

N° 449 - MARS 2020

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



**FEMMES ET
SCIENCES**

**HÉLICÈNES ET
IONS MÉTALLIQUES**

**UN MODÈLE DE
SCIENTIFIQUE
JAPONAISE**

Chimie fine et
spécialisée pour
différents secteurs



The fine & speciality chemicals exhibition

35e salon international de la chimie fine et spécialisée

Koelnmesse, Cologne, Allemagne
27 et 28 mai 2020

Le plus grand salon du secteur de la chimie fine et spécialisée en Europe

Chemspec Europe 2020, un événement incontournable: Découvrez des solutions personnalisées et des substances innovantes pour votre entreprise et faites évoluer votre réseau de contacts.

- Synthèse à façon
- Produits pharmaceutiques
- Produits chimiques fins
- Produits intermédiaires
- Produits agrochimiques
- Adhésifs et produits d'étanchéité
- Colorants
- Peintures et revêtements
- Arômes et parfums
- Produits issus de la chimie verte
- Nettoyage domestique et industriel
- Biocatalyseurs
- Additifs plastiques
- Produits chimiques d'origine biologique
- Produits cosmétiques
- Polymères
- Tensioactifs
- Produits pétrochimiques
- Produits chimiques pour l'électronique
- Et bien plus encore

**Conférences et ateliers de pointe
offrant des informations précieuses
sur les projets R&D en cours!**

- Agrochemical Lecture Theatre
- Chemspec Careers Clinic
- Pharma Lecture Theatre
- Regulatory Services Lecture Theatre
- RSC Lecture Theatre
- Innovative Start-ups

Achetez votre billet dès maintenant:
www.chemspeceurope.com

Organisateurs:
MACKBROOKS
exhibitions

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, C. Bresson, J.-M. Campagne, P. Colombar, P. Dauban, C. de Novion, K. Fajerberg, D. Fauque, J.-P. Foulon, J. Fournier, T. Hamaide, A. Hervé, C. Houée-Levin, F. Launay, J. Livage, E. Marceau, 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. Younes

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ABONNEMENT

SCF, Martine Maman

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 60

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 : mars 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.



© Reinhard Oehmer/L'Oréal.

Pour une recherche scientifique inclusive

Si depuis plus de vingt ans, les femmes s'engagent de plus en plus vers des carrières scientifiques, le chemin vers l'égalité est encore long. Elles représentent aujourd'hui moins de 30 % des effectifs universitaires en sciences fondamentales en France* ; 22 % des étudiants en physique sont des femmes, et 23 % en mathématiques et informatique. Et plus on progresse dans les carrières scientifiques, moins on rencontre de femmes. Le plafond de verre reste bel et bien une réalité.

Plus d'un siècle après qu'une femme a obtenu pour la première fois le prix Nobel de chimie, de fortes disparités persistent dans cette discipline également : les trois quarts des demandes de dépôt de brevet de chimie dans l'Hexagone ont été faites par des hommes au cours des dernières années. Au niveau institutionnel également, les inégalités sont criantes : plus des deux tiers des sections chimie du Conseil national des universités (CNU) sont présidées par des hommes.

Cette sous-représentation des femmes a des conséquences réelles sur la qualité des innovations. Elle signifie aussi que le monde de demain, celui qui est façonné par les recherches scientifiques d'aujourd'hui, se

construit en majeure partie sans les femmes. Dès lors, comment imaginer qu'il soit juste ?

Briser le plafond de verre dans la recherche, accroître le nombre de femmes scientifiques et permettre une meilleure prise en compte du sexe et du genre dans les études scientifiques, telle est l'ambition qui est au cœur du programme *Pour les Femmes et la Science* et le combat de la Fondation L'Oréal. Créé il y a 22 ans en partenariat avec l'UNESCO, ce programme a accompagné et mis en lumière 107 lauréates internationales et plus de 3 400 jeunes chercheuses à travers 118 pays dans le monde.

Donner aux femmes leur juste place dans la science, c'est permettre l'avènement d'une science plus inclusive. Parce que le monde a besoin de science, et la science a besoin des femmes.

Alexandra Palt
Directrice générale
de la Fondation L'Oréal

* « Vers l'égalité femmes-hommes ? Chiffres clés », ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, 2019.

sommaire

N° 449 - MARS 2020

ÉDITORIAL	1
Pour une recherche scientifique inclusive, par A. Palt	1
CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE	3
À propos de la lysine, par P. Avenas	3
LE GRAIN DE SEL DU RJ-SCF	4
Les filles et les femmes en science, par L. Sosa Vargas	4
FEMMES ET SCIENCES	7
Femmes managers : une légitimité à conquérir, par P. Pineau	7
Recherche, engagement, passion : le portrait de Céline Pagis, par S. Fall Ndao et S. Bléneau-Serdel	10
À PROPOS DE	13
Le capitaine Nemo utiliserait-il ces nouveaux matériaux issus des océans ?, par J.-C. Bollinger	13
Vous pouvez le dire en français... : une nouvelle liste de termes généraux de la chimie et des matériaux, par C. Andrieux	15
RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT	19
Les anneaux de Möbius moléculaires, par S. Le Gac	19
Les hélicènes et les ions métalliques : une combinaison gagnante, par J. Crassous	23
La production de carburants solaires : quand plus épais est synonyme de plus efficace !, par S. Bernadet	31
<i>Principes et substances actifs</i>	
Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et nouvelles substances actives phytopharmaceutiques, par J. Fournier et J.-M. Paris	37
INDUSTRIE	39
<i>Startups</i>	
SEPROSYS - Les techniques séparatives : vers la valorisation et le recyclage des matières, par S. Baudouin et A. Adrien	39
ENSEIGNEMENT ET FORMATION	45
« 118 élèves pour 118 éléments », par S. Lazev	45
HISTOIRE DE LA CHIMIE	48
Toshiko Yuasa (1909-1980), une Japonaise chercheuse en France : correspondance avec Frédéric Joliot-Curie (1900-1958), par K. Kawashima	48
LIBRE OPINION	55
Recherche thérapeutique et modèles animaux : faut-il supprimer l'expérimentation animale ?, par B. Meunier	55
EN BREF	57
LIVRES ET MÉDIAS	60
AGENDA	62
ACTUALITÉS DE LA SCF	63
La parité à la SCF, par N. Avarvari , F. Conan , D. Luneau et G. Pourroy	63
UN POINT SUR	67
Fiche n° 74 : Des nanomatériaux composites à libération de médicaments sous lumière infrarouge, par D. Mertz et D. Bégin	67



Couverture :

D'après les affiches du Perimeter Institute (Claudia Alexander, Marie Curie et Donna Strickland).

Conception graphique : Mag Design (magdesign.fr).

À propos de la lysine

Les noms des acides aminés sont en général bien motivés. Ainsi le nom de la *valine* se relie à celui de la plante dont elle a été tirée, la valériane (cf. À propos de la valine, *L'Act. Chim.*, 2018, n° 429), la *glycine* doit son nom à sa saveur sucrée, alors que le nom de l'*acide glutamique* vient de celui du gluten, dans lequel il a été découvert (cf. À propos du gluten, *L'Act. Chim.*, 2019, n° 443). Dans d'autres cas, la motivation du nom est très vague, comme nous allons le voir, en commençant par la lysine.

