER de 2011 à 2015, j'ai pu constater « de l'intérieur » les enjeux de médiation de ce projet fascinant autant que son potentiel de communication pour la science et la technologie.

Un observatoire des relations science-société

L'auteur britannique de science-fiction Arthur C. Clarke a dit un jour : « Toute technologie suffisamment avancée est indiscernable de la magie. » J'ai souvent pensé à lui lorsque je recevais des groupes de visiteurs à ITER. Sans surprise, les questions qui venaient le plus souvent dans la discussion suivant mon exposé concernaient la sûreté du site. Comment en effet avoir confiance dans une telle machine, qui semble défier les lois de la physique et les contrôles de la technologie puisque le combustible gazeux atteindra cent cinquante millions de degrés ? Quels sont les risques d'explosion nucléaire ? Et quel serait l'impact d'un tremblement de terre sur l'installation ? J'ai compris que ces questions expriment en réalité un malaise chez les personnes qui, malgré leurs efforts, ne parviennent pas à comprendre le fonctionnement du tokamak. ITER possède en effet un côté « magique ». Nous avons tous quelques difficultés à imaginer, voire accepter, que

le futur tokamak contiendra une « petite étoile », en l'occurrence un plasma chauffé à des températures astronomiques (figure 2). Cela défie l'entendement et la raison.

Dans ces conditions, priorité à la science ! La présentation vulgarisée des bases scientifiques est la meilleure introduction qui soit, tous groupes confondus. La rigueur, la qualité des informations, l'absence de toute propagande sont essentielles. Je l'ai constaté à ITER où, depuis l'application de ces règles élémentaires, nous avons observé non seulement une progression quantitative, mais surtout une amélioration qualitative des articles parus dans la presse française et internationale.

Je me souviens que le précédent directeur général d'ITER Organization, Osamu Motojima, aimait expliquer qu'avec ITER, nous allons apporter une étoile sur la Terre. Mais nous nous sommes rendus compte que cette métaphore faisait peur à certaines personnes, si bien que nous avons décidé de ne plus l'utiliser.

ITER est aujourd'hui pour l'essentiel un énorme chantier de quarante-deux hectares. Perdu dans la campagne provençale, le programme est cependant déjà très présent dans la presse internationale : avant d'être le plus grand réacteur de fusion du monde, c'est un formidable observatoire des relations science-société, de la communication et du journalisme scientifique. Et parce qu'ITER brille – si l'on peut dire – toujours par son absence, il est essentiel de permettre au public de visiter le chantier pour voir les progrès réalisés et poser des questions aux responsables du site.

Tous médias confondus, ITER fait en moyenne l'objet de quelque trois cents articles de presse par mois, encore plus si l'on tient compte des médias sociaux. Mais la plupart de ces « news » ne parlent pas de science. Sont surtout évoqués les progrès sur le chantier, les retards du projet et les augmentations de budget. D'après les toutes premières estimations, ITER devait être opérationnel en 2016. Quant au budget, il a probablement quadruplé, même si l'on ne connaîtra jamais le

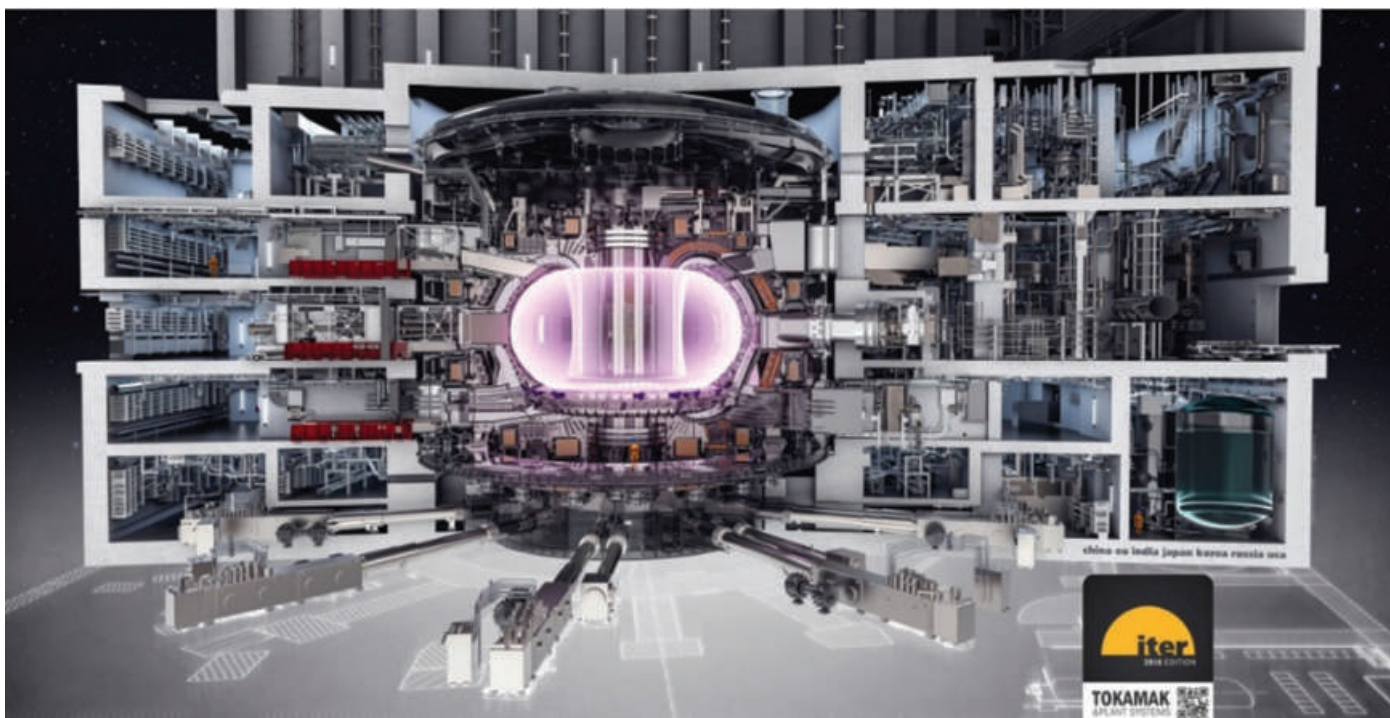


Figure 2 - Dessin informatisé du réacteur ITER avec, au centre, l'enceinte à vide qui contiendra le plasma, et, autour de celle-ci, les aimants et les systèmes techniques annexes (© ITER Organization).

coût exact. La raison en est que plus de 90 % de la contribution des membres au programme l'est en nature et que les contributeurs, dans la plupart des cas, ne souhaitent pas communiquer sur le coût des pièces qu'ils ont fabriquées. C'est la réalité, mais lorsque j'étais en poste à Cadarache, j'ai cessé de donner cette explication brute aux visiteurs après avoir constaté qu'elle donnait lieu au pire à des incompréhensions et au mieux à des remarques sarcastiques sur nos capacités de gestion, certaines personnes arguant que les employés d'ITER ne connaissent même pas le coût de la machine qu'ils sont en train de construire.

Il est aussi des questions qui reviennent souvent dans les groupes « grand public » : pourquoi ITER n'est-il pas plus connu ? Pourquoi les médias n'en parlent-ils pas plus ? Pourquoi n'y a-t-il pas plus d'initiatives pour faire connaître le programme au grand public ? Bref, pourquoi ITER reste-t-il « confidentiel » ? Vaste question s'il en est, sur laquelle tout le monde a probablement un avis. Pour ma part, j'attire l'attention des visiteurs premièrement sur le fait qu'ITER est encore une « jeune » organisation : à peine dix ans de sont écoulés depuis les premiers coups de pelle. Deuxièmement, le fonctionnement des médias est à l'heure actuelle tel que le projet fera la une dans l'un des deux cas de figure : la réalisation d'une véritable percée, ou la mise au jour d'un gros scandale. À ITER, nous n'avons pour le moment ni l'un ni l'autre.

Un discours médiastandard crédible

Les personnes qui se rendent à Cadarache pour visiter le site viennent d'horizons et même de continents très différents. Ayant accueilli plus d'une centaine de groupes sur place, j'ai pu observer un point commun chez la plupart de ces visiteurs : celui de posséder une lacune en physique nucléaire – du reste tout à fait compréhensible – qui leur fait confondre *fusion* et *fission*. La différence est pourtant fondamentale. Dans les centrales nucléaires actuelles, on « casse » littéralement de gros noyaux atomiques, comme ceux d'uranium ou de plutonium, ce qui libère les importantes quantités d'énergie

stockées dans les interactions nucléaires fortes qui soudent protons et neutrons au sein des noyaux. Dans un réacteur de fusion, c'est tout l'opposé : des noyaux atomiques légers (d'hydrogène par exemple), portés à des températures de plusieurs millions de degrés et donc « ionisés » (dépourvus de leurs électrons), vont spontanément surmonter leur répulsion électrostatique et se « coller » l'un à l'autre, ce qui libère d'encore plus grosses quantités d'énergie. Même si la fusion n'est pas la fission, l'adjectif « nucléaire » semble « souder » ces deux technologies, pourtant très différentes.

Ces explications de physique élémentaire éclairent et rassurent le public. Les enquêtes Eurobaromètre de la Commission européenne montrent que la science et la technologie représentent de vraies valeurs pour les Européens : ils croient aux vertus du progrès et de la recherche. Le but premier d'une communication scientifique digne de ce nom doit donc être de fournir une information de haute qualité, rigoureuse, complète (l'équipe de communication d'ITER travaille étroitement avec les chercheurs) et accessible au grand nombre, et de ménager des espaces-temps de discussion en proscrivant toute propagande. En clair : ne pas répéter les erreurs commises dans le domaine de la fission nucléaire.

Le discours « médiastandard » est contreproductif s'il n'est pas crédible et transparent [3]. J'ai toujours conseillé mes collègues à ITER de tenir en public un discours honnête, qui ne fasse pas l'impasse sur les inconnues et les difficultés de la fusion, et d'éviter toute présentation apologétique. De ce point de vue, prétendre, comme le font certains médias, que la fusion offre une source d'énergie illimitée est un abus de langage. C'est pourtant ce qu'on peut lire sur la page d'accueil du site ITER : « Une énergie inépuisable », même si, dans les quelques lignes qui suivent, l'adverbe « quasiment » a été ajouté : « *Potentiellement, c'est une source d'énergie quasiment inépuisable* ». Sur une autre page, il est question d'une énergie perpétuelle. J'avoue ne pas comprendre ces excès de langage, qui ne jouent pas en faveur du projet et de la fusion.

La rigueur, la qualité des informations, l'absence de tout prosélytisme sont essentielles. C'est seulement dans de telles

conditions que les projets scientifiques complexes peuvent se développer de façon durable et crédible.

Transparence signifie aussi réelle ouverture et le plus large accès au public. Cela s'est traduit à Cadarache par un gros effort pour assurer une bonne visibilité du programme, tant sur les routes de la région (entre autres pour promouvoir le tourisme scientifique) que sur les autoroutes de l'information (web). Et une ouverture au sens littéral du mot, par des visites et des « journées portes ouvertes ». Ces visites sont devenues une activité importante (et essentielle) de l'équipe de communication d'ITER. Près de vingt mille personnes sont accueillies chaque année sur le site, ce qui représente trois à quatre autocars remplis par jour ouvré. Deux « journées portes ouvertes » sont également organisées chaque année, en général un samedi, en mai et en octobre, qui attirent à chaque fois plus de mille visiteurs. Un magazine d'information vulgarisée de haute qualité est aussi disponible en anglais et en français [4].

Débats et enquête publique

La communication d'un projet nucléaire comme ITER ne s'improvise pas. La France possède en effet un cadre institutionnel unique qui contribue à améliorer l'information du public sur les grandes initiatives technologiques. Il y a eu ainsi un débat public sur ITER qui a été organisé de janvier à mai 2006 et qui a donné lieu dans la région à une vingtaine de réunions et discussions publiques sur le projet. Cette initiative salubre et démocratique a été mise en œuvre par la Commission nationale des débats publics. De façon non surprenante, ce grand débat public a également mis au jour, à l'époque, une certaine cacophonie du côté des responsables. Les affrontements ont été parfois violents entre opposants et partisans du projet et les forces de l'ordre ont dû intervenir à plusieurs reprises, au point que le préfet de la Région Provence-Alpes-Côte d'Azur de l'époque, Christian Frémont, eut cette conclusion lapidaire le 5 mai 2006 sur France 3 : « *Si on avait fait le débat avant que les partenaires internationaux ne retiennent le site de Cadarache pour la construction, la France n'aurait pas pu poser sa candidature pour obtenir ITER ; selon toute vraisemblance, on aurait cherché un pays un peu moins compliqué que le nôtre, qui aurait dit oui ou non tout de suite.* »

La loi française « Transparence et sécurité nucléaire » de 2006 met en avant l'information du public. Elle impose aux responsables de toute nouvelle installation nucléaire de procéder à une enquête publique. Dans le cas d'ITER, celle-ci a eu lieu du 15 juin au 20 juillet 2011. Au total, 10 606 contributions ont été reçues, mais avec seulement quatre-vingt-dix réelles contributions, le reste étant constitué de photocopies de pétitions antinucléaires. Mais les commissaires enquêteurs ont pris en compte l'ensemble des contributions, avec les facteurs quantitatifs mais également l'analyse qualitative. Le 9 septembre 2011, la Commission d'enquête a émis un « avis favorable », assorti de quelques recommandations. Conformément à la loi de 2006, une Commission locale d'information (CLI) a également été mise en place pour l'exercice du droit des citoyens à l'information en matière nucléaire. Composée d'une vingtaine d'élus, de représentants des milieux associatif, syndical et économique et de professionnels de la santé, la « CLI ITER » est une instance indépendante de suivi, d'information et de concertation pour ce qui concerne la sûreté nucléaire, la radioprotection et l'impact sur l'environnement et les personnes d'ITER. Elle participe

aux efforts d'information du public. L'exploitant nucléaire, l'Organisation internationale ITER, et l'Autorité de sûreté nucléaire (ASN) lui communiquent toutes les informations utiles à l'exercice de sa mission et assistent à ses travaux. La CLI ITER produit et distribue une lettre d'information gratuite et organise chaque année une réunion publique qui rassemble tous les acteurs impliqués dans le programme. Mon expérience est que cette CLI fait un très bon travail, mais, paradoxalement, trop peu connu du grand public. En 2015, la CLI ITER et la CLI du site de Cadarache ont fusionné.

Un succès « grand public » : les visites d'ITER

Avant de prendre mes fonctions à ITER en avril 2011, j'avais expliqué au directeur général de l'époque que la communication du programme doit accorder une priorité à l'ouverture du site au grand public, et à la presse en particulier, afin de permettre l'organisation professionnelle de visites pédagogiques – bien entendu en tenant compte des contraintes propres au site et au chantier. Ces visites sont aujourd'hui un point fort de la communication d'ITER et, plus exactement, de sa médiation, le service de communication faisant appel aux scientifiques travaillant à Cadarache pour informer le public, avec succès faut-il dire.

Il est en effet essentiel de pouvoir montrer à tous à quoi sont utilisés les deniers publics. Mais il y a également des arguments plus fondamentaux. Ce qu'on appelle le « grand public » est aujourd'hui considéré comme un acteur à part entière de la recherche et de l'innovation, étant donné que le cloisonnement entre scientifiques et citoyens n'a plus de sens, chacun contribuant aux choix de société, ne fût-ce que par les financements publics octroyés et parce que les solutions aux grands défis actuels ne seront pas seulement technologiques, mais engagent des choix socio-politico-économiques. Les développements de la recherche, ainsi que leurs applications, implications et questions, doivent donc être communiqués et débattus avec le public.

À ITER, une visite normale du site dure environ deux heures. Que ce soit en groupe, en famille ou individuellement, l'inscription se fait obligatoirement à l'avance. Il faut d'abord passer les contrôles de sécurité (même si les expériences ne sont pas attendues avant 2025, le site est considéré comme

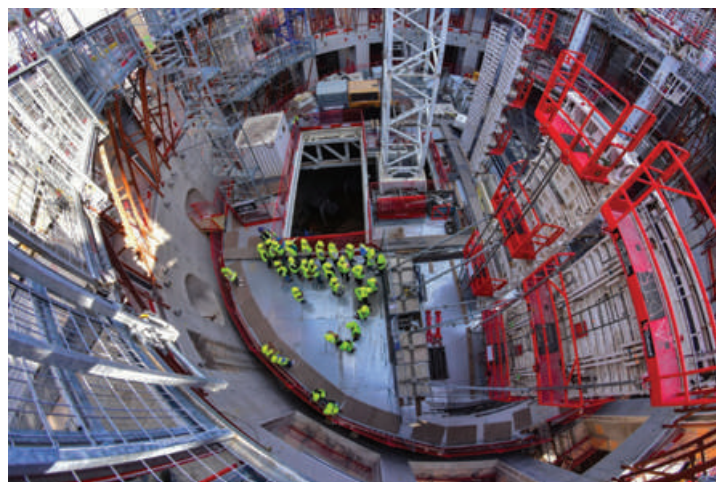


Figure 3 - Des « journées portes ouvertes » sont proposées deux samedis par an, en mai et en octobre, par l'organisation internationale ITER. Près de vingt mille personnes sont par ailleurs accueillies sur le site chaque année dans le cadre des visites ouvertes au public pendant la semaine (© ITER Organization).

installation nucléaire de base, ou INB, depuis 2012). Impossible d'y entrer sans carte d'identité ou passeport. Les visiteurs ont alors droit en général à une présentation effectuée par un ou une employé.e de l'Organisation ITER (figure 3). Cette personne est choisie en fonction de la composition et de l'origine du groupe de visiteurs. Suit en général une visite guidée du chantier en autocar.

Les visiteurs d'ITER viennent, au sens littéral, de tous les horizons : grand public, milieu scientifique, administrations, gouvernements étrangers, monde de l'industrie, etc., et de tous les continents. La plupart sortent enchantés de l'expérience. Il faut dire que le site est impressionnant, par ses dimensions, par les technologies mises en œuvre, par la portée du programme. L'intérêt du public est en général très perceptible et se mesure notamment au nombre de questions posées par les visiteurs. De l'enfant de dix ans à qui l'on explique la fusion pour la première fois aux experts scientifiques qui voient se concrétiser leur travail de recherche, chaque visite est unique.

Qui s'oppose à ITER ?

Ces succès de médiation ne doivent pas nous faire perdre de vue qu'il existe également une opposition à ITER. Bien que le programme soit activement soutenu par la communauté scientifique internationale, certains chercheurs, et non des moindres, se sont montrés très critiques à l'égard de son financement, de son utilité réelle ou de son impact potentiel. Citons notamment Pierre-Gilles de Gennes, lauréat du prix Nobel de physique en 1991. Dans une interview donnée au quotidien *Les Echos* le 12 février 2006, il avait ouvertement critiqué le programme ITER. Ses arguments portaient principalement sur le budget et la gestion des déchets. Et Georges Charpak, prix Nobel de physique en 1992, a lui aussi créé un petit tremblement de terre au pays de la fusion en publiant en août 2010 dans les colonnes de *Libération* une tribune coécrite avec Jacques Treiner et Sébastien Balibar. Le titre de leur tribune « donnait le la » : « Nucléaire : arrêtons ITER, ce réacteur hors de prix et inutilisable » [5]. Ils y développaient notamment l'idée que la fusion pose des problèmes que « depuis plus de 50 ans on ne se sait pas résoudre ». On ne pouvait pas leur donner tort : plus de dix années se sont écoulées depuis la publication de cette tribune et les arguments des scientifiques français restent d'actualité et ont été repris, avec quelques variantes, par d'autres chercheurs.

Plusieurs associations militent également contre ITER, principalement des antinucléaires pour lesquels la fusion et la fission, unis par l'adjectif nucléaire, sont issues de la même veine atomique – des technologies bonnes à jeter dans les poubelles de l'histoire. Mais on a vu plus récemment une autre

opposition se développer, portée principalement par des militants syndicaux et des mouvements anticapitalistes qui répandent sur les réseaux sociaux et dans les débats publics l'idée qu'ITER fait travailler des ouvriers illégaux et payés au noir. Ils ont repris à leur compte les critiques sur les travailleurs européens détachés et brandissent dans la région le spectre de clandestins portugais ou roumains dont les employeurs seraient exemptés de paiement des charges sociales et qui travailleraient pour une bouchée de pain. Ce qui, du coup, empêcherait les habitants locaux d'accéder aux fameux emplois ITER.

J'ai toujours veillé à ce qu'opposants et antinucléaires soient accueillis à ITER comme des visiteurs normaux et à ce que des échanges puissent avoir lieu, dans le respect de toutes les parties. Un discours médiastandard de qualité permet à la fois d'informer le public et d'instaurer un climat de confiance avec les scientifiques qui œuvrent pour le projet. Les visiteurs du site et les lecteurs des publications sortent impressionnés et soutiennent volontiers le projet. Je le répète : la rigueur, la qualité des informations, l'absence de toute propagande sont essentielles. C'est seulement dans de telles conditions que les projets scientifiques complexes peuvent se développer de façon durable et être portés par l'ensemble de la société.

Cet article fait suite à la Journée européenne d'échanges sur la médiation de la chimie (Sète, 23 mai 2018) organisée par la commission Chimie & Société de la Fondation de la Maison de la Chimie.

[1] Par ordre alphabétique : Chine, Corée du Sud, États-Unis, Europe (Union européenne + Suisse), Inde, Japon et Russie, soit 35 pays au total.

[2] Pour une présentation de l'état d'avancement des travaux, voir Bigot B., Only fusion can meet the energy challenge mankind is facing, *L'Act. Chim.*, 2019, 442, p. 11. Pour une présentation générale du projet et de ses multiples aspects (scientifiques, techniques, historiques, politiques, etc.), voir Claessens M., *ITER, l'étoile de la science : petite histoire d'un projet scientifique titanesque*, Éditions du Menhir, 2018.

[3] Claessens M., *Allo la science ? Analyse critique de la médiastandard*, Éditions Hermann, 2011.

[4] Archives disponibles sur www.iter.org/fr/news/mag

[5] *Libération*, 10 août 2010, www.liberation.fr/sciences/2010/08/10/nucleaire-arretons-iter-ce-reacteur-hors-de-prix-et-inutilisable_671121

Michel CLAESSENS,

Docteur en sciences, fonctionnaire européen, essayiste, auteur de *ITER, l'étoile de la science : petite histoire d'un projet scientifique titanesque* (Éditions du Menhir, 2018) et de *ITER, The Giant Fusion Reactor* (Springer, 2020).

*Michel.Claessens@ec.europa.eu

@M_Claessens

Storytelling and hands-on activities boosting young children's awareness and understanding of chemistry

Abstract This article sums up three case studies carried out at a Portuguese science center, an elementary school, and a preschool, where storytelling and hands-on activities were combined. These studies produced indicators in line with the idea that appropriate and carefully chosen stories, combined with hands-on activities, may be a useful pedagogical approach to promote the attraction of young students to science and to teach some of its concepts. The hands-on activities, related to prior storytelling, seem to be a good way to involve students through listening, reading, imagining, understanding, making, and explaining, and thus can generate interest in science and scientific research. Furthermore, it is necessary to make a deeper assessment of the impact of those approaches on learning, development of scientific literacy, and the way young students perceive chemistry.

Keywords **Preschool/elementary/middle school science, storytelling, hands-on learning.**

Résumé **Histoires et activités pratiques pour sensibiliser les jeunes enfants et renforcer la compréhension de la chimie**

Cet article résume trois études de cas réalisées dans un centre de sciences portugais, une école primaire et une école maternelle, où histoires et activités pratiques ont été combinées. Ces études sont en accord avec l'idée que des récits appropriés et choisis avec soin, associés à des activités pratiques, peuvent constituer une approche pédagogique utile pour attirer de jeunes étudiants vers les sciences et enseigner certains de ses concepts. Les activités pratiques, liées au récit qui les précède, semblent être un bon moyen pour que les élèves écoutent, lisent, imaginent, comprennent, créent et expliquent, et peuvent donc susciter un intérêt pour la science et la recherche scientifique. En outre, il est nécessaire d'approfondir l'évaluation de l'impact de ces approches sur l'apprentissage, le développement de la culture scientifique et la façon dont les jeunes étudiants perçoivent la chimie.

Mots-clés **École maternelle/élémentaire, collègue, science, narration, activités pratiques.**

The relevance of science in preschool and elementary education

The need to prepare young people for a future that will require proper levels of scientific and technological literacy has been incessantly growing [1-3]. It is doubtless that science education, in early school years, can offer a crucial contribution to the promotion of scientific literacy, fostering the development of a scientific attitude when approaching problems, through the comprehension of subjects, processes, and the nature of science. It has been seen as beneficial to introduce science to students who are in an early stage of development, where the understanding of numerous new concepts is taking place. Likewise, early contact with scientific phenomena will make it easier for children to understand the concepts underlying these phenomena in the future. At early levels of education, children enjoy observing natural phenomena and actively engaging in searching for explanations for what they see. The use of scientifically accurate language, appropriate to the children's cognitive development, can also promote a better understanding of scientific concepts and contribute to the expansion of scientific thinking [3-6].

Nonetheless, most mental models about facts and phenomena, at such young ages, are far from correct. However, its improvement can be boosted with the implementation of science-related activities with young children, and they can achieve reasonably sophisticated scientific understandings. The combination of storytelling and hands-on activities uses both logic, mathematical and narrative modes of thinking,

and turns the learning process into a more complete and effective experience [3, 7].

The combination of storytelling and a hands-on approach

Storytelling has always been a powerful way to teach, drawing the listener's attention, interest, and imagination. Some strengths of the storytelling approach are [5, 8-9]:

- in a reasonably small number of words, stories transmit large quantities of information in a format that makes it easily assimilated by the listeners;
- a well-told story is capable of promoting mental skills that improve memory and trigger discovery, exploration, and reimagination processes, providing conditions for subsequent learning;
- storytelling can share experience and context, accommodating various perspectives and realities.

There seems to be an increasing unanimity that children's literature can be used to teach science and promote interest and positive attitudes towards learning science in the early years [10]. As an example, we can mention McKean's books [11-12], which meld pictures with chemistry activities. We can also refer the activities integrating the famous Harry Potter books with hands-on experiments [8], which generate excitement in elementary school students.

Hands-on activities are an educational experience in which people actively seek knowledge or understanding. They allow children to act in several different ways while they get a direct and visible reaction to their actions. So, hands-on activities

are seen as a successful way to teach young children [3, 13]. Activities can be improved according to communication rules, the development of science-related skills (observation and measurement), and increased decision-making and problem-solving, acting on the development of positive attitudes towards science. The combination of storytelling and hands-on activities can be a successful way to help young children build valuable links between theoretical knowledge and empirical evidence [3, 7].

Writing stories for young children and developing a set of hands-on activities

The "Storytelling with Chemistry" book

The book includes seven stories about chemistry, told in a simple and introductory way [14]. The stories combine real-world and fictional scenarios and try to emphasize the importance and application of chemistry in daily life. The stories include three characters: Tomás, the narrator, and the twins, Lina and Pepo, who are the main characters of the adventures. We highlight the stories *All in the dark* and *Aitch-two-o: A drop of water*, which were implemented, respectively, in the first two case studies, described in the next section.

All in the dark's storyline is the following: in the context of a birthday party, a balloon escapes through the window and flies up high in the sky. Lina and Pepo try to catch it and end up getting lost in a dark forest. They meet an owl, who helps them understand why the helium balloon has escaped. The owl also explains the chemistry behind the yellow lamps in street lighting, which went out and left the village in the dark. We can find two chemical ideas in this story: the introduction to the concept of density and a reference to the applications of the chemical elements helium and sodium. Based on the story, specific hands-on activities were designed. One of them is *lava lamp*, where liquid materials, such as colored water and oil, are mixed inside a glass jar. To the two immiscible liquids, effervescent tablets are added. The release of carbon dioxide "drags" some of the colored water to the surface of the oil layer.

The chemical element sodium was introduced in the story followed by two hands-on activities involving this chemical element. The first one is *filling a balloon*. Baking soda is placed inside a balloon, which is inserted around the neck of a glass bottle that has previously been filled with some vinegar. The chemical reaction between the baking soda and the vinegar's acetic acid produces carbon dioxide, which fills the balloon. The second activity is *colored "flubber"*: polymers are made involving sodium tetraborate decahydrate [3].

The story *Aitch-two-o: A drop of water* revolves around the properties and the chemical composition of water, emphasizing the presence and applications of the chemical elements oxygen and hydrogen. Then, a group of hands-on activities related to water was carried out. The first activity is *red cabbage indicator*, where acid-basic daily life samples are identified by the different colors of red cabbage. The next activity is *surface tension*, where the challenge is to count the number of drops that can be placed on the surface of a medal until it overflows. Afterwards, the activity *ice in a minute* uses a supersaturated solution of sodium acetate to simulate the formation of ice. Following that, in *humidity*, the presence of water is tested through the use of anhydrous copper sulfate and objects impregnated with an aqueous solution of cobalt

chloride II. The final activity is *magic water*, in which a redox reaction using a pre-prepared bottle with a mixture of sodium hydroxide, glucose and methylene blue take place [15].

Stories and related hands-on activities created by school chemistry students

A group of sixteen middle school chemistry students (divided into four smaller groups), that had previously experienced learning acid and base concepts through a storytelling approach, wrote four stories and organized related hands-on activities on the topics *atmospheric pressure*, *states of matter* and *changes of state*, considering the official learning goals set for preschool education in Portugal.

The stories were original and creative, emphasizing particular scientific-related contents. The story *The Adventure of Gutin, Tânia and Carlos* (group 1) follows a dialogue among a penguin, a turtle and a crab about the states of matter and the changes of state they found in their daily lives. As a hands-on activity, students designed a game of cards with images of several common materials for preschoolers to identify the physical state.

The story *Antonieto's day* (group 2) focuses on weather forecasts, highlighting the concept of temperature. As a hands-on activity, a homemade thermometer was proposed, using daily basis material (glass and straw) to explain how the concept of temperature and atmospheric pressure affects the weather forecast.

The story *John and chemistry* (group 3) describes an adventure of John and his friends in the kitchen, where the changes of the states of matter are explored.

Finally, the fourth story, *The life of an Eskimo* (group 4), focuses on the climate changes that have a central role in the adventures of Dimitri, the Eskimo, and Tobok, the dolphin. Groups 3 and 4 collaborated in the construction of a colorful model demonstrating the water cycle. The students used materials that were easily accessible in their daily life such as an aquarium, water and building blocks [7].

Case studies

We summarize here three case studies carried out in the last few years [3, 7, 15] using the stories and the hands-on activities previously described with a common purpose: to boost young children's awareness and comprehension of chemistry through storytelling and a hands-on activities approach.

It is important to note that, prior to the implementation of the case studies, the School/Science Centre Director, the students and their parents, as well as the teachers involved, were informed about the research objectives [16].

Children's drawings and painting activities can provide us with indicators about the child's emotions, thoughts, perceptions, concepts, reactions, preferences, and skills. Thereby, drawings may be used as a tool for assessing the knowledge acquired by a child. In these case studies, drawing activities and written records have been used to gather data [17-18].

Chemistry @ science center: "All in the dark" story and hands-on activities

A group of twenty-nine young students from an elementary school near Coimbra, in Portugal, aged 8 to 10 years old, participated in a study that took place in 2014-2015 at the science center "RÓMULO Centro Ciência Viva da Universidade de Coimbra" [3].



Figure 1 - Example of the students' drawings. The most pictured hands-on activity was colored "flubber" (A); students' drawings representing the students in storytelling moment and all hands-on activities carried out (B) (source: [3]).

To tell the story *All in the dark*, a celebratory atmosphere was created. Students wore hats and were given whistles and party balloons. Some volunteer students were invited to read and represent the story. In the end, students were asked questions about their understanding of the story, placing the emphasis in the chemical elements mentioned and the concepts covered. After the storytelling moment, students went to the space where the hands-on activities related to the story would be held. The activities were *lava lamp*, *filling a balloon* and *colored "flubber"* (as described before). Once all hands-on activities were completed, students were asked questions about their understanding of what they had experienced and started making their drawings. The children's drawings revealed which activity or combination of activities they enjoyed the most during the informal experience at the science center (figure 1).

The table 1 systematizes the themes and the foci of the drawings. Through the drawings, the students have proved themselves able to identify the product, the process and the

parties involved (actors). According to students' drawings, the hands-on activity with the most impact was the *colored "flubber"*, maybe because it was the only one that had a product resultant of the experiment that could be saved. The second most depicted hands-on activity was the *lava lamp*, based on its chemical process. Students felt difficulties in showing, through their drawings, the relationship of each experiment with the story told. However, they illustrated the holistic vision of the experience that they lived, showing the multiple experiments and the storytelling moment.

It is important to emphasize that students have shown themselves to be aware of technical and scientific matters, becoming immersed in the human and social context of the process of building science and scientific knowledge [3].

Chemistry @ elementary school: the story "Aitch-two-o: A drop of water" and hands-on activities

A group of thirty-eight young students from an elementary school in the north of Portugal, aged 8 to 10 years old, participated in a study that took place in 2017-2018 at their school, implemented by a group of researchers from the University of Porto [15]. A free association task was used to collect, at least, three words that students associated to water

Table 1 - Themes and foci of the drawings (adapted from [3]).

Drawings' theme	Drawings' foci				Total
	Product	Chemical process	Actor-centered	Story	
Lava lamp	-	2	-	-	2
Filling a balloon	1	-	-	-	1
Colored "flubber"	5	1	2	-	8
Multiple experiments	1	-	-	1	2
Indefinite or unidentified	-	-	1	-	1
Total	7	3	3	1	14



Figure 2 - Using the adequate props, the story "Aitch-two-o: A drop of water" was told.



Figure 3 - Hands-on activities: surface tension (left) and ice in a minute (right).

before and after the story *Aitch-two-o: A drop of water* had been told. Using adequate props, the story was told (figure 2). Then, related hands-on activities, in which water had a central role tied to the story, were carried out with the active participation of the students: *red cabbage indicator*, *surface tension*, *ice in a minute*, *humidity*, and *magic water* (figure 3).

During the hands-on activities, students were requested to take notes on what they were observing, doing and thinking. Moreover, the students faced the challenge of making predictions of the phenomena, comparing their predictions with the obtained results in the hands-on activities, and then explaining the phenomena observed. The students had a kind of *lab notebook* and all their answers and notes were taken in it. The words that the students associated to water before and after the storytelling moment changed. Before the storytelling, the most common words were *rivers* and *sea* – words related to the liquid state of water in nature – and *drinking* and *thirst* – words related to physiological needs. After the storytelling, the most common words were *ice*, *vapor*, *clouds* and *rain* – words related to concrete examples of the three states of water –, but also their scientific names *solid*, *gaseous* and *liquid*. Students also referred chemical elements present in the water formula: *oxygen* and *hydrogen*. Only a few common words were used both before and after the storytelling moment: *rivers*, *rain* and *liquid*.

Students revealed a strong engagement in the hands-on activities. They were surprised when they saw changes of color in *red cabbage indicator*, *humidity*, and *magic water* (redox reaction) activities, and changes of state in the activity *ice in a minute*. Nevertheless, they showed some difficulties in interpreting the phenomena present in same activities such as: in the *ice in a minute* activity (with a supersaturated solution), nearly half of the students (47%) did not correctly integrate dissonant tactile and visual observations, i.e., the bottle containing the solution was hotter than was expected; however, macroscopically, considering the color and the crystal aspect of the solid, it seemed to be ice (dissonant result: hot ice!).

In the *magic water* activity (redox reaction), students had difficulties in the distinction between water and aqueous solutions, as only 10% of students understood that the mixture used in the experiment contained water, but it was not only water [15]. These preliminary results that come from an ongoing research emphasize the need to further improve the storytelling and related hands-on activities in order to better communicate chemistry to a young audience, considering not

only their features – cognitive skills, social representations, context –, but also the very own specificities of chemistry science (such as complexity, use of difficult-to-understand language and a requirement of mathematical skill, and knowledge at a microscopic level so as to decipher the observed macroscopic evidence).