Trouvés dans la protéine du fromage

Le nom *lysine* est de même origine grecque que le suffixe *-lyse* des mots désignant une décomposition : *pyrolyse* par la chaleur, *électrolyse* par le courant électrique, *hydrolyse* par l'eau, *photolyse* par la lumière... En biologie, pour désigner une telle décomposition par quelque moyen que ce soit, on emploie le mot *lyse*, du grec *luisis*, l'action du verbe *luein*, « délier, libérer, dissoudre ».

En l'occurrence, c'est par l'hydrolyse de la protéine du fromage, la *caséine* (du latin *caseus*, « fromage »), que le chimiste allemand Drechsel a découvert en 1889 l'acide aminé nommé alors *Lysin* en allemand, d'où *lysine* en français et anglais. Il aurait pourtant été logique de baser le nom de cet acide aminé sur celui du fromage, mais du latin *caseus* (d'où l'anglais *cheese*, l'allemand *Käse*), on avait déjà *caséine*, et du grec *turos*, Liebig avait déjà en 1846 nommé *tyrosine* un autre acide aminé

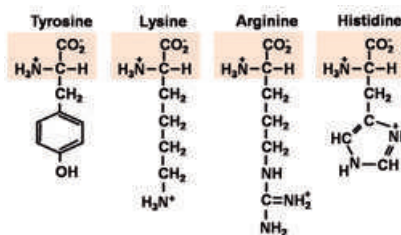


Quel est le lien entre la lysine, la tyrosine et le fromage ?

qu'il avait également découvert dans la caséine... Un chimiste français aurait peut-être osé *fromagine*... C'est en tout cas ce mot *lysine* qui a été choisi, sans rapport direct avec le fromage, ni d'ailleurs avec quoi que ce soit d'autre. En bref, tout cela aboutit à deux noms bien motivés, *caséine* et *tyrosine*, issus des noms du fromage en latin et en grec, et à un nom étrangement peu spécifique, *lysine*. À ce propos, est apparu quelques années plus tard le terme homonyme *lysine* pour désigner en biochimie toute substance capable de lyser, c'est-à-dire de détruire, une cellule. Deux homonymes symétriques : une *lysine* (*lysin* en anglais) en biologie provoque une décomposition, alors que l'acide aminé *lysine* (*lysine* en anglais) provient d'une décomposition !

Un autre nom d'acide aminé bien peu motivé

En effet, le chimiste allemand Kossel a découvert en 1896 dans la storine, une protéine de la laitance d'esturgeon (*Stör* en allemand), un nouvel acide aminé qu'il a nommé *histidine* (*Histidin* en allemand), sans explication. Certes, tous les scientifiques ont reconnu la racine grecque *histos*, « tissu (des êtres vivants) », déjà employée en biologie puisque le mot



Quelles histoires cachent les noms de ces acides aminés ?

histologie est attesté dès 1823. Pour autant, ce nom, pouvant concerner n'importe quel tissu animal ou végétal, n'a aucune spécificité. Quant au grec *histos*, « tissu », il résulte d'une cascade étymologique qui mérite d'être contée. Partant du verbe grec *histēmi*, « placer debout, dresser », *histos* désignait toute pièce verticale, en particulier un mât de navire, d'où *histion*, « voile », ou encore un montant de métier à tisser, d'où le métier à tisser lui-même, puis le tissu obtenu, qui peut être une voile de bateau. Le verbe *histēmi* lui-même se relie à la racine indo-européenne **stā-*, trouvée dans le latin *stare*, « se tenir debout, se dresser ». Un raccourci vertigineux entre cette racine et l'histidine reconnue plus tard pour son rôle important dans la croissance des organismes et de leurs tissus. Enfin, la lysine et l'histidine forment un sous-groupe de trois acides aminés avec l'arginine.

Un nom très spécifique, mais indirect

Un autre acide aminé avait été isolé en 1886 par le chimiste allemand Ernst Schulze, avec Ernst Steiger, à partir de graines de lupin jaune (*Lupinus luteus*). Ce nom aurait pu inspirer celui de la nouvelle substance, sauf que l'on connaissait déjà un alcaloïde des lupins nommé *lupinine* en 1834, et un autre nommé *lupanine* en 1885, avec un <a> pour le distinguer du précédent. On disposait aussi du nom d'espèce *luteus*, « jaune », mais là encore, le nom *lutéine* avait déjà été donné en 1869 au pigment jaune, notamment du jaune d'œuf. Dans un tout autre registre, Schulze et Steiger, constatant une ressemblance entre les cristaux du nitrate d'argent et ceux du nitrate de cet acide aminé, ont nommé celui-ci *arginine*.



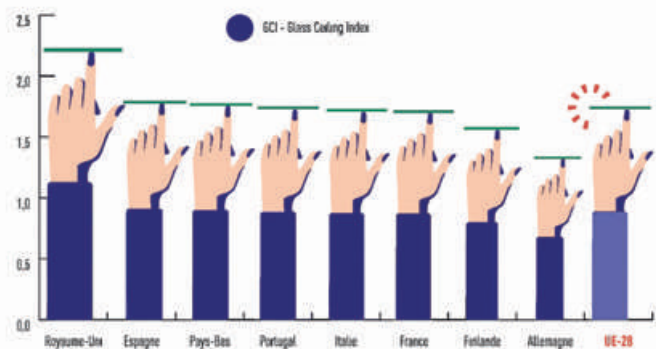
Lupin jaune (*Lupinus luteus*).

Épilogue

Les acides aminés rencontrés dans cet article illustrent la diversité de leurs appellations. En l'occurrence, un seul des quatre noms est explicite, du moins en grec : la *tyrosine* évoque le fromage dans lequel elle a été découverte. Quant à *lysine* et *histidine*, ce sont des noms tellement généraux qu'ils sont opaques, et *arginine* fait bien penser à l'argent, mais on se demande un peu où se cache l'argent dans l'histoire de cet acide aminé.

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

*pier.avenas@orange.fr



Le plafond de verre (GCI : Glass Ceiling Index) est un indice relatif comparant, par niveau, la proportion de femmes avec celles occupant des postes supérieurs.
Eurostat. Women in Science Database, DG Research and Innovation - She Figures 2015. Traitement MESRI - SIES.

La rétention et la progression médiocre des femmes scientifiques à des postes de responsabilité, phénomène qualifié de « leaky pipeline » (tuyau qui fuit) est évidente dans le monde entier [15]. À ce jour, si la majorité des femmes sont inscrites dans des programmes de science jusqu'à un niveau équivalent licence, elles représentent moins de 30 % des chercheurs dans le monde [16]. Au sommet des positions distinguées, les lauréats du prix Nobel : seules cinq des 189 lauréats en chimie sont des femmes [17]. En France, la proportion de femmes professeures d'université atteint seulement 25 %, et 30 % pour les directrices de recherche. Seulement 15 % des universités françaises sont dirigées par une femme, et dans le secteur privé, la proportion de femmes scientifiques stagne à 21 % [18].