Chemistry @ preschool: atmospheric pressure, states of matter and changes of state

This study involved fifty-three students from two educational levels: sixteen middle school chemistry students, ages ranging from 13 to 14 years old, and thirty-seven preschool children, aged between 4 and 5 years old, and took place in a preschool in the north of Portugal in 2013-2014. The interaction between the middle school chemistry students and the preschoolers occurred on two separate days: groups 2 and 3 presented their stories and activities in the first day, for one hour, to preschool group A (eighteen children, aged 4); groups 1 and 4 presented their stories and activities two days later, also for one hour, to preschool group B (nineteen children, aged 5).

The preschoolers sat in a circle around the older students while the stories were told, complemented with projected images and animations. Then, the preschoolers participated in the hands-on activities. They were always very interested and curious, being very attentive during the storytelling and interacting with enthusiasm with the speakers at the end. During the practical activities, the preschoolers were equally responsive and proactive. All their drawings displayed some scientific elements related to the storytelling and the hands-on activities. That gives us good indicators that some scientific knowledge was transmitted from older to younger students. There is, however, an apparent tendency: the younger students (group A, aged 4) always chose to represent the characters of the stories, while the older students (group B, aged 5) showed a wider variety of elements. The drawings by group A also show consistency in the illustrations, as most of the students drew the water cycle. Regardless of the students' enthusiasm about the project, they still encountered difficulties in acknowledging the scientific content present in the stories told to them. These difficulties may be related to the novelty effect of the project and the short duration of its implementation. Additionally, it is important to stress that, in line with Wally *et al.* [8], we have also found that this type of activity is an opportunity for the young "teacher-students" to recognize that they actually do know more about science than what they might have thought [7].

Next steps: awareness and comprehension

Despite the fact that our samples are too small to allow generalizations, it could be said, however, that our studies produced indicators which seem consistent with the idea, expressed by several authors, that the use of appropriate and carefully chosen stories, combined with hands-on activities, is a valuable pedagogical approach to promote the attraction of young students to science and teach some of its concepts.

Projects where middle school chemistry students interact with students from preschool also contribute to enhance the cohesive image of the school as a community. The results that we have reached through the implementation of these three case studies raise new questions and suggest further research topics: to investigate if there will be any advantage

in using these stories to teach subjects in formal learning environments, comparing this approach with traditional teaching approaches; and to ensure that the combined storytelling and hands-on activities approach can be carried out systematically, by including follow-up moments and comparing the responses at oral, written, and plastic levels, including an adequate evaluation of the young children's awareness and comprehension of chemistry [19-20].

The author gratefully acknowledges all relevant contribution and suggestions from João Paiva, Luciano Moreira, José Luís Araújo and Sofia Oliveira, who greatly contributed to improve the quality of this work, and thanks also Pedro Teixeira for his professional work as the illustrator of the book Storytelling with Chemistry.

This article is a follow-up to the European Chemistry Mediation Day (Sète (South of France), 23 May 2018) organized by the Chemistry & Society Committee of the "Maison de la Chimie" Foundation.

- [1] Eshach H., Fried M.N., Should science be taught in early childhood?, *J. Sci. Educ. Technol.*, **2005**, *14*, p. 315.
- [2] European Commission, Science education now: a renewed pedagogy for the future of Europe, **2007**, http://ec.europa.eu/research/science-society/document_library/pdf_06/report-roc-card-on-science-education_en.pdf (accessed Nov. 2019).
- [3] Morais C., Storytelling with chemistry and related hands-on activities: informal learning experiences to prevent "chemophobia" and promote young children's scientific literacy, *J. Chem. Educ.*, **2015**, *92*, p. 58.
- [4] Dogru M., Seker F., The effect of science activities on concept acquisition of age 5-6 children groups, *Educ. Sci. Theor. Pract.*, **2012**, *12*, p. 3011.
- [5] McLean K., Jones M., Schaper C., Children's literature as an invitation to science inquiry in early childhood education, *Aust. J. Early Child.*, **2015**, *40*, p. 49.
- [6] Pendergast E., Lieberman-Betz R., Vail C., Attitudes and beliefs of prekindergarten teachers toward teaching science to young children, *Early Child. Educ. J.*, **2017**, *45*, p. 43.
- [7] Morais C., Araújo J.L., Saúde I., Awakening to chemistry through storytelling and practical activities: middle school students interacting with pre-school children, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **2019**, *20*, p. 302.

- [8] Wally M., Levinger E., Grainger D., Employing popular children's literature to teach elementary school chemistry, *J. Chem. Educ.*, **2005**, *82*, p. 1489.
- [9] Fawcett S.E., Fawcett A.M., The "living" case: structuring storytelling to increase student interest, interaction, and learning, *Decis. Sci. J. Innovative Educ.*, **2011**, *9*, p. 287.
- [10] Jacobsen E.K., Slocum L.E., Once upon a time, *J. Chem. Educ.*, **2011**, *88*, p. 366.
- [11] McKean P.B., Chemistry and children's literature: Johnny Castleseed, *J. Chem. Educ.*, **2009**, *86*, p. 548.
- [12] McKean P.B., Chemistry and children's literature: Sun Up, Sun Down, *J. Chem. Educ.*, **2008**, *85*, p. 622.
- [13] Donna S., Why are "hands-on" science activities so effective for student learning?, *Teaching Science*, **2010**, *56*, p. 7.
- [14] Morais C., Teixeira P.M., *Histórias com Química*, QuidNovi, **2012**.
- [15] Morais C., Araújo J.L., Oliveira S., Moreira L., Chemistry in a primary school: storytelling and hand-on activities about water, *Book of Abstracts of the ECRICE 2018 – 14th European Conference on Research in Chemistry Education, EuCheMS, European Chemical Sciences*, **2018**, p. 17.
- [16] Taber K.S., Ethical considerations of chemistry education research involving "human subjects", *Chem. Educ. Res. Pract.*, **2014**, *15*, p. 109.
- [17] Fawson S., Drawing development: historical perspectives, developmental stages, current approaches, *Psychol. Educ. Rev.*, **2009**, *33*, p. 3.
- [18] Chang N., What are the roles that children's drawings play in inquiry of science concepts?, *Early Child Dev. Care*, **2012**, *182*, p. 621.
- [19] Araújo J.L., Morais C., Paiva J.C., Poetry and alkali metal: building bridges to study the atomic radius and the ionization energy, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **2015**, *16*, p. 893.
- [20] Moreira L. et al., The social representations of (green) chemistry and robotics among teenagers: an exploratory study, *Proceedings of EDULEARN16 Conference – 8th Annual International Conference on Education and New Learning Technologies*, **2016**, p. 5209.

Carla MORAIS,

Assistant Professor at Faculty of Science of the University of Porto (Portugal), member of the Science Education Unit at the same Faculty and also member of the Centre for Research in Chemistry at the University of Porto (CIQUP - RG5: Education, Science Communication and Society).

*E-mail: cmorais@fc.up.pt



Pedro Teixeira's illustration for the story *Aitch-two-o* in the book *Histórias com Química* (see p. 44).

La bibliothèque scientifique du parfumeur Guerlain

Résumé Les ouvrages scientifiques de la Maison Guerlain, la plus ancienne maison de parfumerie de luxe française, constituent un fond exceptionnel permettant de suivre l'évolution des recherches et des approches de fabrication des parfums et cosmétiques sur près de deux siècles. Cet article présente une sélection d'ouvrages anciens et contemporains.

Mots-clés Parfums, cosmétiques, Guerlain, bibliothèque scientifique, innovation.

Abstract **The scientific library of perfumer Guerlain**

The scientific books of Guerlain, the oldest French luxury perfume house, are an exceptional heritage collection to follow the evolution of research and approaches for perfumes and cosmetics creation over nearly two centuries. This article presents a selection of ancient and contemporary books.

Keywords Perfumes, cosmetics, Guerlain, scientific library, innovation.



Figure 1 - Boutique de la rue de la Paix. © Collection privée.

Créée en 1828, la Maison Guerlain est la plus ancienne maison de cosmétiques et de parfumerie de luxe française. Après avoir travaillé comme commis voyageur pour différentes maisons de parfums, son fondateur, Pierre François Pascal Guerlain, part en Angleterre se perfectionner en formulation. À son retour, il débute son activité en important quelques produits anglais et en créant les siens. La maison qu'il crée devient, année après année, un des fleurons de l'industrie du luxe et de la culture française [1-2]. Les bibliothèques de travail de scientifiques en chimie, physique et médecine ou pharmacie sont peu étudiées. Seuls quelques catalogues de ventes publiques des bibliothèques de scientifiques nous sont parvenus et sont souvent les uniques sources d'information. La description des ouvrages vendus est souvent sommaire, quand il ne s'agit pas de lots de livres sans précision aucune [3-5]. À ce jour, peu d'information est disponible sur les bibliothèques de grands noms des cosmétiques et de la parfumerie française. Connaître une bibliothèque scientifique, c'est nouer un lien avec un fil de connaissances utilisées par un chercheur à une époque donnée. La bibliothèque scientifique qui est arrivée jusqu'à nous est conservée par la direction du Patrimoine Guerlain [6]; elle compte 194 ouvrages pour la partie ancienne et plus de 320 pour la partie contemporaine.

Les ouvrages de la période ancienne

Ces ouvrages datent du XVIII^e siècle jusqu'aux années 1940. D'après les numéros figurant sur les ouvrages conservés, on peut supposer que la « bibliothèque ancienne » comportait plus de 480 volumes. L'ancienneté des plus vieux volumes et la présence, sur certains volumes, de différents modèles d'étiquettes « Guerlain 15 rue de la Paix » laissent à penser que cette bibliothèque a été créée par le fondateur de la maison et enrichie par ses successeurs. En effet, si une première boutique ouvre dès 1828 au 42 rue de Rivoli, Guerlain déménage en 1840 au 15 rue de la Paix, nouveau quartier de toutes les élégances. Un laboratoire y jouxte la boutique (figure 1). Le recensement et l'analyse de ces sources documentaires permettent de suivre l'évolution des sciences et de mieux comprendre leur influence dans les créations des cosmétiques et des parfums Guerlain. Nous faisons ici un point sur quelques ouvrages clés de cette bibliothèque, qui ont probablement joué un rôle dans les créations Guerlain (produits de soin, de maquillage et parfums).

Les ouvrages classiques anciens

Les plus anciens volumes de la bibliothèque, qui datent majoritairement du XVIII^e siècle, concernent la parfumerie, la chimie pharmaceutique et les composés naturels des trois règnes de la nature chers aux pharmaciens : les règnes minéral, végétal et animal. On trouve deux éditions du célèbre ouvrage *Le parfumeur royal ou l'art de parfumer* de Simon Barbe, la première et rare édition de 1699 chez Augustin Simon Brunet et une édition de 1761 chez Saugrain. Cette compilation de recettes est le premier grand traité de cosmétique et de parfumerie destiné à diffuser un savoir de spécialiste. On y trouve à côté, dans une belle reliure plein veau, l'édition originale du *Traité de la thériaque* de Christophe de Jussieu, *Maître Apothicaire en la Ville de Lyon*, édité en 1708. Il s'agit d'une assez rare monographie qui décrit l'art de préparer la thériaque, remède très ancien à vocation universelle, à base d'opium et de substances médicamenteuses, que tout apothicaire ou chimiste de l'époque se devait de posséder. L'exemplaire porte un ex-libris manuscrit de « Claude Antoine Claironet Med, pharmacolitanus (grayalensis ?) », qui nous laisse penser qu'un précédent possesseur de l'ouvrage était médecin.

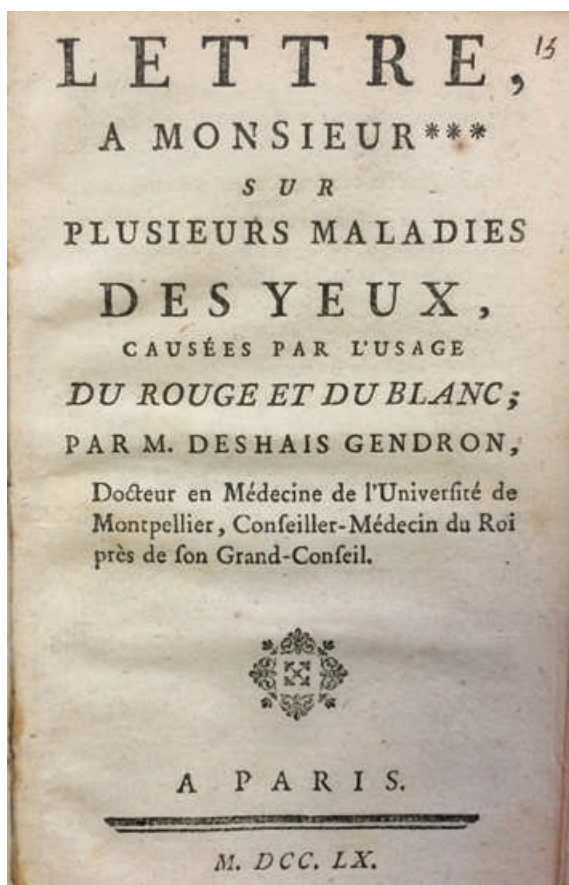


Figure 2 - Lettre sur plusieurs maladies des yeux causées par l'usage du rouge et du blanc, 1760. © Patrimoine Guerlain.

Comme dans de nombreuses bibliothèques de l'époque, outre la pharmacopée royale et galénique de Charras*, Lemery est présent avec son *Cours de chimie* publié chez Jean Thomas Hérisant en 1756*. Sur une page précédant la page de titre se trouve imprimé « *Gautier de Claubry* » ; on peut en déduire que ce livre a appartenu à Charles Daniel Gautier de Claubry (1738-1821), docteur en médecine et chirurgien de Monsieur le Comte d'Artois.

Un petit ouvrage (reliure postérieure) contient deux très rares textes : le premier est *Prospectus ou monographie publicitaire du Rouge végétal du sieur Collin*, publié en 1772*. Le permis d'imprimer est signé par Monsieur de Sartine, à cette date encore lieutenant général de police et qui deviendra ministre de la Marine deux ans plus tard. Le texte sur ce maquillage reçoit un avis favorable après examen le 7 mars 1772 par l'Académie royale des sciences, le rapport étant signé par Louis Claude Bourdelin (1696-1777), médecin et chimiste, membre de l'Académie royale des sciences, et Pierre Joseph Macquer (1718-1784), médecin et chimiste, professeur de pharmacie à la Faculté de médecine de Paris. Est relié à sa suite le texte d'une *Lettre à Monsieur XXX sur plusieurs maladies des yeux causées par l'usage du rouge et du blanc*, signé par M. Deshais Gendron à Paris de 1760. Ce dernier est professeur et démonstrateur royal pour les maladies des yeux aux Écoles royales de chirurgie. Natif d'Orléans, il était docteur de l'Université de Montpellier et le neveu de Claude Deshais Gendron, oculiste réputé (on préfère aujourd'hui le terme ophtalmologiste), médecin du frère de Louis XIV et du Régent. Ce texte donne la composition des cosmétiques en question (céruse, bismuth, sel de saturne...) et fait état de leurs effets secondaires : conjonctivites, larmolements continus, rougeurs des paupières... Il s'agit d'un des premiers textes qui relie les

effets néfastes observés de cosmétiques à base de plomb à leur composition (figure 2).

On trouve également un volume comprenant *L'art de conserver sa santé* de l'École de Salerne par B.L.M. (Antoine-Agustin Bruzen de La Martinière), édité en 1739 chez J. Moris de Bruxelles, relié avec un texte intitulé *Secret pour conserver la beauté des dames*.

La science du XIX^e siècle : un siècle de progrès

Dès le XVII^e siècle, la chimie, par une approche expérimentale structurée, remplace progressivement l'alchimie. Les apothicaires Nicaise Lefebvre (1610-1669), Nicolas Lémery (1645-1715) et Guillaume-François Rouelle (1703-1770) ont été des précurseurs dans l'arrivée de la chimie moderne par une approche nouvelle basée sur la description précise des opérations de chimie réalisées et des résultats. Bayen, Priestley et Lavoisier ouvrent définitivement les portes de la chimie moderne qui va, progressivement au cours du XIX^e siècle, transformer la société.

L'art du parfumeur ou Traité complet de la préparation des parfums, cosmétiques, pommades, pastilles, odeurs, huiles antiques, essences, bains aromatiques, et des gants de senteurs, etc... de « DJF » ci-devant parfumeur de la cour, édité chez Delalaire en 1801*, nous décrit avec précision nombre de recettes. Ainsi page 192, on trouve la recette du « blanc de perle », que l'on peut « incorporer dans des pommades ou délayer avec des eaux de nénuphar ou de lys. » Cette appellation « blanc de perle » sera donnée à une ligne de soins cosmétiques blanchissants par Guerlain dans les années 2000. On trouve également dans cet ouvrage rédigé par Fargeon (1748-1806), parfumeur de la Cour, de très intéressants passages sur les différents rouges que les élégantes peuvent utiliser pour magnifier leur beauté. On y découvre nombre de produits vendus à l'époque : des eaux odorantes simples, des « esprits ardents », des huiles essentielles, la fabrication des vinaigres de toilette, des préparations pour embellir le teint, des huiles (de talc, de perles), ainsi que des « préservatifs » contre les marques de la petite vérole, mouches (à base de taffetas) (figure 3), pommades pour les lèvres, savons, liqueurs pour parfumer les gants, onguents dépilatoires...

L'ouvrage *Recherches sur la découverte de l'essence de rose* du sieur L. Langlès (1763-1824), publié en 1804 par l'Imprimerie nationale*, est enrichi de nombreuses références à des auteurs orientaux et contient des notes en arabe et en persan [7].