Les causes communément attribuées aux fuites dans le « tuyau » sont les interruptions de carrière et les engagements familiaux [19], mais ce ne sont pas là les principales raisons. C'est la présence de préjugés sexistes dans les principaux aspects du monde universitaire tels que le recrutement [20], la préparation et l'écriture des articles [21], le financement [22], qui s'avère aujourd'hui encore très préjudiciable à la progression de carrière et à la rétention des femmes en science.

Nous avons été et continuons d'être jugées d'une manière différente. Les traits personnels attribués aux compétences de « leadership » chez les hommes sont perçus défavorablement chez les femmes [23]. Être dominant, vouloir contrôler et être indépendant est perçu de manière positive lorsque vous êtes un homme ; ce n'est malheureusement pas le cas pour le sexe opposé.

La charge de travail dans l'enseignement, le mentorat et les activités organisationnelles est très déséquilibrée, les femmes assumant la plupart des responsabilités au travail en plus de leur vie personnelle. Les hommes sont donc « libres » de consacrer leur temps et leurs efforts à la rédaction de projets, manuscrits, etc., activités qui sont actuellement les meilleurs indicateurs évalués de « l'excellence scientifique » [24].

Comment réparer la fuite ?

Des nombreuses initiatives descendantes et ascendantes ont eu un effet positif. La création et le développement de réseaux construits dans le but de connecter les femmes et de leur donner le pouvoir et la reconnaissance sont très importants. À Sorbonne Université, nous participons depuis deux ans à un

événement initié par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), appelé le Global Women's Breakfast [25]. Créé en 2011 pour la célébration de l'Année internationale de la chimie et relancé en 2019 pour une seconde édition à l'occasion des célébrations du centenaire de l'IUPAC, cette manifestation fournit un espace indispensable pour rassembler les chimistes. En 2019, l'événement que nous avons organisé s'adressait uniquement à la communauté des femmes chimistes des universités de la Sorbonne ; cent participantes, y compris des étudiantes de licence, master et doctorat, des techniciennes, des chercheuses, enseignantes-chercheuses, des professeures et des directrices de recherche ont participé. Cela nous a permis de discuter et de partager nos pensées et nos opinions sur les thèmes suivants :

L'autocensure comme source du manque de reconnaissance des femmes dans la science

Une enquête récente suggère que les femmes scientifiques souffrent d'une maladie connue comme le « syndrome de l'imposteur » à des niveaux supérieurs à la moyenne [26]. Ce syndrome se traduit par le sentiment de ne pas mériter ses réalisations. La victime se sent comme un imposteur et cela l'amène à remettre ses capacités en question. L'autocensure et le syndrome de l'imposteur vont de pair ; il est donc essentiel que nous commençons à faire en sorte que les femmes scientifiques se sentent valorisées.

Préjugés sexistes : comment les reconnaître et lutter contre

Il est de notre responsabilité d'être des « spectateurs actifs ». Lorsque des spectateurs soupçonnent ou sont témoins de harcèlement ou de discrimination potentielle ou continue, ils doivent intervenir pour apaiser la situation et soutenir la partie ciblée.



Participantes du « Global Women's Breakfast » à Sorbonne Université le 12 février 2019.

Actions pour valoriser les femmes en chimie

Avoir un écosystème diversifié dans les organes de sélection est très important. Lors de la planification de panels de discussion, il faut tenir compte de l'équilibre entre les sexes des conférenciers invités et viser une représentation égale. En cas de difficultés à représenter adéquatement les femmes lors de l'organisation d'un panel ou comité, de la recherche d'un orateur principal ou de la couverture d'un article récent pour un média, une solution peut être de consulter des collègues féminines ou des ressources en ligne telles que la liste « Request a woman scientist », compilée par le groupe 500 Women Scientists [27]. Cette liste contient les contacts de milliers de femmes scientifiques classifiées par domaine scientifique et niveau d'expertise.

La répartition injuste des responsabilités dans le milieu académique et industriel

Les enseignant.es-chercheur.ses et professeur.es sont impliqués dans un large éventail de travaux exigeants, y compris l'enseignement, les activités de recherche et les services professionnels. Néanmoins, les femmes scientifiques se perçoivent comme étant régulièrement orientées vers des « rôles et responsabilités féminines » d'enseignement et d'administration considérés comme des voies de progression moins avantageuses que les voies de recherche poursuivies par leurs collègues masculins. Bien que jugés comme essentiels, ces rôles et les tâches qui les accompagnent sont insuffisamment reconnus et récompensés par les institutions académiques et les entreprises.

Ces questions ont suscité d'intenses discussions, en particulier concernant l'imposition de l'égalité homme/femme. Certain.es d'entre nous le considèrent comme un « mal nécessaire », car nous devons en quelque sorte compenser la discrimination historique afin d'ouvrir la voie à une diversité de genre plus « naturelle ». Nous convenons toutes qu'il est préférable d'être reconnues et sélectionnées pour nos compétences et notre expérience, pas seulement en tant que « présence féminine symbolique », comme cela arrive souvent.

Un solide réseau de femmes dans les sciences est essentiel si nous voulons combler l'écart entre les sexes. Ce n'est qu'en ayant le soutien de nos pairs et la présence de modèles plus accessibles que nous pourrions prendre position contre les préjugés sexistes dans la recherche et le monde universitaire. Faire partie d'une communauté peut nous aider aussi à identifier et à confronter nos propres préjugés.

Les écarts entre les sexes dans les domaines scientifique sont un problème systémique. Ils sont liés aux défauts inhérents du système global ainsi qu'au biais historique, plutôt qu'à un facteur spécifique, individuel et isolé chez les femmes. La problématique du genre peut être différente selon les pays, les domaines de recherche, les universités ou départements, mais elle existe. C'est un problème qui touche toute la communauté scientifique, pas seulement les femmes, et qui doit donc être abordé par tous. Nous devons faire venir nos collègues hommes à la table de discussion si nous voulons parvenir à un environnement équitable et totalement inclusif dans le monde scientifique.

and Welford, **1890** ; Miller G.F., *The mating mind: How sexual choice shaped the evolution of human nature*, Anchor Books, **2001**.