À côté de ces ouvrages de chimie et de recettes diverses, une source originale est le *Mémorial du chimiste manufacturier* de

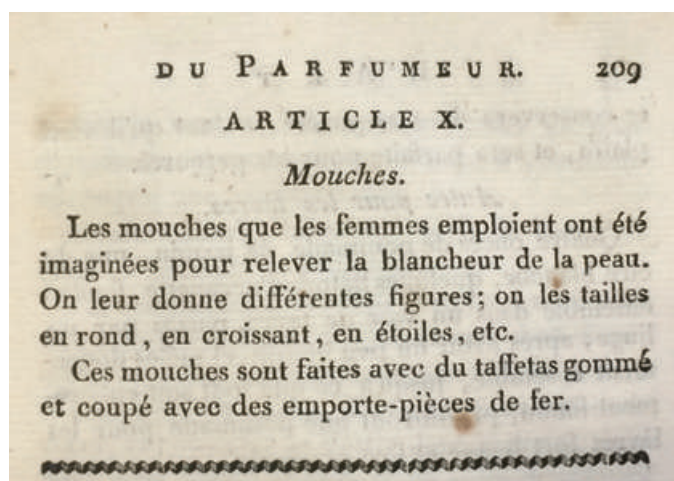


Figure 3 - Article sur les mouches, extrait de *L'art du parfumeur*. © Patrimoine Guerlain.

Colin Mackenzie, édité chez Barrois l'Ainé en 1824. Celui-ci traite essentiellement des alliages, des principes de physique et détaille de nombreux réactifs chimiques qui peuvent être utiles aux formulateurs ou pour l'analyse de composés. À l'époque, les différents produits cosmétiques contiennent des extraits de plantes et Guerlain, en permanence à la recherche de nouveautés, souhaite utiliser les plus efficaces. Nouvelles plantes, nouveaux colorants naturels toujours plus stables permettront d'avoir un avantage concurrentiel.

Le classique *Dictionnaire des drogues simples et composées* de A. Chevallier et A. Richard, publié chez Béchét Jeune en 1827, complète l'ouvrage d'Achille Richard, *Botanique médicale ou histoire naturelle et médicale des médicaments, poisons et des aliments tirés du règne végétal*, publié chez le même éditeur en 1823 [8]. Béchét jeune, qui est le libraire de l'Académie royale de médecine puis de la Faculté de médecine de Paris, associé à Labé, publie en 1841 le *Traité de thérapeutique et de matière médicale* d'Armand Trousseau (1801-1867) et de son élève Hermann Pidoux, qui figure aussi dans la bibliothèque. Curieusement, on ne trouve pas d'exemplaire du *Dictionnaire des altérations et falsifications* qu'Alphonse Chevallier a rédigé avec Ernest Baudrimont et qui a connu plusieurs éditions. Peut-être cet ouvrage ne nous est-il tout simplement pas parvenu. Par contre, figure un ouvrage intitulé *Documents sur les falsifications des matières premières alimentaires*, imprimé en 1882 par le Laboratoire municipal de la ville de Paris.

Si sous l'Empire et la Restauration, moustaches, barbes et favoris étaient fréquents et demeuraient le privilège d'une partie de l'armée, ce n'est que bien plus tard, après le Second Empire, que la barbe prit son essor. Les messieurs utilisaient alors différentes sortes de cires et d'huiles pour maintenir leurs moustaches en forme, allant jusqu'à les inclure dans des armatures qui se mettaient durant la nuit. En 1837, un *Traité anatomique, physiologique et pathologique du système pileux et en particulier du cheveu et de la barbe* fait état de recherches menées sur la pathologie du système pileux « depuis 10 ans », et y traite de l'anatomie et physiologie du système pileux. Il donne également de nombreuses informations sur ses pathologies : xérotixie ou sécheresse des cheveux, hydrotrixie, trixomalaxie ou humidité excessive des cheveux, décoloration capillaire chez les jeunes sujets, chute temporaire et permanente des poils, calvitie, affections ulcéraives des bulbes, plique polonaise, teigne... [9]. Autant de précieuses informations qui vont inspirer et aider la Maison Guerlain à créer avec succès les premiers produits d'hygiène et de soin pour la chevelure et la barbe. Au catalogue de la maison, on trouve la véritable moelle de bœuf, le *Stilboïde* pour la chevelure, l'huile athénienne pour les cheveux, la crème de *Cydonia* pour lisser et fixer les cheveux, le liparolé de quinine – composé dit pomade de Dupuytren – contre l'alopecie, la crème saponine d'ambrosie pour la barbe.



Figure 4 - Étiquette « Guerlain 15 rue de la Paix » figurant sur l'édition de 1843 du *Formulaire Magistral* de Bouchardat. © Patrimoine Guerlain.

La bibliothèque possède aussi la deuxième édition du *Nouveau formulaire magistral* d'Apollinaire Bouchardat, édité chez Germer-Baillière en 1843* [10]. Bouchardat (1806-1886), pharmacien en chef à l'Hôtel-Dieu de Paris, y décrit les formules des préparations médicamenteuses les plus utilisées et leur mode de préparation (figure 4). Le lecteur retiendra

(page 45) que « quand on compose une formule, trois choses doivent surtout préoccuper : 1° le choix de la substance active, 2° la dose, 3° les associations. » Le *formulaire* cite (page 291) la *Liqueur de Gowland* suivie du *cosmétique de Siemerling* de composition très proche, mais pas la « lotion de Guerlain » dérivée de la *Lotion de Gowland* et dont le perfectionnement réduisait la toxicité.

On trouve également le *Traité de pharmacie pratique* d'Eugène Soubeiran (1797-1859), directeur de la pharmacie centrale des hôpitaux, professeur à l'École de pharmacie. La quatrième édition de 1853 décrit avec précision les médicaments végétaux, opérations pharmaceutiques, médicaments externes, hydrolés...

La seconde moitié du XIX^e siècle voit la bibliothèque s'enrichir de livres au contenu nouveau. L'histoire des drogues et produits naturels est représentée par la sixième édition de 1869, en quatre volumes, de l'*Histoire naturelle des drogues simples** du pharmacien français Gaston Guibourt (1790-1867), spécialiste des quinquinas. Devenu un classique de la matière médicale, cet ouvrage associe descriptions précises, illustrations, usages et notions de chimie. En complément, figure l'*Histoire des drogues d'origine végétale* publié par Octave Doin, qui est la traduction de l'ouvrage en langue anglaise *Pharmacographia* de Friedrich August Flückiger et Daniel Hanbury* qui ouvre la voie de la pharmacognosie moderne [11]. La pharmacognosie est la science traitant des matières premières et des substances à potentialité médicamenteuse d'origine végétale, animale ou minérale.

Le *Cours élémentaire de chimie* de M. Regnault (4^e édition de 1854) en quatre tomes traite de la cristallographie, des éléments, des réactions chimiques, des métaux... Henri-Victor Regnault (1810-1878) – ingénieur des mines, titulaire de la chaire de physique générale et expérimentale du Collège de France en 1841 et directeur de la manufacture impériale de Sèvres de 1851 à 1871 – est l'un des pionniers de la photographie. Il développe ici une chimie plus minérale.

La bibliothèque peut s'enorgueillir d'un ouvrage remarquable et rare par son esprit novateur qui n'a pas échappé aux historiens de la parfumerie. Dans sa thèse pour l'obtention du doctorat en médecine (Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux, année 1898-1899), Étienne Tardif, élève du service de santé de la Marine, détaille une *Étude critique des odeurs et des parfums, leur influence sur le sens génésique*. Il décrit l'influence des parfums sur la sexualité, la circulation, la respiration animale (grenouille et lapin) et humaine (enfant, adulte) et sur le système nerveux. Il y teste le parfum de Guerlain « Jicky » et constate une accélération du rythme respiratoire, qu'il confirme chez l'adulte mais pas chez l'enfant. L'ouvrage est orné d'une dédicace manuscrite de l'auteur à Aimé Guerlain, qui créa ce parfum en 1889 en hommage à une jeune Anglaise, un amour de jeunesse. C'est l'un des premiers parfums qui utilise des molécules synthétiques associées à une note animale (civette, ambre gris, musc et sébum de castor). Si son travail est dédié à Monsieur A. Taillotte, pharmacien principal de la Marine, sa dédicace manuscrite en début d'ouvrage à Aimé Guerlain allie humour et admiration : « À monsieur Guerlain qui ne généralisera pas, d'après mes expériences, de la grenouille ou du lapin aux élégantes qui ne peuvent se passer de ses produits, délicieux, utiles et agréables. Avec mes remerciements bien sincères, Dr E. Tardif, Saïgon, Cochinchine. » En effet, en 1899, l'année suivant la soutenance de sa thèse, il partit pour l'Indochine comme médecin aide-major des troupes coloniales, puis au Congo.

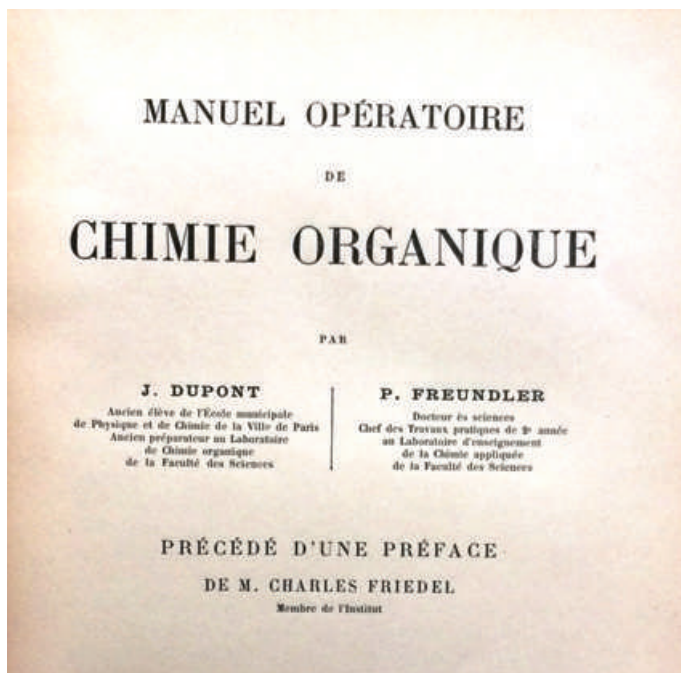


Figure 5 - Manuel opératoire de chimie organique, 1898. © Patrimoine Guerlain.

À la fin du XIX^e siècle, tout s'accélère. Une nouvelle chimie, une nouvelle biologie, une révolution des sciences physiques voient le jour. Progrès scientifiques et innovations vont transformer la vie quotidienne, y compris des chercheurs, et influencer la création de produits et leur industrialisation [12] : l'invention du tramway en 1871, la première ligne téléphonique en 1877, la définition des acides et des bases en 1884, l'inauguration de l'Institut Pasteur en 1888, la mesure du pH par une électrode en 1897...

Les ouvrages de chimie moderne

Les ouvrages de chimie moderne apparaissent dans la bibliothèque avec l'*Abrégé de chimie* de Jules Pelouze, pharmacien, grand chimiste français (1807-1867) [13], et d'Edmond Frémy, professeur de chimie à l'École polytechnique (1814-1894), publié en 1853 chez Masson.

On trouve également le grand *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* d'Adolphe Wurtz, le célèbre médecin chimiste organicien strasbourgeois, publié chez Hachette. C'est en fait bien plus un recueil de monographies sur différents aspects de la chimie qu'un dictionnaire. L'introduction, ou « discours préliminaire », rappelle l'histoire des différentes doctrines chimiques depuis Lavoisier : Dalton, Gay-Lussac, Berzelius, Laurent, Gerhardt. Les six volumes (plus de 600 pages chacun) sont une mine d'informations sur les caractéristiques de très nombreux composés ; tous d'éditions différentes (entre 1892 et 1907), ils sont complétés par des suppléments.

La chimie des huiles essentielles de cette époque est abordée avec *The book of perfumes* d'Eugène Rimmel (publié en 1865), *La fabrication des essences et des parfums* de J.-P. Durville (1893) et *Les huiles essentielles* de E. Charabot, J. Dupont et L. Pillet (1899).

Présent dans la bibliothèque, le *Manuel opératoire de chimie organique* de Dupont et Freundler, publié en 1898 chez Hachette, comporte une dédicace manuscrite de Justin Dupont à « Messieurs Guerlain ». Cet ouvrage important est préfacé par le grand chimiste de l'Institut Charles Friedel (1832-1899) (figure 5). Il regroupe des méthodes générales de purification, la détermination des constantes physiques,

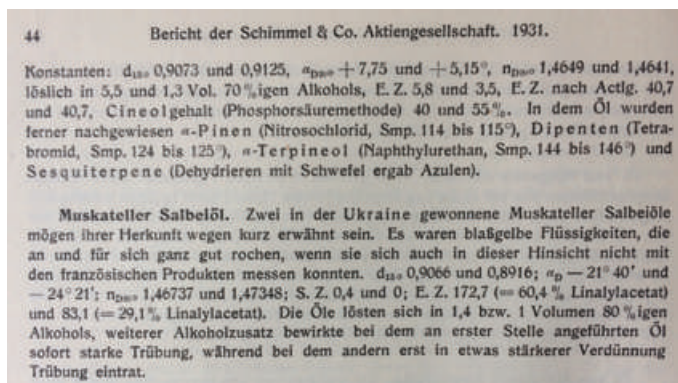


Figure 6 - Monographie sur la sauge sclarée dans l'ouvrage sur les huiles essentielles, Schimmel & Co., 1900. © Patrimoine Guerlain.

d'analyse élémentaire et donne des détails sur différentes familles chimiques. Justin Dupont (1869-1943) est un chimiste qui a énormément œuvré pour la science des parfums. Il crée à Argenteuil, en 1906, sa propre société spécialisée dans les huiles essentielles et produits de parfumerie artificiels, en particulier résistants à l'action de la lumière, et synthétise ainsi l'héliotropine, la vanilline, la coumarine... Il fabrique des parfums artificiels qu'il met à disposition des parfumeurs et commercialise aussi des essences de néroli, d'ylang-ylang, le *Phixia* (arôme de cyclamen), de violette, de muguet. Paul Freundler (1874-1942), avec qui il a rédigé son manuel, est un chimiste spécialiste en stéréochimie et chimie organique. La parfumerie est entrée dans une nouvelle ère, celle des matières premières naturelles purifiées et des matières de synthèse. Les parfums associent les deux et deviennent plus subtils, plus stables, attirant une nouvelle clientèle.

Les cosmétiques, produits de soin et de maquillage vont également faire appel à de nouvelles matières premières issues de nouvelles sources à travers le monde et dérivées de la chimie du pétrole (paraffine, huiles minérales, hydrocarbures). Un volume de la revue *Les corps gras industriels* de 1889 est un recueil éclectique d'informations et courtes notes sur des sujets des plus divers : falsification de l'axonge par de l'huile de coton, cire minérale ou premier spécimen d'ozokérite produit aux États-Unis, la fluidité des huiles, l'analyse de différents talcs...

La chimie des huiles essentielles est représentée par la traduction par Edward Kremer de l'ouvrage *Essential oils* rédigé à la demande de la société Schimmel & Co. (Leipzig) par les deux pionniers de la chimie aromatique, E. Gildemeister et F. Hoffmann, et publié en 1900 par la revue *Milwaukee Pharmaceutical* (figure 6).

Témoins de l'essor de la chimie organique, différents volumes du *Handbuch des organischen Chemie* du grand chimiste russe-allemand Friedrich Beilstein (1838-1906), édités entre 1899 et 1906, figurent en bonne place dans la bibliothèque.

Émile Bontoux, ingénieur de l'École de chimie industrielle de Lyon, écrit à partir des travaux de Julius Isidor Lewkowitsch (1857-1913) un véritable manuel de la science des corps gras. Origine, chimie, propriétés, dosages... sont décrits avec précision dans son livre *Technologie et analyse chimique des huiles, graisses et cires* publié chez Dunod. Paraffines, cires issues du pétrole se font remarquer par leurs remarquables propriétés physico-chimiques et deviennent des matières de choix pour les crèmes, laits, préparations de maquillage et de traitement du cheveu. Ce livre (édition de 1929) possède un cachet « GUERLABO » sans adresse.

Le *Dictionnaire des produits chimiques commerciaux et des drogues industrielles* d'A. Chapelet condense en quelque 300 pages les différents noms des substances chimiques, dont certaines ne sont plus ou peu utilisées. La bibliothèque en possède la troisième édition de 1947, la première datant de 1930. On assiste à une harmonisation des noms et des définitions chimiques qui facilite les échanges et la compréhension entre chercheurs universitaires et industriels.

Ouvrages d'intérêt complémentaires

La bibliothèque contient aussi des ouvrages assez généraux traitant de l'économie des matières premières ou décrivant l'activité de fournisseurs et de concurrents. Les données qu'ils contiennent ont pu guider les créateurs dans le choix économique, la rareté et les contraintes d'approvisionnement des matières utilisées. Le *Bilan économique de la France*, publié en 1926, est une synthèse de dix ans de la production coloniale et des besoins de la métropole entre 1914 et 1924. Il contient de très nombreuses informations qualitatives et financières concernant l'agriculture, les plantations, les plantes oléagineuses, le café, le thé, les aromates... On y trouve un article d'Émile Perrot, professeur renommé de la Faculté de pharmacie de Paris, sur les plantes médicinales et à essence. D'autres articles sur les textiles, les substances tannantes et tinctoriales, le caoutchouc, les résines, les laques, les cires, la sériculture, etc., sont sources de précieuses informations. Puis l'ouvrage donne des monographies quantitatives et financières pour chaque « colonie ». Enfin, des monographies de sociétés partenaires ou fournisseurs possibles dans différents domaines (pharmacie, industrie chimique, verrerie, parfumerie...) donnent de nombreux détails sur leurs équipements et machines utilisés dans leur activité. Pour la parfumerie, on a ainsi accès à l'histoire et à des informations industrielles sur Gattefossé, Antoine Chiris, L.C. Junillon, Justin Dupont, Lautier Fils, Roure Bertrand Fils, la parfumerie et savonnerie Maubert, L.T. Piver et Roger Gallet.

On notera également dans la bibliothèque un dictionnaire latin-français, français-grec, et un dictionnaire général et grammatical.

La grande diversité de sujets et des ouvrages qui nous sont parvenus illustre la curiosité dont ont fait preuve les créateurs sur plusieurs générations. En un peu plus d'un siècle, parallèlement à l'évolution des sciences, la création des produits passe du statut empirique de recettes à celui de formules plus complexes et mieux maîtrisées. On remarquera que les ouvrages suivaient les grandes évolutions des préparations pharmaceutiques, de la chimie minérale et organique, l'utilisation des produits naturels, de leur qualité, de leur production, mais aussi des critères économiques nécessaires à l'industrialisation du début du XX^e siècle.

Les ouvrages de la période contemporaine

Un grand nombre d'ouvrages de la période contemporaine (plus de 320), essentiellement publiés après les années 1950, sont répertoriés et aujourd'hui conservés dans « La Ruche », la nouvelle usine ultramoderne de Chartres inaugurée en 2015. Ces ouvrages ont été acquis par les créateurs de Guerlain et, avec le développement d'une approche de plus en plus scientifique, par les directeurs des laboratoires. Sur les conseils du chimiste Justin Dupont, René Alquier crée et prend en 1938 la direction d'un « laboratoire de recherche et développement » hébergé dans l'usine Guerlain de Bécon-les-Bruyères,

puis de Courbevoie [14]. René Alquier dirige ce laboratoire jusqu'à son déménagement en 1973 dans l'usine de Chartres. Le laboratoire de création de parfums reste à Chartres jusqu'à l'ouverture d'une usine dédiée aux parfums à Orphin près de Rambouillet. À Chartres, c'est un autre chimiste, Jacques Leblay, qui prend la succession de René Alquier et assure pendant plus de vingt ans la création et le développement de nouvelles lignes de maquillage et de soin de la peau (Issima, Évolution, Odély). Les ouvrages « modernes » ont été conservés au cours des différents déménagements, la direction et le personnel de Guerlain portant un attachement tout particulier à ce patrimoine unique. Le nombre de livres conservés et les thèmes traités permettent de suivre et d'analyser l'évolution des avancées de la recherche en chimie et cosmétologie entre 1950 et les années 2000 (voir *tableau*). Les ouvrages les plus récents restent en libre accès pour le personnel des laboratoires.

Répartition des ouvrages modernes.

Année de publication	1930-1950	1950-1970	1970-1990	Après 1990
Nombre d'ouvrages	37	89	122	57

Dans cette partie plus contemporaine de la bibliothèque, on trouve de nombreux « *Handbooks* » sur les matériaux, le *Harrys Cosmetology*, le *Chemistry and manufacture of cosmetics* de G. de Navarre, le *Dictionnaire CFTA* (Cosmetic Toileteries Fragrance Association) des éditions du *Merck Index*, des pharmacopées (BP, USP, National Formulary), des extraits du *Journal officiel*, des traités de chimie organique ou sur la normalisation et les normes, des manuels de sécurité... Par exemple, le *Traité de chimie organique* en six volumes de Grignard, Dupont et Loquin, publié chez Masson en 1947-1949, est construit avec un côté pratique, voire critique, et non encyclopédique. Il traite de méthodes d'analyses, de dissolution colloïdale, de gels et gelées, de coagulation, de pectonisation, de suspension, d'émulsion, de polymérisation de réaction, de distillation, et donne de nombreuses monographies sur les différentes fonctions et familles chimiques (cétones, aldéhydes, glycols, alcools...). C'est une véritable bible pratique et moderne à disposition des formulateurs qui utilisent la physico-chimie pour construire leurs nouveaux produits. Grâce au développement des connaissances des lois régissant les dispersions, les émulsions, les cristaux liquides, et au développement continu de nouvelles matières toujours plus performantes, la cosmétologie est entrée dans une démarche de plus en plus scientifique, tout en conservant ses savoir-faire.

L'examen des ouvrages conservés nous livre des informations inédites. Ainsi, au milieu des ouvrages assez récents se trouvent deux ouvrages dédiés plus anciens. Le *Rapport des Industries chimiques (classe 87a) à l'exposition coloniale internationale de 1931* est dédié par Justin Dupont à Jean-Jacques Guerlain (le père du parfumeur Jean-Paul) et l'ouvrage le *Groupe des industries chimiques (classes 87a, b, 88, 89, 90) à l'exposition coloniale internationale de 1931* rédigé par le docteur Jean Coirre est dédié à Jean-Pierre Guerlain (*figure 7*). Leur conservation ici s'explique par le fait que les créateurs de parfums Guerlain avaient leur laboratoire au sein de l'usine de Chartres.

La période 1930-1950 est peu représentée mais voit l'apparition des premiers ouvrages dédiés à la biologie cutanée. Ainsi,

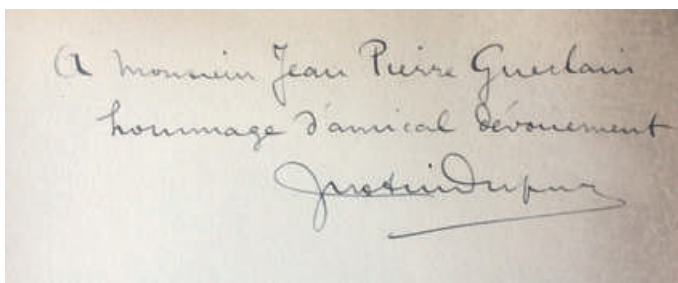


Figure 7 - Autographe de Justin Dupont, 1931. © Patrimoine Guerlain.

un ouvrage de 1932 de Spillmann, Verain et Weiss intitulé *Le pH en dermatologie* décrit la relation entre le pH cutané et différentes dermatoses. Cet ouvrage se caractérise aussi par un tampon à l'encre « GUERLABO 10 rue Vauquelin Paris V^e ». Ce tampon est intéressant car l'adresse indiquée est celle de l'École ESPCI de Paris d'où est diplômé René Alquier qui a rejoint Guerlain avant-guerre comme directeur des laboratoires. Les usines Guerlain de Bécon-les-Bruyères ayant été bombardées en 1943, une hypothèse est que René Alquier y ait trouvé refuge et établi provisoirement un laboratoire.

Un autre ouvrage de 1947 (donc postérieur au précédent) de Gattefossé, intitulé *Dermatologie esthétique*, contient un autre tampon, « GUERLABO 22 rue de Bois Colombes, Bois Colombes » (Seine), dont l'adresse est celle de l'usine dite de Bécon, ce qui laisse supposer que l'appellation « GUERLABO » est antérieure aux bombardements.

La *Chimie des vitamines et des hormones* est traitée dès 1937 dans un ouvrage publié chez Gauthier-Villars par J. Sivadjan, docteur ès sciences.

La publication à Lyon en 1941 de l'ouvrage *Recherche sur la physiologie de la peau* par Jonquière, Cuilleret, Mahler et Gattefossé ouvre sur une vision plus moderne de la peau et de la cosmétique. Le dermatologue lyonnais Jean Gaté ne s'y trompe pas quand dans la préface, il décrit ce livre comme « un ouvrage sur la diversité, la complexité et la physiologie du revêtement tégumentaire » dont le premier chapitre assimile et modélise la peau comme un gel protéique plus ou moins hydraté.

L'ouvrage de formulation publié en 1946 de René Maurice Gattefossé et du Dr H. Jonquière, *Techniques des produits de beauté*, contient de nombreuses monographies de matières premières et d'exemples de formules. Cet ouvrage, très usagé, a très probablement servi d'inspiration et de référence à la création des produits cosmétiques. Les rubriques huiles de beauté, désodorisants, lotions, masques, crèmes, fards, aromatisation, opothérapie, hormonothérapie, vitaminothérapie et embryothérapie nous renseignent sur les formules de l'époque dont la composition ne figurait pas sur l'emballage, contrairement à aujourd'hui.

À partir des années 1960, on assiste à une véritable révolution des sciences chimiques et biologiques, en particulier grâce à la chimie analytique, la physique et l'imagerie. Les produits sont testés et évalués. De nouveaux appareillages voient le jour et sont progressivement implantés dans les laboratoires des maisons de cosmétiques. Les polymères filmogènes, des copolymères de dérivé de glycol, des tensioactifs non ioniques stabilisent les émulsions et augmentent leur sensorialité. Les techniques d'émulsification et de broyage permettent l'obtention de particules plus fines et mieux dispersées, d'où des effets nouveaux sur la peau. Grâce à l'embauche de nouveaux scientifiques spécialisés – ingénieurs, pharmaciens,

physiciens, biologistes, chimistes –, de nombreuses innovations et une approche plus scientifique de la cosmétique voient le jour [15-18].

On remarque ainsi l'apparition dans la bibliothèque de traités ciblés sur les sujets scientifiques d'une époque de révolution des connaissances en cosmétologie, les années 1980-2000 : traités sur les liposomes, les microémulsions, les surfactants non ioniques, les liens nutrition et peau, les horloges biologiques, les effets des rayonnements ultraviolets (en particulier UVA), la réglementation, les méthodes alternatives à l'expérimentation animale, la biologie de la peau, la phytochimie et la pharmacognosie, les vitamines, les hormones, les psoralènes, la dermatologie esthétique. Avec les progrès fulgurants des méthodes et des instruments d'analyse, il est logique de trouver de nombreux ouvrages sur les méthodes analytiques modernes (chromatographies TLC, GC, HPLC, spectroscopies...).

Jusque vers les années 1990, une recherche bibliographique en chimie et sciences apparentées était manuelle et passait par des index dits « Chemical Abstracts » émis par l'American Chemical Society qui regroupaient les références bibliographiques selon un système de mots-clés (figure 8). L'index de termes anglais donnait accès à des références de résumés en anglais d'articles qu'il était possible (ou pas) de commander par la suite [19]. Tout ceci se faisait majoritairement en bibliothèque publique et nécessitait d'importants linéaires. La révolution d'Internet, avec l'accès en ligne gratuit ou payant d'ouvrages numérisés ou d'articles scientifiques, conduit à une dématérialisation et à de nouvelles stratégies de veille technologique [20]. La question se pose de savoir si la diversité et l'obsolescence rapide des outils informatiques risquent de rendre plus difficile le travail de l'historien des sciences dans le futur.

Figure 8 - Publicité pour Chemical Abstracts, 1984. © Collection privée.

Les auteurs remercient Chrystelle Gatelier et Laura Meneau de Guerlain pour leur aide précieuse, ainsi que L. et E. Bonté pour leur relecture avisée.

Notes et références

* Les ouvrages marqués d'un astérisque sont ceux ayant une étiquette « Guerlain 15 rue de la Paix Paris ».

[1] *La saga Guerlain 1828-2008, Guerlain 180 ans*, Ed. Guerlain, 2008.

[2] *Secrets de beauté*, www.biusante.parisdescartes.fr/cosmeto/fr/debut.htm

[3] Richard J., *La Bibliothèque de Jean Astruc, médecin des Lumières, Hist. Sci. Med.*, 2001, 35, p. 99.

[4] *Catalogue des livres de chimie, technologie et autres composant la Bibliothèque de feu M. d'Arcet*, J.B. Baillière, **1844**.

[5] *Catalogue des livres d'histoire naturelle composant la bibliothèque de feu Adolphe Brongniart, membre de l'Institut*, E. Deyrolle et Fils, **1876**, Paris.

[6] Bibliothèque scientifique Guerlain, Direction du Patrimoine Guerlain, Levallois.

[7] Louis Mathieu Langlès (1763-1824), originaire de l'Oise, membre de l'Institut, est le fondateur de l'École spéciale des langues orientales et conservateur des manuscrits orientaux à la Bibliothèque nationale puis impériale et royale. Ses connaissances des langues orientales et sa documentation unique à l'époque en font un personnage et auteur clé de l'orientalisme en ce début de XIX^e.

[8] On note, imprimée en tête d'ouvrage, une superbe et très respectueuse dédicace des auteurs à Deyeux, membre de l'Académie royale des sciences et du Conseil de salubrité. Il s'agit de Nicolas Deyeux, chimiste et pharmacien de Napoléon 1^{er} alors âgé de 82 ans (nous sommes sous Charles X).

[9] Son auteur, Pierre-Paul Boucheron, médecin de la Faculté de Paris, demeure 23 rue du faubourg Montmartre ; le 16 novembre 1836, il dépose un brevet d'invention de cinq ans pour un nouveau cosmétique destiné à faire repousser les cheveux.

[10] Bonnemain B., Apollinaire Bouchardat (1806-1886) et son *Formulaire magistral*, In *Rev. Hist. Pharm.*, **2007**, 353, p.79. De par son format « livre de poche », cet ouvrage encyclopédique a un énorme succès et connaît de très nombreuses rééditions, même après le décès de son auteur en 1886 (première édition en 1840, dernière en 1932).

[11] Friedrich Flückiger, alors professeur de pharmacognosie à l'Institut de Pharmacie de Strasbourg, a collecté grâce à des correspondants dans le monde entier de très nombreuses informations sur les plantes, les drogues, leurs préparations et leurs emplois. Cette édition française datée de 1878 est augmentée de très nombreuses notes par le docteur Jean Louis de Lanessan, professeur agrégé d'histoire naturelle à la Faculté de médecine de Paris, et agrémentée de 320 figures dessinées pour cette traduction par L. Hugon.

[12] Bonté F., Sirot E., L'innovation en cosmétique au travers des brevets déposés au XIX^e siècle, *Rev. Hist. Pharm.*, **2014**, 384, p. 479.

[13] Arnaud P., Théophile-Jules Pelouze (1807-1867) : quelques éléments de la vie d'un grand chimiste du XIX^e siècle, *L'Act. Chim.*, **2009**, 334, p. 48, et Théophile-Jules Pelouze (1807-1867), chimiste académique et industriel, *L'Act. Chim.*, **2016**, 407, p. 54.

[14] En 1894, succédant à l'usine d'Auteuil implantée en 1869, Guerlain ouvre une nouvelle usine à Bécon-les-Bruyères, sur la commune de Bois-Colombes. Cette usine sera bombardée en 1943 et une nouvelle usine sera reconstruite après-guerre rue Louis Urbach à Courbevoie, avant de rejoindre Chartres en 1973.

[15] Bonté F., Les produits de soin de la peau : Guerlain, 180 ans d'expertise, *L'Act. Chim.*, **2008**, 323-324, p. 52.

[16] Les cosmétiques, la science au service de la beauté, *L'Act. Chim.*, N° spécial, **2008**, 323-324.

[17] Martini M.C. *et al.*, Influence de la base lipidique d'une émulsion sur l'hydratation cutanée, *Parfums, Cosmétiques, Arômes*, **1984**, 58, p. 59.

[18] Demanze C. *et al.*, Dosage des éléments métalliques dans les produits d'hygiène corporelle, *Parfums, Cosmétiques, Arômes*, **1984**, 58, p. 69.

[19] Dutheil C., Le point sur les banques de données spécialisées en chimie, *Parfums, Cosmétiques, Arômes*, **1984**, 60, p. 37.

[20] Richer S., Veille technologique : une démarche stratégique au service de l'innovation, *Industries Cosmétiques*, **2016**, 12, p. 45.

Frédéric BONTÉ,

Responsable Prospective scientifique LVMH Recherche/Guerlain, membre de l'Académie nationale de pharmacie.

Elisabeth SIROT,

Directrice du Patrimoine, Guerlain.

* Courriels : fredericbonte@research.lvmh-pc.com (auteur correspondant) ; esiro@guerlain.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

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

Publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle



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

- ◆ Pour tous : 1907 → 2014
- ◆ Pour les abonnés : 2015 → 2019



Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



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

Espace Labo

Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège

Programmes
Liens intéressants

Espace Lycée

Enquêtes
Programmes...

Documents thématiques

Autour de la classification périodique
Métrologie...

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

Chimie et société

Chimie et lumière
Paris, 26 février 2020

Depuis le Big Bang, il y a 14 milliards d'années, la chimie et la lumière sont intimement liées. La photochimie, qui définit les interactions entre la lumière et la matière, est partout présente dans l'espace interstellaire comme sur Terre. Sans la photosynthèse par exemple, la vie n'existerait pas. La photochimie contribue à de multiples fonctions de notre vie quotidienne et ses applications sont nombreuses dans les domaines industriel, biologique et agricole, ou de la santé et du bien-être.

Le large spectre de fréquence de la lumière que l'on sait maintenant maîtriser, notamment avec l'avènement des lasers, a encore élargi le champ et l'importance des applications possibles. Les plus récentes que permet la photochimie, y compris avec la lumière des lasers, seront présentées par des experts de la recherche publique et industrielle. Des exemples montreront l'importance des interactions chimie-lumière dans l'origine de la vie et le domaine de la santé, et leurs apports au service de l'art, de la transition énergétique, et de la qualité et du confort de notre vie quotidienne.

Les développements scientifiques et technologiques de ce domaine impliquent la collaboration et les échanges entre les chimistes, les physiciens et les biologistes.

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

Rendez-vous à la Maison de la Chimie (Paris 7^e) pour une passionnante exploration de ces nouveaux domaines en pleine révolution qui concernent la santé de tous.

• Accès libre sur inscription.

Programme, inscription et informations :

<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/chimie-et-lumiere>

La quête des éléments,
du mythe à la classification de Mendeleïev

L'exposition installée à la collection des minéraux de Sorbonne-Université (Paris 5^e) retrace la longue quête et la recherche sur les éléments ayant abouti au tableau périodique, l'alphabet des chimistes qui a fêté ses 150 ans en 2019.

Composée d'une vingtaine de panneaux illustrés et d'objets emblématiques, elle présente des minéraux spectaculaires liés aux sept métaux connus dès l'Antiquité, les premiers modèles cristallins atomistes du savant français Haüy, divers instruments de laboratoire de chimie, des minéraux associés à des éléments découverts au début du XX^e siècle, un spectaculaire tableau périodique où la plupart des éléments sont illustrés par des cubes en plexiglass contenant un échantillon, et enfin des minerais interrogeant sur le développement durable.

• Jusqu'au 10 juillet 2020.