- [3] Saini A., *Inferior - The true power of Women and the Science that shows it*, 4th Estate, Harper Collins, **2017**.
- [4] Connellan J., Baron-Cohen S., Wheelwright S., Batki A., Ahluwalia J., Sex differences in human neonatal social perception, *Infant Behav. Dev.*, **2000**, 23, p. 1113.
- [5] Larimore W.L., Larimore B., *His Brain, Her Brain: How Divinely Designed Differences Can Strengthen Your Marriage*, Zondervan, **2008**.
- [6] Hines M., Sex-related variation in human behaviour and the brain, *Trends Cogn. Sci.*, **2010**, 14, p. 448.
- [7] Maccoby E.E., Jacklin C.N., *The Psychology of Sex Differences*, Stanford, **1974** ; Hines M. et al., Testosterone during pregnancy and gender role behaviour of preschool children: a longitudinal, population study, *Child Dev.*, **2002**, 73, p. 1678.
- [8] Hyde J.S., The gender similarities hypothesis, *Am. Psychol.*, **2005**, 60, p. 581.
- [9] Colom R. et al., Negligible sex differences in general intelligence, *Intelligence*, **2000**, 28, p. 57.
- [10] *Her education, our future: snapshots of UNESCO's work*, **2019**, unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000369547
- [11] *Cracking the code: Girls' and women's education in science, technology, engineering and mathematics (STEM)*, UNESCO Publishing, **2017** ; *UNESCO Science report-Towards 2030*, UNESCO Publishing, **2016**.
- [12] www.un.org/en/observances/women-and-girls-in-science-day ; <https://undocs.org/A/RES/70/212>
- [13] https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/sites/horizon2020/files/FactSheet_Gender_2.pdf
- [14] cache.media.enseignementsup-recherche.gouv.fr/file/Lutte_contre_les_discriminations/04/8/Rapport_freins_carrieres_femmesESR_1177048.pdf
- [15] Resmini M., The leaky pipeline, *Chem.: Eur. J.*, **2016**, 22, p. 3533 ; *Academic Careers and Gender Inequality: Leaky Pipeline and Interrelated Phenomena in Seven European Countries*, Gendering the Academy and Research: Combating Career Instability and Asymmetries-GARCIA working papers, **2015**, garciaproject.eu/wp-content/uploads/2015/12/GARCIA_working_paper_5.pdf
- [16] Women in Science, UNESCO Institute of Statistics, <http://uis.unesco.org/en/topic/women-science>; Breaking the barriers: women's retention and progression in the chemical science, rsc.org/globalassets/02-about-us/our-strategy/inclusion-diversity/womens-progression/media-pack/v18_vo_inclusion-and-diversity-_womans-progression_report-web-.pdf ; www4.cnrs-dir.fr/mpdf/IMG/pdf/rapport-de-situation-comparee_cnrs-mpdf_2017-2.pdf
- [17] www.nobelprize.org/prizes/chemistry
- [18] www.enseignementsup-recherche.gouv.fr/cid139695/esri-chiffres-cles-de-l-egalite-femmes-hommes-parution-2019.html ; www.enseignementsup-recherche.gouv.fr/cid145137/publication-du-rapport-sur-les-freins-aux-carrieres-des-femmes-chercheuses-et-enseignantes-chercheuses-de-l-enseignement-superieur-et-de-la-recherche-en-france.html
- [19] Mason M.A., Goulden M., Do babies matter? The effects of family formation on the lifelong careers of academic men and women, *Academe*, **2002**, 88, p. 21.
- [20] Moss-Racusina A., Dovidio J.F., Brescoll V.L., Graham M.J., Handelsman J., Science faculty's subtle gender biases favor male students, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2012**, 109, p. 16474.
- [21] West J.D., Jacquet J., King M.M., Correll S.J., Bergstrom C.T., The role of gender in scholarly authorship, *PLOS One*, **2013**, 8, p. e66212.
- [22] Pohlhaus J.R., Jiang H., Wagner R.M., Schaffer W.T., Pinn V.W., Sex differences in application, success, and funding rates for NIH extramural programs, *R. Acad. Med.*, **2011**, 86, p. 759.
- [23] Smith D.G., Rosenstein J.E., Nikolov M.C., The different words we use to describe male and female leaders, *Harvard Business Review*, **2018**, hbr.org/2018/05/the-different-words-we-use-to-describe-male-and-female-leaders
- [24] Schulte B., A woman's greatest enemy? A lack of time to herself, **2019**, *The Guardian*, www.theguardian.com/commentisfree/2019/jul/21/woman-greatest-enemy-lack-of-time-themselves
- [25] <https://iupac.org/global-womens-breakfast/information>
- [26] Vaughn A.R., Taasobshirazi G., Johnson M.L., Impostor phenomenon and motivation: women in higher education, *Studies in Higher Education*, **2019**, DOI: 10.1080/03075079.2019.1568976
- [27] <https://500womenscientists.org>

- [1] Darwin C., *The Descent of Man, and Selection in Relation to Sex*, London : John Murray, **1871** ; Goldenberg S., Why women are poor at science, by Harvard president, *The Guardian*, **2005**, theguardian.com/science/2005/jan/18/educationsgendergap.genderissues
- [2] Geschwind N., Galaburda A., *Cerebral Dominance: The Biological Foundations*, Cambridge, Harvard University Press, **1984** ; Geddes P., Thomson J.A., *The Evolution of Sex*, Scribner

Lydia SOSA VARGAS,

Chargée de recherche au CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (UMR 8232), Sorbonne Université, Paris.

*lydia.sosa-vargas@sorbonne-universite.fr

Femmes managers : une légitimité à conquérir

Grâce à un module de l'enquête Génération du Céreq⁽¹⁾, Dominique Epiphane et Arnaud Dupray ont analysé les caractéristiques des femmes et des hommes du monde des managers, encore inégalitaire, soumis à des stéréotypes de genre (voir encadré Méthodologie p. 8). Des conclusions intéressantes pour les femmes possédant un doctorat en sciences.

Devenir manager : deux fois moins de chances

En France, depuis une quinzaine d'années, les taux d'activité féminin et masculin en début de carrière tendent à se rapprocher, particulièrement parmi les diplômé.es de l'enseignement supérieur. L'évolution des mentalités et le développement des politiques familiales participent à l'essor d'une figure de couple à double carrière, en permettant notamment aux mères de jeunes enfants de rester engagées dans leur activité professionnelle. En outre, les niveaux d'études qu'elles atteignent, en moyenne supérieurs à ceux des hommes, assoient leurs aspirations professionnelles et leur permettent d'envisager un poste de manager, c'est-à-dire de cadre à responsabilités hiérarchiques, en début de carrière.

De fait, parmi les jeunes diplômé.es en 2010, la part des femmes devenues cadres au cours de leurs trois premières années de vie active s'est avérée quasi équivalente à celle des hommes. Pour autant, elles continuaient alors d'accuser un retard.

Sept ans après avoir quitté le système éducatif, la proportion de femmes diminue à mesure que l'on s'élève dans la hiérarchie des professions : elles représentent près de 55 % des sortant.es de l'enseignement supérieur en 2020, mais seulement 40 % des managers en 2017 (voir tableau I). Elles accusent donc toujours un déficit d'accès à ces emplois, et l'écart constaté après trois ans de vie active s'est renforcé avec le temps. Non seulement elles accèdent moins à ces positions, mais lorsque c'est le cas, elles y arrivent plus tardivement : le délai moyen avant d'occuper pour la première fois

ce type de fonction est de 15,3 mois pour les hommes et 17,9 mois pour les femmes.