(voir 2^e de couverture)

Pour en savoir plus : <http://collection-mineraux.sorbonne-universite.fr>

Recherche et développement

PEPPER, une plateforme de recherche
sur les perturbateurs endocriniens

France Chimie, la Fondation de la Maison de la Chimie et FEBEA (Fédération des Entreprises de la Beauté), en partenariat avec le ministère de la Transition écologique et solidaire, ont annoncé la création de PEPPER, une plateforme publique-privée destinée à développer la recherche sur l'identification des perturbateurs endocriniens. Si une réglementation européenne les régit strictement, les méthodes scientifiques disponibles à l'heure actuelle ne couvrent pas encore l'ensemble de leurs mécanismes d'action, le nombre de méthodes d'essai validées étant insuffisant.

L'objectif est de réaliser une « pré-validation » des méthodes d'essai pertinentes en toxicologie et écotoxicologie pour caractériser des propriétés de perturbation endocrinienne, cette action devant conduire à s'assurer que les méthodes répondent à des critères de qualité et à construire des éléments de preuve reconnus internationalement.

Cette initiative s'inscrit dans la Stratégie nationale sur les perturbateurs endocriniens (SNPE) mise en place par le ministère de la Transition écologique et le ministère de la Santé. Le projet a été piloté par l'Ineris, plusieurs secteurs industriels et les départements ministériels impliqués.

Pour financer les activités de recherche dans les laboratoires d'essai qui testent les méthodes, la plateforme (association loi 1901) bénéficie de financements publics (Programme d'Investissements d'Avenir, en raison des enjeux de santé publique et de biodiversité) et privés (secteurs concernés par la production des substances ou la commercialisation de produits). Sont également associés les ministères de l'Agriculture, de la Santé et l'AFISE (Association française des industries de la détergence).

Première plateforme de ce genre, PEPPER ambitionne de devenir une structure de dimension européenne qui contribuera à fiabiliser et accélérer le processus de validation de méthodes élaborées en Europe et encourager leur usage.

• Source : France Chimie, 04/12/19.



Gouverner un monde toxique

S. Boudia, N. Jas

124 p., 15 €

Éditions Quæ, 2019

Ce livre s'attache à décrire les causes économiques et politiques qui ont façonné notre environnement depuis 1945, début de l'expansion économique intensive des produits chimiques. À partir de 1945, plus encore après 1970, avec l'explosion de la pétrochimie et de la chimie de synthèse, les industries chimiques n'ont cessé d'étendre leur emprise à de nombreux secteurs industriels, dont l'agriculture, la santé, les matériaux divers comme les plastiques, sans que les autorités n'en saisissent toute l'ampleur. Cet essor intrinsèque s'est accompagné d'un transfert de technologies des productions des firmes américaines, tout d'abord vers les pays de l'OCDE, puis plus récemment vers des pays en voie de développement, contribuant ainsi à un accroissement de la production de ces mêmes produits chimiques. Au-delà de ceux-ci, l'extraction de matières premières comme le plomb et le mercure et celle des terres rares, accompagnant les nouvelles technologies, contribuent également à la pollution.

Pourquoi cet apparent laxisme dans la réglementation se demandent les auteurs ? Sans doute parce que contraindre a été longtemps envisagé comme porter atteinte à la civilisation industrielle, considérée, à juste titre, comme nécessaire et porteuse de nombreux bienfaits. Toutefois, au cours des années 1970-80, à la suite de catastrophes industrielles très médiatisées (Seveso en Italie, Bhopal en Inde), des réglementations nationales et internationales ont été mises en place. Cette prise de conscience n'a pas eu d'effet miracle puisque d'autres accidents vont survenir (AZF à Toulouse, centrale de Fukushima au Japon) et que les problèmes liés aux activités minières

et industrielles subsistent après cessation de leur activité. Gouverner par le risque ne semble pas la bonne solution. Après la gestion des catastrophes puis celle du risque, un nouveau paradigme est apparu, celui de l'adaptation. Celui-ci résulte du constat que nous vivons dans un monde irrémédiablement pollué et qu'il faut normaliser aussi bien les accidents graves que les pollutions continues, et remédier à leurs conséquences en fournissant aux individus et populations impactés des outils pour qu'ils s'adaptent à leur environnement toxique.

Il s'agit somme toute d'un livre très pessimiste dans sa vision de l'environnement tel qu'il est dans le monde actuel, vision qui s'applique également aux nouvelles politiques (développement durable, chimie verte ou transition écologique) du fait que cela ne règlera en rien les problèmes actuels. Panneaux solaires, éoliennes offshore, autant de nouvelles techno-

logies qui nécessitent la production et le pillage de nouveaux métaux dans des conditions extrêmement polluantes pour les travailleurs et les populations vivant à proximité, certes loin des pays les plus industrialisés qui en sont les premiers consommateurs. L'incapacité des gouvernements à légiférer sereinement, car sous la contrainte des lobbies, s'illustre encore très près de nous avec le projet très controversé de l'exploitation d'une mine d'or en Guyane ou l'absence d'une définition réglementaire stricte des perturbateurs endocriniens.

Les pollutions chimiques et leurs effets délétères résultent fondamentalement des modes de production économique des sociétés contemporaines. Parvenir à un monde moins toxique est ou sera donc une tâche difficile, tant du point de vue économique que politique et social, concluent les auteurs.

Claude Monneret



32^e Prix Roberval 2019

Organisé par l'Université de technologie de Compiègne et ses partenaires, le prix Roberval récompense chaque année depuis 1987 des œuvres qui traitent de technologie en langue française dans cinq catégories (grand public, enseignement supérieur, télévision, jeunesse et journalisme scientifique).

Parmi les lauréats :



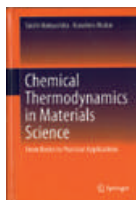
- Catégorie « grand public » : *Survivre au péril plastique. Des solutions à tous les niveaux*, de Mathieu Combe (Éditions Rue de l'échiquier). L'auteur, ingénieur chimiste, dresse un état des lieux sur l'usage et l'impact des plastiques et présente les solutions qui se développent actuellement pour faire face aux problèmes environnementaux (voir *L'Act. Chim.*, 2019, 446, p. 61).



- Coup de cœur des médias 2019 (catégorie « grand public ») : *Biomimétisme, il y a du génie dans la nature !*, de Jean-Philippe Camborde (Éditions Quæ). Ce beau livre présente une trentaine d'exemples de démarches bio-inspirées et montre comment, à partir du génie de la nature, des chercheurs, des innovateurs et des entrepreneurs imaginent pour la société le monde de demain.



- Mention spéciale du jury (catégorie « enseignement supérieur ») : *Science et technologie du lait*, de Jean-Christophe Vuilleumard (Presses de l'Université Laval, Québec). Cet ouvrage décrit les fondements scientifiques et technologiques de la conversion du lait en une grande variété de produits et coproduits laitiers. Il traite de physico-chimie laitière (composition, structures des constituants, équilibres), de génie des procédés, sans oublier les questions d'hygiène et d'apports à la santé.



Chemical thermodynamics in materials science

From basics to practical applications

T. Matsushita, K. Murai

263 p., 73 €

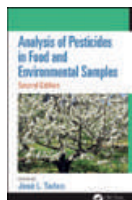
Springer, 2018

Ce livre est un cours assez concis d'enseignement où l'on retrouve les grands raisonnements fondamentaux. Il s'adresse à tout public débutant et même plus avancé en thermodynamique chimique. Les schémas d'interprétation des grandeurs thermodynamiques y sont particulièrement illustratifs. Chaque chapitre contient des exercices d'application directe du cours avec une correction soignée et se termine par un résumé précis. Un tableau de dix pages donne les enthalpies libres standard de formation de composés chimiques en fonction de la température et un autre de même format présente les valeurs des paramètres d'interaction de deux éléments d'alliages métallurgiques à base de fer.

On notera une bonne étude sur les définitions des états standard et de référence, et une autre sur les diagrammes binaires avec le passage $G(\text{composition})$ à $T(\text{composition})$, ainsi qu'une bonne introduction des diagrammes d'Ellingham avec trois graphiques sur les oxydes et les sulfures. On regrettera par contre la convention de signe différente entre la chaleur et le travail, l'introduction classique de l'entropie à partir des machines thermiques et non par l'irréversibilité de De Donder, et la simplification dans les calculs numériques des valeurs des références qui peut entraîner quelques difficultés pour les débutants. Quelques références d'ouvrages d'enseignement de thermodynamique de langue française auraient pu figurer aussi dans la bibliographie.

En conclusion, un ouvrage de thermodynamique destiné aux étudiants, qui le consulteront avec profit sur beaucoup de points.

Jean-Pierre Foulon



Analysis of pesticides in food and environmental samples (2nd ed.)

J.L. Tadeo (ed.)

423 p., 159,95 \$

CRC Press, 2019

Cet ouvrage, qui compte 37 contributeurs de très nombreux pays dont la Chine et la Corée et un seul Français (Maurice Millet de Strasbourg), intéressera un large lectorat par son sujet universel et son style. Il comprend douze chapitres (chacun accompagné d'une abondante bibliographie) et un index.

Dans le premier chapitre, les auteurs définissent les pesticides et les caractéristiques et indices reconnus par les organisations internationales – limites maximales de résidus (LMR) et doses journalières acceptables (DJA). Ils les classent par familles chimiques avec celles de leurs propriétés physiques qui gouvernent leur rémanence et distribution dans l'environnement – pression de vapeur, coefficient de partage octanol/eau, solubilité dans l'eau, demi-vie dans le sol –, avec quelques indications sur leur mise en œuvre (semis, pré- ou post-levées), leurs modes d'action biochimique et leur formulation.

Un « pesticide » (produit phytopharmaceutique en français) est une substance ou un mélange de substances, naturelles ou de synthèse, formulées pour prévenir, détruire, repousser ou limiter les « pestes » (plantes indésirables, ravageurs, champignons) qui sont en compétition avec l'homme pour sa nourriture, s'attaquent à ses biens et répandent des maladies. Ce sont le plus souvent des substances chimiques, mais il peut aussi s'agir de virus ou de bactéries. Les formulations sont généralement des concentrés émulsionnables ou des particules solides (granulés, poudres mouillables ou solubles), plus récemment des nanoformulations.

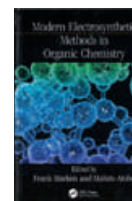
Suivent quatre chapitres sur l'analyse de résidus : préparation des échantillons, méthodes d'extraction et purification (qui demeurent les phases limitantes de l'analyse), techniques chromatographiques couplées à la spectrographie de masse (séparation et identification),

méthodes immunoenzymatiques et biosenseurs (surveillance). Chaque chapitre se termine par un examen des évolutions souhaitables ou en cours. Le chapitre suivant porte sur le contrôle et l'assurance qualité et les études interlaboratoires.

Les auteurs parcourent ensuite plus spécifiquement les méthodes appliquées aux aliments d'origines végétale et animale, aux sols, à l'eau et à l'atmosphère. Le chapitre 11 rassemble et examine les résultats d'analyses dans les produits alimentaires et les difficultés d'interprétation. Le chapitre final porte sur les programmes de surveillance et les transformations des pesticides dans l'environnement. Bien que le nombre d'études soit en croissance, les auteurs soulignent à juste titre les lacunes de coordination et appellent à l'établissement de bases de données comparables sur l'exposition et les effets toxiques des pesticides, fondées sur des méthodologies unifiées.

Ce livre est une mise au point qui constituera un outil particulièrement utile, clair et précieux pour tous ceux – enseignants, journalistes, juristes, associations, professionnels agricoles, médecins, politiciens, élus et chercheurs – qui sont confrontés au sujet, et en premier lieu les analystes.

Josette Fournier



Modern electrosynthetic methods in organic chemistry

F. Marken, M. Atobe (eds)

182 p., 149,95 \$

CRC Press, 2019

Ce livre est une mise au point sur les méthodes de synthèse organique par électrochimie. Il est divisé en sept chapitres, chacun écrit par des spécialistes de chaque domaine avec une introduction pédagogique. Chaque transformation est présentée avec des précisions très utiles : conditions opératoires, catalyseur, densité de courant, nature de l'électrode, température. Les schémas sont clairs et bien légendés. Chaque chapitre comprend de nombreuses références (soit plus de 400 références d'articles récents dans tout l'ouvrage).

Les auteurs présentent d'abord les méthodes pratiques utilisées en électrosynthèse organique avec des schémas clairs et de nombreux exemples montrant l'intérêt de la méthodologie, en particulier les cyclisations anodiques de Kolbe, les réactions de Diels-Alder, de Birch et de dépolymérisation de la lignine en deux étapes. On notera une figure très utile sur les stabilités des solvants et les tolérances fonctionnelles des réactifs en fonction du potentiel appliqué.

Un chapitre entier est consacré aux piles à combustible avec les natures des électrolytes et les caractéristiques techniques correspondantes. Un autre traite des méthodes photoélectrochimiques ; l'exemple de la synthèse de la vitamine B12 et de ses dérivés y est bien détaillé. L'utilisation électrochimique des ultrasons est approfondie sur deux exemples, en particulier la duplication de l'aldéhyde benzoïque et l'électropolymérisation, avec des travaux très récents sur la fabrication de films de polythiophène et de polypyrole.

Un chapitre montre le développement de nouvelles électrodes conduisant à des rendements faradiques augmentés et des propriétés mécaniques très supérieures à celles des métaux classiques. Puis sont étudiés les problèmes

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

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



N° 1018 (novembre 2019)

N° spécial Physique et matériaux anciens

- Un numéro commun UdPPC-SFP sur la physique des matériaux anciens, par M.-T. Lehoucq et C. Langlais.
 - Physique des atomes comme source d'information, par SFP-Rédaction.
 - La luminescence : un bref éclairage sur une méthode de datation pour l'archéologie, par P. Guibert, N. Mercier et C. Lahaye.
 - Un accélérateur de particules fait parler les œuvres d'art et les objets archéologiques, par T. Calligaro et C. Pacheco.
 - IPANEMA, un laboratoire dédié à l'étude des matériaux anciens et patrimoniaux par méthodes synchrotron, par L. Bertrand, S. Cohen, M. Thoury, S. David et S. Schoeder.
 - Nouvelles spectroscopies Raman X du carbone pour les matériaux anciens, par U. Bergmann, R. Georgiou, P. Gueriau, L. Bertrand et J.-P. Rueff.
 - Couleurs et émaux : des décors de la Manufacture de Sèvres à la réactivité des pigments, par L. Verger, O. Dargaud et L. Cormier.
 - Procédés de fabrication et propriétés physiques des couvertes de poteries romaines : une approche physico-chimique multi-échelle, par P. Sciau et J. Groenen.
 - La reconstitution quasi exacte du grand diamant bleu de Louis XIV, par F. Farges.
- Concours « Mendeleïev 2019 »**
- Tablitsa, par l'équipe « Élément 5 », E. Casenave et L. Casenave.

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

rencontrés dans les milieux biphasiques et les réactions en phase solide avec des résultats très prometteurs.

En conclusion, un ouvrage à consulter

pour tout étudiant avancé en chimie organique, qui sera aussi utile à certains professeurs pour illustrer leurs cours.

Jean-Pierre Foulon



Nouvelle parution

Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité

M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.)

280 p., 25 €

EDP Sciences, 2020

Alexandrie était la deuxième ville de l'Empire romain et un centre culturel et technique unique jusqu'aux premiers siècles de notre ère.

Les ruines de la ville, en partie sous-marines, sont très difficiles d'exploitation et sont loin d'avoir livré leurs informations. Les techniques modernes de l'archéologie (instrumentation, méthodes numériques, pluridisciplinarité) apportent depuis quelques décennies des informations qui ne cessent d'étonner.

L'utilisation des papyrus, l'amélioration des encres, le développement des pigments, l'art de la céramique, l'amélioration et la diversification du verre comme matériau...

On est stupéfait de voir la parfaite maîtrise des artisans d'Alexandrie.

La chimie et la physico-chimie permettent de dévoiler la composition fine des matériaux mis en œuvre, de comprendre les procédés de fabrication, les origines des composants

et leur évolution avec les époques. C'est alors toute l'activité de cet impressionnant fleuron de l'Antiquité qui apparaît : l'exploration des pays voisins, les voyages, le commerce, l'importation des techniques et la puissance de leurs inventions.

Les meilleurs spécialistes, en particulier provenant du Centre d'Études Alexandrines, présentent de façon scientifique et très claire les points forts d'Alexandrie et les enseignements tirés par l'archéologie de ces travaux effectués dans des conditions si particulières ; ils ont ainsi conduit à l'introduction de nouvelles techniques de conservation, par exemple pour l'archéologie sous-marine.

28 janvier 2020

J'Excel 8

8^e Journée de l'expertise chimique à Lyon
Villeurbanne

Journée organisée par CPE Lyon et la Société des Experts Chimistes de France (SECF).

Thème : Les rayons X dans le monde des sciences analytiques, invisibles et tellement utiles.

contact@cpe-formation.fr

29-30 janvier 2020

Lipids & cosmetics

Top innovations & researches

Bordeaux

<https://lipidcosmetics.sciencesconf.org>

5 février 2020

Journée Biodégradabilité des plastiques

Enjeux industriels :
comprendre pour agir

Romainville

<http://event.adebiotech.org/biodegradabilite-des-plastiques>

6 février 2020

Forum Horizon Chimie

Rencontre industriels-étudiants

Paris

<https://forumhorizonchimie.fr>

6 février 2020

TWB® start-up day

Toulouse

Thème : Bioproduction for sustainability.
www.toulouse-white-biotechnology.com/twb-start-up-day-2020

12-13 février 2020

European biopolymer summit

Saragosse (Espagne)

www.wplgroup.com/aci/event/european-biopolymer-summit

12-13 février 2020

Future of surfactants summit

Berlin (Allemagne)

www.wplgroup.com/aci/event/surfactants-summit

26 février 2020

Chimie et lumière

Paris

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

Voir p. 55

<https://actions.maisondelachimie.com/colloques/chimie-et>

28-29 février 2020

Village de la chimie

Paris

www.villagedelachimie.org

6 mars 2020

FICS 2020

French industrial chemistry symposium

Paris

<https://fics2020.sciencesconf.org>

15-20 mars 2020

École Énergies & recherches

Fréjus

Organisée par l'Ademe, le CEA, le CNRS et IFPEN, avec EDF et Total.

<http://eer.in2p3.fr>

17-20 mars 2020

JIREC 2020

Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie

Toulouse

Thème : Chimie de synthèse et synthèses en chimie.
www.societechimiquedefrance.fr/JIREC-2020-a-Toulouse.html

18-19 mars 2020

Gasification summit 2020

Lyon

www.wplgroup.com/aci/event/gasification

25-26 mars 2020

Forum Labo 2020

Salon des fournisseurs de matériels et services pour le laboratoire

Lyon

www.forumlabo.com

25-26 mars 2020

7th World elastomer summit

Lyon

www.wplgroup.com/aci/event/elastomers-conference

30 mars-2 avril 2020

GreenCat 2020

4th International green catalysis symposium

Rennes

<https://igcs2020.sciencesconf.org>

5-10 mai 2020

44th International conference on coordination chemistry

Rimini (Italie)

www.iccc2020.com

12-15 mai 2020

Spectr'atom 2020

Le rendez-vous de la spectrométrie atomique

Pau

Voir p. 60

www.spectratom.fr

18-22 mai 2020

MOMPS-X

Molecular order and mobility in polymer systems

Saint-Petersbourg (Russie)

<http://momps2020.macro.ru>

24-28 mai 2020

GECOM-CONCOORD 2020

Camaret-sur-Mer

Voir p. 60

<https://gecomconcoord20.sciencesconf.org>

25-28 mai 2020

CFCF 2020

3^e Colloque français de chimie du fluor

Forges-les-Eaux

Voir p. 61

www.lab-cobra.fr/cfcf2020

25-28 mai 2020

GECat 2020

Congrès du Groupe d'étude en catalyse

Hendaye

Voir p. 61

www.gecat.fr

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique Manifestations.

Manifestations

12-15 mai 2020

Spectr'atom 2020

Le rendez-vous de la spectrométrie atomique

Pau

Après plus de douze ans d'existence, Spectr'atom est le rendez-vous incontournable des utilisateurs des techniques de spectrométrie atomique (optique et de masse). Lieu de rencontre et de partage de savoir-faire et d'expériences entre les communautés scientifiques, il a aussi pour ambition d'ouvrir des plateformes de participation et d'échanges privilégiés avec les constructeurs. Tous les aspects des techniques ou l'optimisation de la gestion d'un laboratoire font partie des thèmes évoqués, qui permettent aux participants de faire le point sur l'état de l'art des nouveaux fronts de recherche comme dans l'évolution des pratiques et des moyens.

• www.spectratom.fr

24-28 mai 2020

GECOM-CONCOORD 2020

Camaret-sur-Mer

Cet événement annuel issu de la réunion du Groupe d'étude de chimie organométallique (GECOM) et de la Concertation en chimie de coordination (CONCOORD) regroupe depuis 1993 les thématiques liées à la chimie organométallique et à la chimie de coordination. Il est organisé cette année par les membres du laboratoire CEMCA (UMR 6521) de l'Université de Bretagne Occidentale (Brest). Comme à son habitude, le congrès proposera un spectre assez large autour des chimies organométallique et de coordination, avec la possibilité pour les jeunes chimistes de présenter leurs travaux de recherche. Conférenciers invités : Sophie Carencu (LCMCP, Sorbonne Université, Paris), Vincent César (LCC, Toulouse), Loïc Charbonnière (IPHC, Univ. Strasbourg), Pascale Delangle (CEA, Univ. Grenoble), Franc Meyer (Göttingen, All.), Karinne Miqueu (IPREM, Univ. Pau), Sascha Ott (Uppsala Univ.), Régis Réau (Air Liquide) et Sir Fraser Stoddart, prix Nobel de chimie 2016 (Northwestern Univ., E.-U.).

• <https://gecomconcoord20.sciencesconf.org>

Message du GFP qui fête ses 50 ans en 2020



Il y a 100 ans, Hermann Staudinger définissait la notion de chaîne polymère, et il y a 50 ans naissait le Groupement Français d'Études & d'Applications des Polymères (GFP). Cette structure proposait d'associer à cette science naissante toutes celles et ceux qui s'intéressaient alors à cette matière mal définie classée parmi les « matières molles ».

Le groupement compte aujourd'hui environ 900 membres (recherche académique et industrielle), recouvrant toutes les activités où interviennent les polymères (matériaux de structure, fonctionnels, solutions...), y compris son enseignement. Il entretient des relations nationales et internationales par le biais de sociétés sœurs (SCF – division Chimie des polymères et des matériaux –, SFP, FFM, SFIP, IUPAC, AFICEP, ACS...).

Les polymères ont pris depuis une place considérable dans notre société, où notre vie quotidienne est intimement associée aux grandes avancées qu'ils ont permis dans les secteurs de la santé, de l'énergie, de la mobilité... De nouveaux et grands enjeux sont à relever pour pérenniser l'usage de ces polymères (ou plastiques dans le langage commun), afin de les rendre plus sûrs, plus durables, recyclés et recyclables, plus pertinents dans leur fonction. Ainsi, avec réalisme et responsabilité, les polyméristes du GFP s'interrogent sur la place des polymères dans la société d'aujourd'hui et de demain.

Tout au long de cette année, pour célébrer les 50 ans de l'association, de nombreux événements et activités associés aux polymères seront organisés : conférences grand public sur de nombreux sites, actions de vulgarisation et de communication dans différents médias, publications dédiées, mise en évidence de la riche vie « polymère » française à travers la labellisation d'événements y ayant trait (colloque national, journées jeunes polyméristes, ateliers de prospective...), etc.

N'hésitez pas à vous y associer... et à suivre le GFP sur ses différents supports.

• www.gfp.asso.fr - Twitter : @GFPolymeres



Des vidéos pour retrouver le congrès IUPAC 2019

Plusieurs vidéos ont été réalisées par la SCF, en collaboration avec l'EYCN (European Young Chemists' Network), pour faire suite au congrès IUPAC 2019 qui s'est tenu à Paris en juillet dernier. Vous pourrez ainsi découvrir des interviews, telle celle de Sir Fraser Stoddart (prix Nobel de chimie 2016), ou des vidéos du colloque « IUPAC Young Scientists » organisé par le Réseau des Jeunes chimistes de la SCF (RJ-SCF) et les réseaux de jeunes internationaux (EYCN et IYCN).

• www.youtube.com/playlist?list=PL4-5RJd2oUxer5XUkhiugLrl-IXu4W4T

SCF21

Le prochain congrès de la SCF
28-30 juin 2021
Cité des congrès de Nantes

25-28 mai 2020

CFCF 2020

3^e Colloque français de chimie du fluor

Forges-les-Eaux

Organisé par l'équipe « Biomolécules fluorées » du laboratoire COBRA (Rouen) et l'équipe « Polymère et hétérochimie » du laboratoire LCMT (Caen), avec le soutien de la SCF, ce colloque est l'occasion de réunir différents acteurs de la communauté de la chimie du fluor. Plus d'une centaine de participants sont ainsi attendus, experts dans différents domaines de la chimie du fluor (chimie organique, inorganique, matériaux, biochimie).

Conférenciers invités : Fannie Alloin (LEPMI, Grenoble), Nicolas Bâtisse (ICCF, Clermont-Ferrand), Tatiana Besset (COBRA, Rouen), Thierry Brigaud (LCB, Cergy-Pontoise), Denis Giguère (Laval, Canada), Vincent Ladmiral (IAM, ICGM Montpellier), Jérôme Lhoste (IMMM, Le Mans), Joël Mercier (UCB Pharma), Antonio Togni (ETH Zurich).

Soumission des posters **avant le 15 mars 2020**.

Inscription **avant le 15 avril 2020** (tarifs préférentiels avant le 15 mars).

• www.lab-cobra.fr/cfcf2020

25-28 mai 2020

GECat 2020

Congrès du Groupe d'étude en catalyse

Hendaye

Lors de ce congrès, le Groupe d'étude en catalyse (GECat), groupe thématique de la division Catalyse de la SCF (DivCat), fêtera son 50^e anniversaire.

En 2020, EuChemS célèbre ses 50 ans



C'est en juillet 1970, à Prague, que la Fédération des sciences chimiques européennes (FECS) a été créée par dix-sept sociétés nationales européennes de l'Est et de l'Ouest. Reconnue rapidement pour son rôle important et fédérateur, la FECS est consolidée et renommée EuChemS, pour European Association for Chemical and Molecular Sciences, en 2004. Son siège officiel est alors ouvert à Bruxelles. Au cours de l'été 2018, un nouveau nom est adopté, en même temps qu'un nouveau logo, reflétant mieux ce qu'elle représente : EuChemS devient l'European Chemical Society.

L'association regroupe aujourd'hui 48 sociétés, dont la SCF, et quelque 150 000 chimistes. En vue de célébrer son cinquantenaire, des activités seront planifiées tout au long de l'année pour mettre en lumière son histoire et ses actions.

• Pour en savoir plus :

www.euchems.eu/euchems-reveals-logo-to-celebrate-its-50-years-in-2020

Au programme, trois thèmes scientifiques introduits par un conférencier :

- Préparations innovantes de catalyseurs : Carole Lamonier (UCCS) ;
- Catalyse bifonctionnelle : Stéphane Loridant (IRECLYON) ;
- CO₂ : capture et conversion : Hugo Petitjean (ICGM).

Est prévu un rendez-vous entre industriels et jeunes chercheurs : quel parcours pour quel métier ?

Inscription avant le 17 avril (tarif préférentiel avant le 20 mars).

• www.gecat.fr



Témoignages de chimistes : la série continue !

Pendant leurs études en BTS Métiers de la chimie en apprentissage au lycée Galilée de Gennevilliers (92), **Nawel Sebih** et **Madalina Deicu** ont alterné les cours avec des périodes d'apprentissage au sein de Chemetall à Gennevilliers, une filiale de BASF spécialisée dans le traitement de surface (anticorrosion...). Elles nous racontent leur travail, leur passion de la chimie, et expliquent l'intérêt de l'apprentissage en entreprise.

• <https://youtu.be/JAxhtdgGsC8>

Pour retrouver l'ensemble des vidéos :

www.societechimiquedefrance.fr/Temoignages-de-chimistes.html



Réseau des Jeunes Chimistes
Société Chimique de France

Le RJ-SCF fait appel aux bénévoles

Le Bureau national du Réseau des Jeunes chimistes (RJ-SCF) lance un appel à volontaires pour un délégué représentant le réseau aux conférences scientifiques.

Par ailleurs, dans le cadre du prix Pierre Potier des lycéens, le RJ-SCF est à la recherche de bénévoles pour parler chimie dans les classes participantes.

• rj-scf@societechimiquedefrance.fr

Une carrière guidée par l'innovation chimique



Rencontre avec Julien Nicolas, directeur de recherche au CNRS à l'Institut Galien (CNRS/Université Paris-Saclay), dont les recherches à l'interface entre chimie et pharmacie tendent vers la conception de nouveaux polymères capables de transporter des principes actifs de façon plus efficace (voir fiche « Un point sur » p. 63).

Julien Nicolas, comment votre parcours, les rencontres vous ont conduit à faire de la recherche en chimie ?

Adolescent, j'étais déjà très intéressé par les sciences, notamment grâce à un contexte familial favorable – mon père était professeur des universités en biochimie. Je me suis passionné pour la chimie, principalement grâce à ma professeure de physique-chimie de collège-lycée (Albert Camus, Bois-Colombes), Mme Hemery, que j'ai eue en classe de 6^e, 4^e, 3^e, 2nde et 1^{ère} ! Ses cours étaient très vivants et agrémentés de nombreuses expériences. Et puis elle consentait parfois à me donner des produits chimiques pour refaire quelques expériences à la maison ! Parmi les expériences qui m'ont marqué à cette époque, il y a eu par exemple le miroir d'argent, la réaction oscillante et la lampe sans flamme.

Ensuite, il y a eu mon professeur de chimie organique en cycle ingénieur à l'ESCOM, Mr Foulon, dont j'ai gardé d'excellents souvenirs ; il était passionné et passionnant ! Ses cours étaient de haut niveau mais il les donnait avec une pédagogie remarquable et énormément d'enthousiasme. Je crois pouvoir dire sans me tromper qu'il a enchanté et inspiré énormément d'étudiants.

Comment vous êtes-vous intéressé aux prodrogues polymères dans le cadre de vos recherches ?

Dans le domaine de la vectorisation, il fallait faire face aux nombreuses limitations de l'encapsulation classique au sein des nanoparticules : libération importante et précoce du principe actif, faibles quantités de principe actif encapsulées, etc. La solution qui a rapidement émergé a été la mise au point de prodrogues polymères, c'est-à-dire coupler les molécules de principe actif aux polymères. Étant chimiste des polymères de formation, j'ai donc cherché à développer une nouvelle méthode de synthèse de prodrogues polymères, à la fois simple à mettre en œuvre et à l'efficacité thérapeutique maximale.

Pourriez-vous décrire brièvement la synthèse de ces prodrogues polymères ?

La méthode consiste à faire croître une courte chaîne de polymère à partir d'une molécule de principe actif. Le principe actif est tout d'abord couplé à un agent de contrôle de polymérisation radicalaire contrôlée (type de polymérisation en chaîne qui permet d'obtenir des polymères de taille,

d'architecture et de fonctionnalité contrôlées). Cet agent de contrôle ainsi fonctionnalisé par le principe actif va ensuite amorcer puis contrôler la polymérisation d'un monomère vinylique, ce qui permet d'obtenir une prodrogue polymère comprenant la molécule de principe actif liée à l'extrémité de la chaîne polymère. Selon la solubilité de ce dernier, la prodrogue est ensuite soit formulée sous la forme de nanoparticules par des méthodes classiques d'émulsification, telle que la nanoprécipitation, soit directement solubilisée dans l'eau avant utilisation.

Est-ce que des essais cliniques sont en cours sur les prodrogues polymères en général ?

Absolument : plusieurs essais cliniques de phase I-III sont en cours à l'heure actuelle sur des nanoparticules de prodrogues polymères. Celles-ci sont principalement issues des travaux du Professeur Kazunori Kataoka (Université de Tokyo) et sont basées sur des micelles de copolymères à bloc, comportant un bloc hydrophile stabilisateur et un bloc hydrophobe polypeptidique greffé par plusieurs molécules anticancéreuses (e.g. paclitaxel, cisplatine). Me concernant, je suis en train de développer, par l'intermédiaire de la société IMESCIA que j'ai cofondée avec trois de mes collègues, une formulation de prodrogues polymères pour l'administration sous-cutanée de principes actifs anticancéreux qui sont actuellement uniquement administrables par voie intraveineuse. Cette approche, simple dans sa mise en œuvre, permettrait notamment un plus grand confort pour les patients et une meilleure efficacité thérapeutique. Nous sommes impatients d'arriver jusqu'aux essais cliniques !

Comment voyez-vous l'avenir ?

Le développement de nouveaux systèmes de vectorisation de principes actifs est un domaine de recherche à la fois très compétitif et exigeant car il faut respecter un cahier des charges strict et contourner de nombreuses difficultés, en particulier la translation des découvertes issues des laboratoires vers la clinique. C'est un processus complexe qui a jusqu'alors vu bien plus d'échecs que de réussites, notamment du fait de la complexité des systèmes proposés. Je pense donc que l'une des solutions serait de tendre vers bien plus de simplicité, ce qui permettrait déjà d'améliorer considérablement le développement et la viabilité des synthèses et la reproductibilité des évaluations biologiques.

La méthode de synthèse de prodrogues polymères sur laquelle je travaille actuellement répond parfaitement à ce critère de simplicité et cela nous encourage à poursuivre nos recherches dans cette voie. D'ailleurs, le financement du Conseil européen de la recherche (ERC) que j'ai récemment obtenu me permet d'intensifier mes recherches en mettant au point de nouvelles prodrogues polymères plus performantes, plus innovantes et adaptables à d'autres pathologies ainsi qu'à d'autres modes d'administration (ex. sous-cutanée), en vue de potentiels essais cliniques.

Des prodrogues polymères pour la délivrance de principes actifs

Délivrer de manière sélective et efficace des molécules thérapeutiques pour soigner des maladies graves comme le cancer constitue un défi d'envergure. Les chimiothérapies traditionnelles, qui reposent sur l'administration du principe actif libre, possèdent de nombreuses limitations telles qu'une métabolisation précoce du principe actif, une forte toxicité, ainsi que de faibles concentrations thérapeutiques en principe actif au niveau du site d'action.

L'incorporation de principes actifs au sein de nanoparticules polymères offre de nouvelles opportunités pour pallier ces désavantages et ainsi espérer conduire à des traitements plus efficaces et moins toxiques pour le patient [1]. Ces nano-transporteurs, composés de polymères biocompatibles et/ou biodégradables, peuvent en effet franchir plus facilement les barrières biologiques et permettre l'accumulation préférentielle des principes actifs dans les zones affectées par la maladie. Néanmoins, la plupart des nanoparticules conçues reposent sur une encapsulation dite physique des principes actifs dans la mesure où ils sont simplement emprisonnés dans la matrice polymère lors de l'étape de formulation. Ceci conduit généralement à une libération rapide et incontrôlée du principe actif post-administration, pouvant induire des effets toxiques, et des taux de chargement en principe actif relativement faibles, ce qui nécessite l'administration d'une grande quantité de nanoparticules dans l'organisme.

Afin de résoudre ces problèmes, il est possible de coupler le principe actif au polymère pour faire ce que l'on appelle une « prodrogue polymère » [2]. Le principe actif est alors rendu inactif du fait de ce lien covalent qui, une fois rompu, lui permet d'être libéré pour pouvoir exercer à nouveau son activité. Cependant, la plupart des méthodes de synthèse de prodrogues polymères présentent des contraintes importantes en termes de complexité et de rendement, ainsi que de taux de chargement en principes actifs qui restent malgré tout encore modestes. Notre équipe a cherché à développer une nouvelle stratégie de synthèse permettant de contourner ces difficultés.