Même si, globalement, les jeunes femmes sont majoritaires parmi les diplômé.es de l'enseignement supérieur, elles ne parviennent pas, aussi bien que les hommes, à convertir leur capital scolaire en poste de manager et ce, à l'issue de la majeure partie des filières de formation. En effet, alors qu'elles représentent 65 % des diplômé.es de lettres, sciences humaines, gestion et droit, seules 8 % des titulaires de ces diplômes occupent un poste de manager au bout de sept ans. De même, alors qu'elles représentent 29 % des diplômé.es des écoles d'ingénieurs – autre filière conduisant le plus sûrement et le plus rapidement à ces postes –, elles ne sont plus que 15 % parmi celles ou ceux devenu.es managers en 2017 (tableau II).

Au total, à nombre de mois d'expérience, connaissance de l'employeur, localisation, parcours scolaire et type de diplômes équivalents, les hommes ont 1,75 fois plus de chance d'accéder à un emploi de cadre hiérarchique que les femmes.

Ces constats sont confirmés par les modèles, toutes choses égales par ailleurs : quel que soit le niveau de diplôme du supérieur (masters toutes spécialités, écoles d'ingénieurs, bac + 3...), les jeunes hommes enregistrent systématiquement un avantage comparatif dans l'accès à ces professions. Le seul diplôme qui assure un avantage relatif aux femmes pour occuper une fonction hiérarchique au bout de sept ans est un doctorat en sciences.

Disparité dans les métiers

Si tou.tes les managers ont bien une fonction hiérarchique, seul.es 52 % ont pour mission principale l'encadrement d'une équipe. Cette proportion est plus forte chez les hommes que chez les femmes (respectivement 55 et 48 %). Par ailleurs, ils dirigent plus souvent que leurs consœurs des équipes de plus de dix personnes (30 % contre 24 %).

Tableau I - Répartition des managers par sexe selon le niveau de diplôme (%). Source : Céreq, enquête 2017 auprès de la Génération 2010.

Champ : jeunes exerçant des fonctions de cadre manager après sept ans de vie professionnelle.

	Managers en 2017		Ensemble de la Génération	
	Hommes	Femmes	Hommes	Femmes
Niveau de formation initiale en 2010				
<i>Tout niveau de diplôme</i>	60	40	51	49
Diplômé.e du supérieur	61	39	45	55
M2 LSH Gestion Droit	52	48	35	65
Ingénieur.e grande école	85	15	71	29
Bac + 5 École de commerce	47	53	46	54
Doctorat Maths Science Technique	53	47	53	47
Doctorat Santé	18	82	22	78
Part de parents en 2017	37	47	20	42

Tableau II - Caractéristiques des cadres managers selon le sexe après sept ans de vie active (%). Source : Céreq, enquête 2017 auprès de la Génération 2010.
Champ : jeunes exerçant des fonctions de cadre manager après sept ans de vie professionnelle.

	Hommes	Femmes	Écart F-H
Niveau de responsabilité			
L'encadrement est leur fonction principale	55	48	- 7
Ils-elles ont plus de dix subordonné.es	30	24	- 6
Secteurs d'activité			
Secteur privé	85	64	- 21
<i>Dont industrie (y compris BTP)</i>	24	17	- 7
Tertiaire	61	47	- 14
Secteur public	15	36	21
Profession et catégories socioprofessionnelles			
Chef.fes d'entreprise	2	0	- 2
Professions libérales	1	4	3
Cadres de la fonction publique	5	15	9
Professions scientifiques	6	17	11
Professions des arts et spectacles	2	2	0
Cadres administratifs et commerciaux	34	41	7
Ingénieur.es et cadres techniques	50	21	- 29

D'un point de vue sectoriel, même si la majorité de ces cadres exercent au sein du secteur privé, les femmes managers travaillent beaucoup plus fréquemment dans le secteur public que leurs confrères, en particulier dans l'administration publique et la fonction publique hospitalière (voir *tableau II*). Elles sont donc plus souvent fonctionnaires (11 % *versus* 5 %) et occupent plus fréquemment des professions scientifiques (+ 11 points) et de cadres de la fonction publique (+ 9 points). Dans le secteur privé, tandis qu'elles exercent un peu plus souvent que leurs confrères une profession libérale (+ 3 points) ou occupent un poste de cadre administratif et commercial d'entreprise (+ 7 points), ces derniers, en revanche, accaparent plus des deux tiers des postes d'ingénieurs et cadres techniques des entreprises. Si beaucoup de managers déclarent « se réaliser tout à fait professionnellement », c'est plus souvent le cas des hommes. Ce sentiment, variable selon la profession exercée, l'est également selon le genre : ainsi, 62 % des hommes cadres ou professions scientifiques dans la fonction publique expriment leur satisfaction contre moins de la moitié de leurs consœurs. Il existe un écart de même ampleur au sein des ingénieurs et cadres techniques, alors que ce sentiment est assez partagé chez les cadres administratifs ou commerciaux. Outre la réalisation professionnelle, plusieurs indices laissent supposer une plus grande insatisfaction chez les femmes managers. Elles sont plus nombreuses à s'estimer « mal ou très mal payées », en particulier lorsque leur fonction principale est l'encadrement. Quand valorisation de la fonction de manager il y a, elle s'appuie souvent sur une composante variable de la rémunération, sous diverses formes (primes de performance, intéressement, etc.), dont les femmes managers bénéficient moins. Cela s'explique par leur plus grande présence dans le secteur public, lequel est moins prodigue en attribution de parts variables (40 % du personnel est concerné contre 54 %

dans le secteur privé). En outre, disposer d'une part variable dans le secteur privé assure aux hommes un meilleur gain de rémunération lié au management (500 contre 240 euros pour leurs consœurs). Il n'en est pas de même dans le

Méthodologie

Cette étude a mobilisé la troisième interrogation de l'enquête Génération 2010 réalisée en 2017, et exploité notamment un module spécifique de questions consacré à la caractérisation des situations d'encadrement hiérarchique. L'échantillon est constitué de 802 individus qui, lors de l'interrogation de 2017, occupent un poste de cadre et ont des fonctions hiérarchiques ; on parlera indifféremment de postes de « managers » ou de « fonctions d'encadrement ».

Les modèles d'estimation « toutes choses égales par ailleurs » sur le salaire ou sur le fait d'occuper un emploi de manager lors de la troisième interrogation ont été réalisés sur l'ensemble des individus en incluant une dichotomie de sexe (homme ou femme) puis séparément, pour les femmes d'un côté, les hommes de l'autre.

Pour les données descriptives sur les salaires, on raisonne sur des salaires nets mensuels primes incluses et sur la base des salaires médians (c'est-à-dire tels que la moitié de la population considérée gagne moins et l'autre moitié gagne plus). La focale porte sur les cadres hiérarchiques travaillant à temps complet, soit un échantillon de 755 observations.

Les modèles de salaire permettent de mesurer l'effet d'un ensemble de variables documentées dans l'enquête et supposées indiquer des compétences, des performances ou de la disponibilité. Elles concernent le parcours scolaire (plus haut diplôme, série du bac, mention...), l'expérience professionnelle (mobilité, ancienneté dans l'encadrement...), des dimensions biographiques et de vie familiale (enfant, couple, diplôme et profession du conjoint...), enfin des caractéristiques de l'emploi (région, secteur, profession, existence d'une part variable...).

public où seules les femmes bénéficient d'un gain de rémunération.

Des positions difficiles à conquérir

Les positions de pouvoir hiérarchique constituent pour les femmes une citadelle toujours difficile à conquérir. Elles doivent gagner leur légitimité, d'abord par des gages d'excellence et de performance. Par la suite, ces critères sont pris en compte dans la manière dont les employeurs reconnaissent, en espèces sonnantes et trébuchantes, leurs compétences. Ainsi, malgré les lois successives depuis les années 1970 en faveur de l'égalité de traitement des femmes et des hommes à fonction identique, les entreprises justifient *in fine* des disparités sexuées de rémunération dès les premières années de la carrière. La publication rendue désormais obligatoire pour les

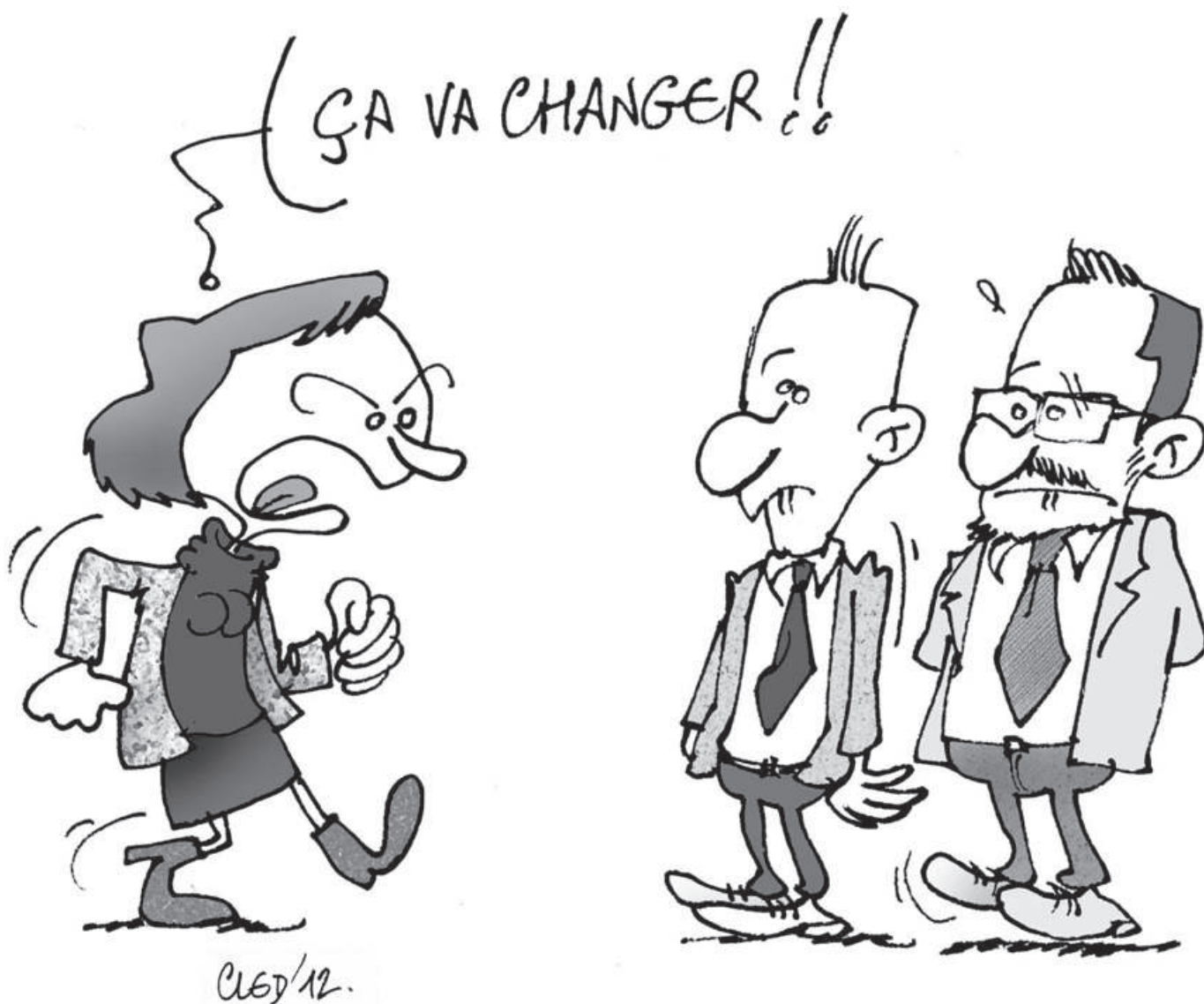
grandes entreprises d'un index d'égalité salariale augure-t-elle de changements significatifs en la matière ?

Cet article a été écrit d'après BREF, Bulletin de Recherches Emploi Formation, 2019, 385.

(1) Céreq : Centre d'études et de recherches sur les qualifications ; établissement public national sous la tutelle des ministères en charge de l'enseignement et de l'emploi. www.cereq.fr

Patricia PINEAU,
Rédactrice en chef.

* redac-chef@actualitechimique.org



Recherche, engagement, passion : le portrait de Céline Pagis



© Carl Diner/Fondation L'Oréal.

Entrée après une brillante thèse comme ingénieure de recherche en catalyse hétérogène à IFP Energies nouvelles (IFPEN) en septembre 2018, Céline Pagis est une jeune chimiste créative et talentueuse, également très impliquée dans la Société Chimique de France, puisque depuis janvier 2020, elle préside le Réseau des Jeunes chimistes de la Région Rhône-Alpes. Elle nous a ouvert les portes de son laboratoire sur le site de Solaize, près de Lyon.

L'innovation comme maître mot

Céline travaille désormais sur deux projets. Le premier concerne la transformation du CO_2 en molécules valorisables par l'intermédiaire de l'énergie solaire ; c'est ce qu'on appelle la photosynthèse artificielle. Le second concerne les réactions d'hydrogénation sélective, indispensables pour la valorisation de coupes pétrolières issues du raffinage et la production de grands intermédiaires.

« IFPEN est impliqué dans de nombreux projets liés au CO_2 . Cette molécule est souvent pointée du doigt car elle est le principal contributeur de l'effet de serre anthropogénique responsable du dérèglement climatique. »

Mais il est également possible de voir le CO_2 autrement : « Le CO_2 est avant tout une source de carbone grâce à la chimie.