Nouvelle stratégie de synthèse

C'est dans ce contexte que nous avons mis au point une méthode de conception de prodrogues polymères anticancéreuses, à la fois simple et efficace, appelée méthode du « principe actif amorceur » [3]. Elle consiste à coupler une molécule de principe actif à un agent de contrôle de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC), qui va ensuite servir à amorcer la polymérisation d'un monomère vinylique (figure 1). Des conjugués de type principe actif-polymère possédant une molécule de principe actif couplée à l'extrémité d'une courte chaîne de polymère vinylique sont ainsi obtenus par croissance contrôlée du polymère à partir du principe actif. Lorsque le polymère est hydrophobe, ces prodrogues sont ensuite formulées par nanopréciipitation sous la forme de nanoparticules. Une fois ces nanoparticules administrées dans l'organisme, la libération du principe actif s'effectue par simple clivage de la liaison principe actif-polymère, généralement un groupement ester ou amide, par les enzymes spécifiques et/ou par hydrolyse.

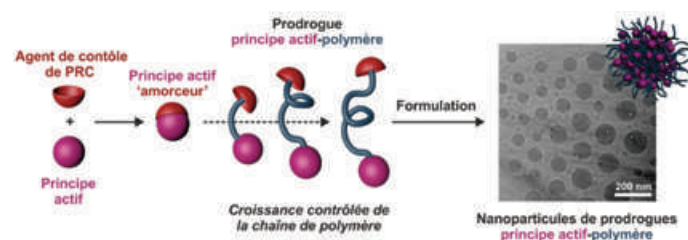


Figure 1 - Synthèse de nanoparticules de prodrogues polymères par la méthode du « principe actif amorceur ».

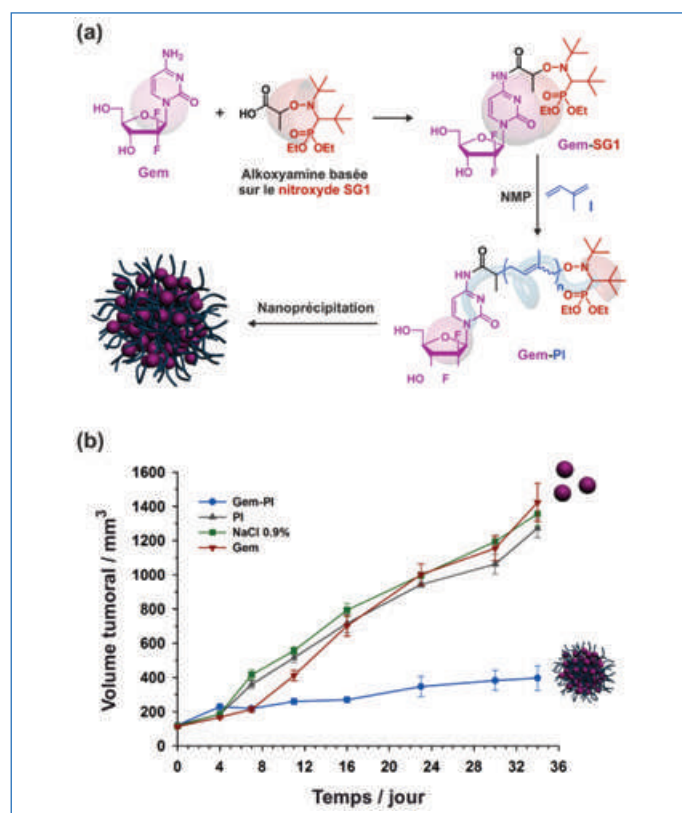


Figure 2- (a) Synthèse de nanoparticules de gemcitabine-polysoprène (Gem-PI) par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) puis nanopréciipitation. (b) Efficacité anticancéreuse des nanoparticules de Gem-PI, de la Gem libre et des nanoparticules de PI sur une lignée de cellules du pancréas cancéreuses (MIA PaCa-2).

Par exemple, nous avons couplé la gemcitabine (Gem), qui est un principe actif anticancéreux hydrophile utilisé notamment contre le cancer du pancréas, du sein et du poumon, à une alcoxyamine basée sur un nitroxyde appelé SG1 (figure 2a) [4]. Ceci nous a permis d'obtenir des prodrogues polymères de type Gem-polysoprène (Gem-PI) par polymérisation radicalaire contrôlée de l'isoprène par les nitroxydes (NMP), grâce à la rupture homolytique de la liaison alcoxyamine, qui libère d'une part un radical carboné amorceur (couplé à Gem) et le nitroxyde, et d'autre part, qui joue le rôle d'agent de contrôle de la polymérisation. Nous nous sommes intéressés à ce polymère car l'isoprène est le motif structural de base de nombreux terpènes naturels biocompatibles (par ex. : squalène, vitamine E, rétinol...). Les prodrogues polymères ont ensuite été formulées par nanopréciipitation (méthode d'émulsification par déplacement de solvant) sous la forme de nanoparticules stables, de 100 à 150 nm de diamètre, et sans qu'il eût été besoin d'utiliser un tensioactif, ce qui simplifie grandement la composition globale de la formulation. L'utilisation d'une technique de PRC est ici primordiale car elle permet de synthétiser des prodrogues polymères ayant des longueurs de chaîne contrôlées et ajustables. Il est donc possible d'obtenir des masses molaires relativement faibles ($M_n < 5\,000\text{ g mol}^{-1}$), ce qui conduit à des fractions massiques élevées en principe actif (~ 10-30 %), bien supérieures aux systèmes nanoparticulaires classiques où le principe actif est simplement encapsulé. Les nanoparticules de Gem-PI ont non seulement montré une cytotoxicité importante *in vitro* sur plusieurs lignées cellulaires cancéreuses (modèles de cancer du pancréas, du poumon, du sein, etc.), mais également un fort ralentissement de la croissance tumorale *in vivo* sur tumeurs solides, contrairement aux traitements de contrôle (*i.e.* souris non traitées, Gem libre, nanoparticules sans Gem), démontrant ainsi leur efficacité (figure 2b).

Combiner simplicité et polyvalence

Les deux points forts de cette méthode de préparation de prodrogues polymères sont d'une part sa simplicité, car peu d'étapes de synthèse sont nécessaires et les rendements obtenus sont généralement élevés, et d'autre part sa polyvalence. Elle peut en effet, sous réserve que le principe actif possède au moins un groupement fonctionnel sur lequel il soit possible de greffer l'agent de contrôle de PRC, s'adapter non seulement à de nombreux principes actifs anticancéreux, mais également à différents monomères vinyliques (figure 3). Ainsi, nous l'avons notamment appliquée à d'autres principes actifs hydrophiles tels que la cladribine (CdA) [5], un anticancéreux destiné à traiter la leucémie à tricholeucocytes, et hydrophobes tels que le paclitaxel (Ptx) [6], couramment utilisé contre le cancer du poumon, du sein et de l'ovaire. Outre les molécules de principes actifs, cette stratégie a également été appliquée à des molécules fluorescentes afin de conférer aux nanoparticules des propriétés de fluorescence permettant de les suivre par microscopie confocale lors de leur internalisation cellulaire [7].

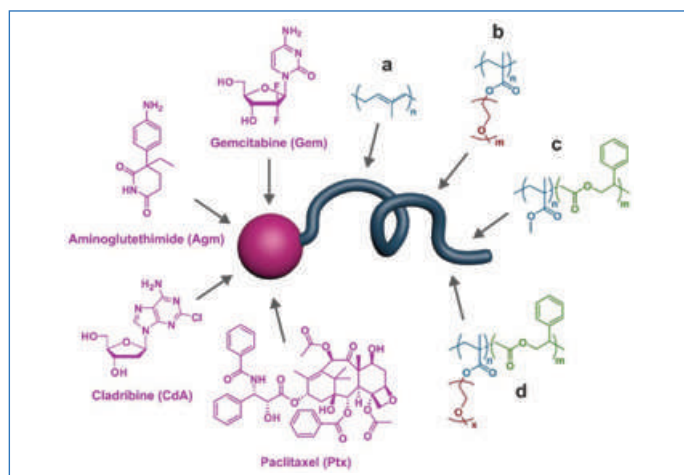


Figure 3 - Structures des différents principes actifs et polymères utilisés lors de la synthèse de prodrogues polymères par la méthode du « principe actif amorceur » : **a** : polyisoprène (PI) ; **b** : poly(oligo(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate) (POEGMA) ; **c** : poly[(méthyl méthacrylate)-co-(2-méthylène-4-phényl-1,3-dioxolane)] ; **d** : poly[oligo(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate]-co-(2-méthylène-4-phényl-1,3-dioxolane)].

Afin de moduler les propriétés macromoléculaires et physico-chimiques de ces prodrogues polymères, nous avons également fait croître, outre le polyisoprène, différents polymères à partir de principes actifs : des polyméthacrylates hydrophiles à base de poly(éthylène glycol) [6], un polymère biocompatible (figure 3b), et des polyméthacrylates dégradables hydrophiles ou hydrophobes obtenus par copolymérisation radicalaire par ouverture de cycle en utilisant des acétals de cétène cyclique (CKA) comme précurseurs de fonctions ester au sein du squelette polymère (figure 3c et d) [8]. Outre la NMP, une autre technique de PRC comme la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) peut également être utilisée pour faire croître des polymères à partir de molécules de principes actifs [6, 9-11].

Des prodrogues polymères doublement fonctionnalisées

Afin d'augmenter la polyvalence et la potentialité de ces prodrogues polymères, nous avons réussi à positionner à l'autre extrémité de la chaîne polymère une seconde molécule d'intérêt telle que : un principe actif de nature différente, afin d'effectuer de la thérapie combinée ; une molécule fluorescente, pour permettre le suivi des nanoparticules ; ou un ligand permettant aux nanoparticules de cibler spécifiquement les cellules cancéreuses [12]. Pour ce faire, nous avons tiré parti de la présence de l'agent de contrôle (nitroxyde) situé

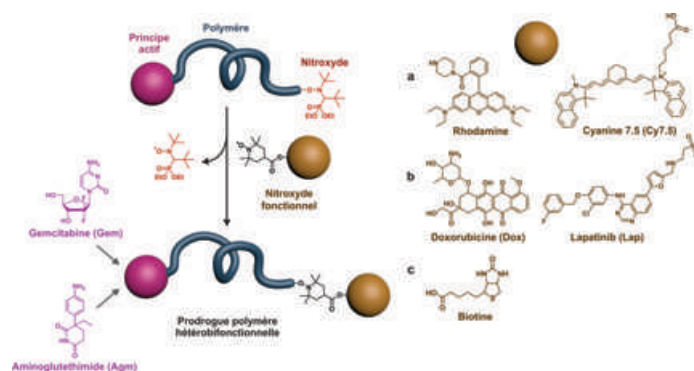


Figure 4 - Stratégie de synthèse pour obtenir des prodrogues polymères hétérotéléchéliques en combinant la méthode du « principe actif amorceur » par NMP et l'échange de nitroxyde *via* un nitroxyde fonctionnel porteur de la seconde molécule d'intérêt. **a** : molécules fluorescentes pour effectuer de l'imagerie ; **b** : molécules de principe actif pour faire de la thérapie combinée ; **c** : ligand de reconnaissance des cellules cancéreuses pour effectuer du ciblage.

en fin de chaîne du polymère après la synthèse de la prodrogue polymère par NMP pour mettre au point une méthodologie de synthèse de prodrogues polymères doublement fonctionnalisées, appelées alors hétérotéléchéliques (figure 4).

Pour cela, nous avons effectué une réaction d'échange de nitroxyde sur des prodrogues polymères obtenues par la méthode du « principe actif amorceur » au moyen d'un nitroxyde préfonctionnalisé par la seconde molécule d'intérêt. La substitution du nitroxyde initialement lié au polymère par le nitroxyde fonctionnel permet alors d'obtenir facilement la prodrogue polymère hétérotéléchéliques [12]. C'est une réaction à la fois simple et efficace car les différents réactifs sont utilisés en quantités stœchiométriques et le rendement est quantitatif. Nous avons appliqué cette méthodologie à différentes combinaisons telles que :

- Gem/rhodamine et Gem/cyanine 7.5 pour allier respectivement thérapie anticancéreuse et imagerie *in vitro* et *in vivo*, grâce aux propriétés de fluorescence de la rhodamine et de la cyanine ;
- aminoglutéthimide/doxorubicine, Gem/doxorubicine et Gem/lapatinib pour effectuer de la thérapie combinée ;
- Gem/biotine pour allier thérapie et ciblage spécifique des cellules cancéreuses en utilisant la biotine comme « tête chercheuse » (figure 4).

En conclusion, ces quelques exemples représentatifs illustrent toute la simplicité, la polyvalence et l'efficacité de la méthode du « principe actif amorceur » comme stratégie originale pour concevoir des prodrogues polymères pour la thérapie anticancéreuse, que ce soit sous la forme de nanoparticules ou de composés hydrosolubles.

- [1] Nicolas J., Mura S., Brambilla D., Mackiewicz N., Couvreur P., Design and functionalization strategies for biodegradable/biocompatible polymer-based nanoparticles applied in targeted drug delivery, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, p. 1147.
- [2] Delplace V., Couvreur P., Nicolas J., Recent trends in the design of anticancer polymer prodrug nanocarriers, *Polym. Chem.*, **2014**, *5*, p. 1529.
- [3] Nicolas J., Drug-initiated synthesis of polymer prodrugs: combining simplicity and efficacy in drug delivery, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, p. 1591.
- [4] Harrison S. et al., Nanoparticles with *in vivo* anticancer activity from polymer prodrug amphiphiles prepared by living radical polymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 1678.
- [5] Bao Y. et al., Simple synthesis of cladribine-based anticancer polymer prodrug nanoparticles with tunable drug delivery properties, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, p. 6266.
- [6] Bao Y., Guegain E., Mougain J., Nicolas J., Self-stabilized, hydrophobic or PEGylated paclitaxel polymer prodrug nanoparticles for cancer therapy, *Polym. Chem.*, **2018**, *9*, p. 687.
- [7] Bao Y., Nicolas V., Nicolas J., Fluorescent polymer prodrug nanoparticles with aggregation-induced emission (AIE) properties from nitroxide-mediated polymerization, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, p. 4489.
- [8] Guéguin E., Tran J., Deguettes Q., Nicolas J., Degradable polymer prodrugs with adjustable activity from drug-initiated radical ring-opening copolymerization, *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, p. 8291.
- [9] Louage B. et al., Well-defined polymer-paclitaxel prodrugs by a grafting-from-drug approach, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, p. 11791.
- [10] Louage B. et al., Micellar paclitaxel-initiated RAFT polymer conjugates with acid-sensitive behavior, *ACS Macro Letters*, **2017**, *6*, p. 272.
- [11] Bao Y., Nicolas J., Structure-cytotoxicity relationship of drug-initiated polymer prodrug nanoparticles, *Polym. Chem.*, **2017**, *8*, p. 5174.
- [12] Vinciguerra D. et al., A facile route to heterotelechelic polymer prodrug nanoparticles for imaging, drug delivery and combination therapy, *J. Control. Rel.*, **2018**, *286*, p. 425.

Cette fiche a été réalisée par **Julien NICOLAS**, directeur de recherche au CNRS (Institut Galien, UMR CNRS 8612, Université Paris-Sud/Paris-Saclay, julien.nicolas@u-psud.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.

Abonnez-vous pour un an (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*			Abonnement électronique seul*	
	France métropolitaine	DROM-COM / Zone 1**	Zone 2**	France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 145 €	<input type="checkbox"/> 160 €	<input type="checkbox"/> 55 €	
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 160 €	<input type="checkbox"/> 175 €	<input type="checkbox"/> 70 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 245 €	<input type="checkbox"/> 260 €	<input type="checkbox"/> 155 €	

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

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site www.lactualitechimique.org

Tous les articles et numéros de plus de cinq ans sont téléchargeables gratuitement

Numéros spéciaux également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

Dernières parutions :

- Pigments et colorants (oct.-nov. 2019) : 32 €
- La montée en puissance de la RPE (sept. 2019) : 20 €
- Les applications actuelles de la calorimétrie (juin 2019) : 20 €
- Quelles réponses aux menaces chimiques, biologiques et radiobiologiques ? (mai 2019) : 20 €
- Les startups de la chimie (mars-avril 2019) : 32 €
- La chimie supramoléculaire (juin-juil.-août 2018) : 32 €
- Chimie et développement durable (mars-avril 2018) : 32 €
- Polymères de demain, boosters d'innovations (oct.-nov. 2017) : 32 €
- Chimie et miniaturisation (mai-juin 2017) : 32 €
- La sonochimie, ou comment les ultrasons font vibrer la chimie ! (sept. 2016) : 20 €
- Chimie et transition énergétique (juin-juil.-août 2016) : 32 €
- L'électrochimie au cœur des sciences (oct.-nov. 2015) : 32 €
- La chimie fête la lumière (juin-juil. 2015) : 32 €
- Chimie organique et moléculaire : les défis du XXI^e siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
- La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
- 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
- Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
- La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €



Collection "Chimie et...", co-éditée et diffusée par EDP Sciences

Dernières parutions :

- Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies (sept. 2019) : 25 €
- Chimie et biologie de synthèse - Les applications (janv. 2019) : 25 €
- Chimie, aéronautique et espace (sept. 2018) : 25 €
- La chimie et les sens (janv. 2018) : 25 €
- La chimie et les grandes villes (sept. 2017) : 25 €
- Chimie, dermo-cosmétique et beauté (janv. 2017) : 25 €
- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €
- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €
- Chimie et cerveau (sept. 2015) : 25 €
- Chimie et expertise : sécurité des biens et des personnes (janv. 2015) : 25 €
- Chimie et technologies de l'information (sept. 2014) : 25 €



À commander
chez votre libraire
ou directement sur
laboutique.edpsciences.fr

Bon de commande

Nom Prénom

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)

Code postal Ville Pays

Tél Courriel

Adresse IP (pour l'abonnement multiple).....

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal
France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp
- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité /
Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris - Tél. : 01 40 46 71 66/60.

abonnement@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org

Sciences | Médias

Femmes scientifiques à la Une !

Comment améliorer la représentation des femmes scientifiques dans les médias ?

Journée de conférences et débats



Événement
soutenu par :



#scmedias

16 janvier 2020

Bibliothèque nationale de France - Paris

LIVE

STREAMING



Inscription gratuite et obligatoire sur

www.sciencesetmedias.org