La photosynthèse naturelle en est un bon exemple : ce processus permet de transformer naturellement le CO_2 en matière organique (la biomasse) par l'intermédiaire du soleil et de l'eau. Ainsi, on peut dire que l'énergie solaire est stockée sous la forme d'énergies de liaisons C-C, C-H et C-O alors formées. La photosynthèse artificielle vise à s'inspirer de ce processus biologique pour créer de l'énergie stockée chimiquement qui serait ensuite récupérable sous forme de chaleur, d'électricité ou de molécules valorisables en synthèse organique. Sur la base de ce modèle, nous cherchons à l'IFPEN à mettre au point un procédé phase gaz utilisant du CO_2 (pouvant provenir des fumées de sortie d'industries fortement émettrices comme les raffineries ou les cimenteries), de l'eau et des photons pour créer des hydrocarbures. Ces derniers pourraient être réutilisés dans ces mêmes usines pour fournir l'énergie nécessaire à leurs procédés. La boucle serait bouclée : un cercle vertueux de l'utilisation du carbone – autrement dit une économie circulaire du CO_2 – serait mis en place. Aujourd'hui, nous possédons une unité de photoconversion du CO_2 en phase gaz opérationnelle et nos études se concentrent sur la construction d'un portrait-robot de photocatalyseurs efficaces et le design d'un photoréacteur adapté à notre système. »

Ce projet est à son premier stade de développement. « Actuellement, il y a beaucoup de recherches sur le sujet de la photosynthèse artificielle, mais exclusivement au laboratoire ; aucune

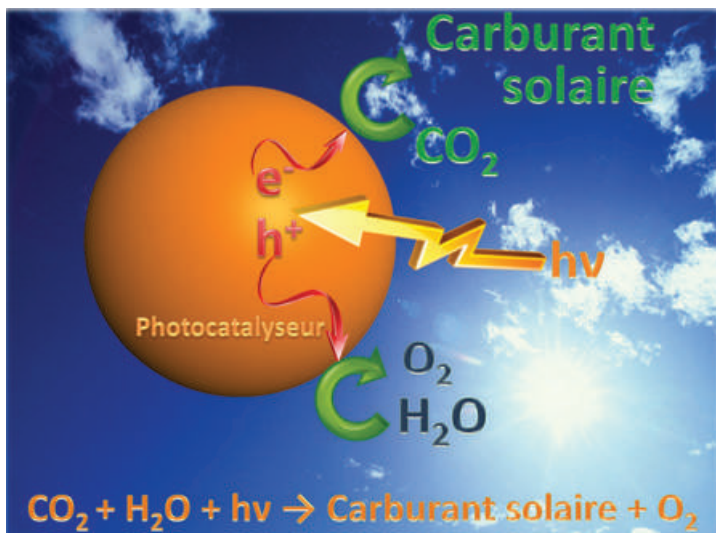


Schéma présentant la photosynthèse artificielle.

technologie n'est proposée à l'échelle industrielle pour le moment. Il y a vraiment tout à bâtir et je pense que des collaborations entre des équipes de recherche sont à mettre en place pour espérer percer dans cette voie. »

Quand la médiatisation encourage la vulgarisation auprès du grand public

Après ses études, Céline s'est penchée durant sa thèse sur la synthèse de nano-boîtes de zéolithes, matériaux inorganiques qui sont notamment utilisés dans l'industrie pétrolière, l'adoucissement de l'eau et la purification de l'air. Le contenu et l'originalité de ses travaux ont mené à la rédaction de deux brevets et cinq publications scientifiques. Ils ont été récompensés entre autres par une bourse Jeunes Talents France L'Oréal-UNESCO Pour les Femmes et la Science en 2018⁽¹⁾.

Pour Céline, l'impact premier de la bourse L'Oréal-UNESCO a été la médiatisation. En effet, cette bourse lui a permis de parler de son travail, de partager ce qu'elle aime avec le grand public en le sensibilisant au monde de la recherche. Elle a ainsi pu aller à la rencontre de jeunes pour les motiver à s'intéresser aux sciences, et notamment de jeunes filles à l'occasion de la Journée des droits des femmes où elle a été une des marraines 2019 de l'évènement « Science : un métier de femmes » organisé par l'association Femmes et Sciences et regroupant plus de 500 lycéennes du bassin lyonnais. C'est sa façon à elle de briser le fameux « plafond de verre ».

De son côté, elle n'a pas subi de discriminations lors de sa scolarité et sa jeune carrière, mais elle est bien consciente que cela existe, comme elle a d'ailleurs pu le constater en discutant avec les co-lauréates de la bourse. Elle a eu la chance d'être toujours très bien entourée par ses collègues, hommes ou femmes.

Pour ses recherches, cette bourse lui a notamment permis de financer l'accès à des séances d'observation de ses nano-boîtes de zéolithes au microscope électronique en transmission environnemental sur le campus de Lyon, et cela « comme [elle] ne les avai[t] jamais vues ! ».

Céline, qui s'intéresse particulièrement aux nouvelles énergies et au développement durable, se donne aussi pour mission de sensibiliser le grand public à la protection de l'environnement. Il faut stopper la course à la consommation due à notre système de fonctionnement. « Je ne suis qu'une petite scientifique au milieu d'un gros système, mais mon rêve, c'est d'arriver à sensibiliser les gens pour qu'on puisse minimiser notre impact

sur l'environnement et utiliser plus intelligemment les ressources terrestres. »

Elle a également reçu le Prix de thèse Denise Barthomeuf du Groupe Français des Zéolithes en mars 2019. Et en novembre dernier, c'est le Prix de thèse Yves Chauvin 2019 d'IFPEN qui lui a été attribué pour l'excellence et l'originalité de ses travaux de recherche.

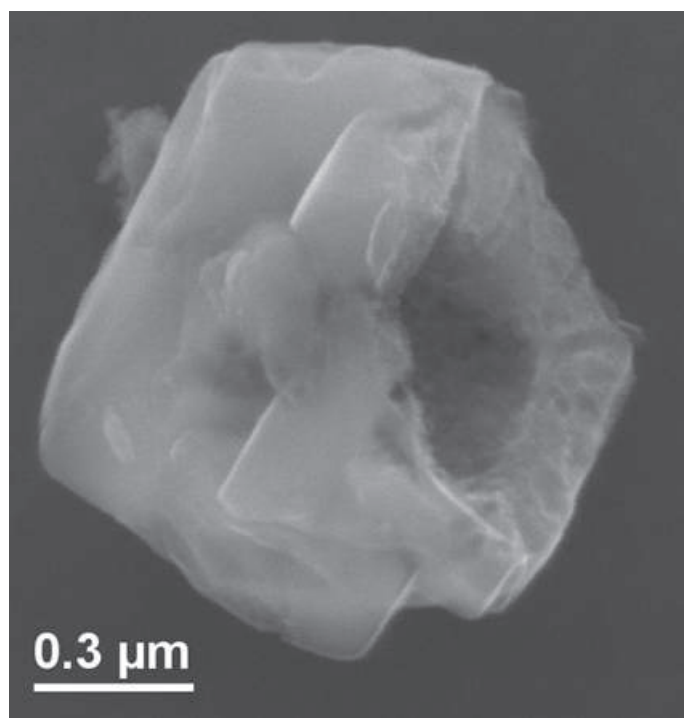
Chimie, mon amour !

« Depuis toute petite, je suis quelqu'un de très curieux, très enthousiaste à l'idée de faire des découvertes, ce qui a sûrement fait naître en moi une vocation pour les sciences. »

Issue d'une famille de scientifiques, Céline a toujours apprécié les sciences. Et ses parents, tous deux professeurs de chimie à l'Université de Valence, l'ont toujours encouragée à en faire. « Dès que j'avais une question scientifique, je m'empressais d'aller leur poser. Ils ont su me transmettre cette curiosité intellectuelle si importante pour les sciences, et particulièrement pour la recherche. »

En plus de sa passion pour la chimie, Céline s'implique dans la vulgarisation des sciences. Elle a d'ailleurs participé à l'organisation d'un congrès scientifique pour les enfants au planétarium de Vaulx-en-Verin : « J'y allais deux fois par mois et ils travaillaient par groupe de six. Chaque groupe devait préparer un poster ou un exposé oral sur le thème du système solaire pour le présenter à la fin à cinq autres classes de Lyon devant un jury, comme lors d'un vrai congrès scientifique. » La meilleure classe ira défendre les couleurs lyonnaises au congrès scientifique national des enfants à Toulouse. « C'est ma classe qui a été primée ; ils étaient ravis et surexcités ! »

Pour Céline, l'image du chercheur isolé au fond de son laboratoire, avec sa blouse et écrivant des équations compliquées au tableau est devenue aberrante : pour exister, le chercheur a de plus en plus besoin de collaborer et d'échanger avec ses pairs.



Une des nano-boîtes de zéolithes synthétisée par Céline et observée au microscope. NB : le cristal est cassé, ce qui permet une meilleure visualisation de la cavité interne de la nano-boîte.

Quid de l'image de la chimie ?

« C'est assez facile de dire que la chimie ça pollue, que c'est sale, mais finalement, la chimie, c'est notre quotidien. Tout notre quotidien est entouré de chimie, et plutôt que de se dire que ce n'est pas bien pour la planète, essayons d'améliorer les choses. »

Parlons réseau et SCF...

Céline a intégré le Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France (RJ-SCF) sous l'influence de ses collègues thésards durant sa première année de thèse. Depuis, elle y a pris goût et y est très investie puisque depuis janvier, elle est devenue présidente du Bureau du RJ-SCF Rhône-Alpes après en avoir été trésorière puis vice-présidente.

Le Réseau anime de façon régulière des événements à Lyon sur le campus de la Doua ou en centre-ville pour mettre en relation les jeunes chimistes avec les industriels de la région. « Nous organisons des « déjeuners Chimie & Avenir » durant lesquels trois intervenants prennent la parole une dizaine de minutes pour se présenter, puis ils échangent avec les étudiants autour d'un buffet. Un des derniers déjeuners a été placé sur le thème des startups et de l'entrepreneuriat. Nous en avons déjà organisé un sur la recherche avec un chercheur du CNRS, un enseignant-chercheur et un chercheur du privé. »

Représentants de la SCF dans la « Vallée de la chimie » – la Région Rhône-Alpes –, les membres du RJ-SCF ne s'ennuient pas et soutiennent par exemple France Chimie Rhône-Alpes dans l'organisation du Village de la chimie lors du Mondial des métiers qui se tient en février à Lyon.

Ils participent également au déroulement d'événements SCF de leur région, comme la Journée de Printemps et la Journée de la chimie durable. « J'ai connu pas mal de personnes à IFPEN grâce aux événements que l'on avait réalisés ; cela permet d'avoir des contacts, de faire marcher son réseau. »

Un événement important – le congrès international de la catalyse prévu en 2024 – pourrait se dérouler à Lyon si la France en décroche l'organisation. « Hélène Olivier-Bourbigou et Céline Chizallet, collègues IFPEN, ainsi que David Farrusseng, mon ancien directeur de thèse, font partie du comité de pilotage défendant le dossier auprès de la commission internationale pour que, après San Diego (E.-U.) en 2020, ce soit Lyon qui soit choisie comme ville hôte de cette rencontre incontournable des acteurs de la catalyse dans le monde. »

Il y a un Réseau Jeunes par région et tous se rassemblent une fois par an pour échanger sur leurs différentes réalisations et inciter d'autres jeunes chimistes à les rejoindre. Faites un tour sur le site de la SCF ; vous y trouverez toutes les informations.

À Solaize, Céline a rejoint Hélène Olivier-Bourbigou et Céline Chizallet, deux autres femmes talentueuses, toutes deux également très actives dans la SCF puisque Hélène a notamment été présidente de la division Catalyse jusqu'en 2019 et que Céline est secrétaire de cette même division depuis



© Jean-Charles Caslot/Fondation L'Oréal.

Les lauréates des Bourses Jeunes Talents France L'Oréal-UNESCO Pour les Femmes et la Science lors de la cérémonie en octobre 2018.

cette année. « Faire marcher son réseau, rencontrer des gens, fait partie de notre travail. » En ce sens, elles sont souvent sollicitées pour présenter la SCF lors de leurs différentes réunions.

Et pour l'avenir ?

« Concernant le RJ-SCF Rhône-Alpes, de nouveaux membres de Grenoble et Chambéry nous ont rejoint cette année. Ainsi, le réseau s'étend et se compose de quinze membres actifs. Nous n'avons jamais été aussi nombreux et le dynamisme de l'équipe présage de très belles choses pour 2020. »

Céline est au début de sa carrière scientifique et sa jeunesse, son optimisme et son enthousiasme se ressentent également dans ces propos quand elle parle de son travail. « Niveau recherche, j'essaie d'initier des collaborations avec différents laboratoires pour avancer sur la thématique de la photocatalyse. Nous sommes contraints par un système où il faut être le premier à publier, être à la pointe de la technologie, mais finalement, mutualiser nos efforts et nos connaissances ne permettrait-il pas de faire des découvertes encore plus belles ?! »

(1) www.forwomeninscience.com/fr/home

Voir l'interview de Caroline Rossi-Gendron : Ben Hamouda N., Fall Ndao S., Bléneau-Serdel S., Dans le monde d'une jeune chimiste primée et engagée, *L'Act. Chim.*, 2019, 441, p. 12, www.lactualitechimique.org/Dans-le-monde-d-une-jeune-chimiste-primee-et-engagee

Seynabou FALL NDAO,

Stagiaire à la Société Chimique de France dans le cadre de sa formation en Master 1 de chimie en 2019.

Séverine BLÉNEAU-SERDEL*,
Rédactrice en chef adjointe.

* bleneau@lactualitechimique.org

Rappel : Jeunes Talents France L'Oréal-UNESCO Pour les Femmes et la Science 2020

Créé en 2007, ce programme a pour but de promouvoir et soutenir l'implication de jeunes femmes talentueuses dans la recherche scientifique. Depuis sa création, il a permis de décerner 265 dotations.

En 2020, 35 dotations seront remises pour encourager de jeunes chercheuses de toutes nationalités effectuant leurs travaux de recherches en France – dont cinq au minimum dans les Outre-mer –, d'un montant de 15 000 € pour les doctorantes et 20 000 € pour les post-doctorantes.

Les lauréates présenteront leurs travaux lors de la semaine de remise des prix à Paris en octobre, pendant laquelle elles bénéficieront d'une formation en « management et leadership ». Jeunes chimistes doctorantes ou postdoctorantes n'hésitez pas, croyez en vous, candidatez !

Date limite de dépôt du dossier : 23 mars 2020. Plateforme de candidature : www.forwomeninscience.com

Le capitaine Nemo utiliserait-il ces nouveaux matériaux issus des océans ?

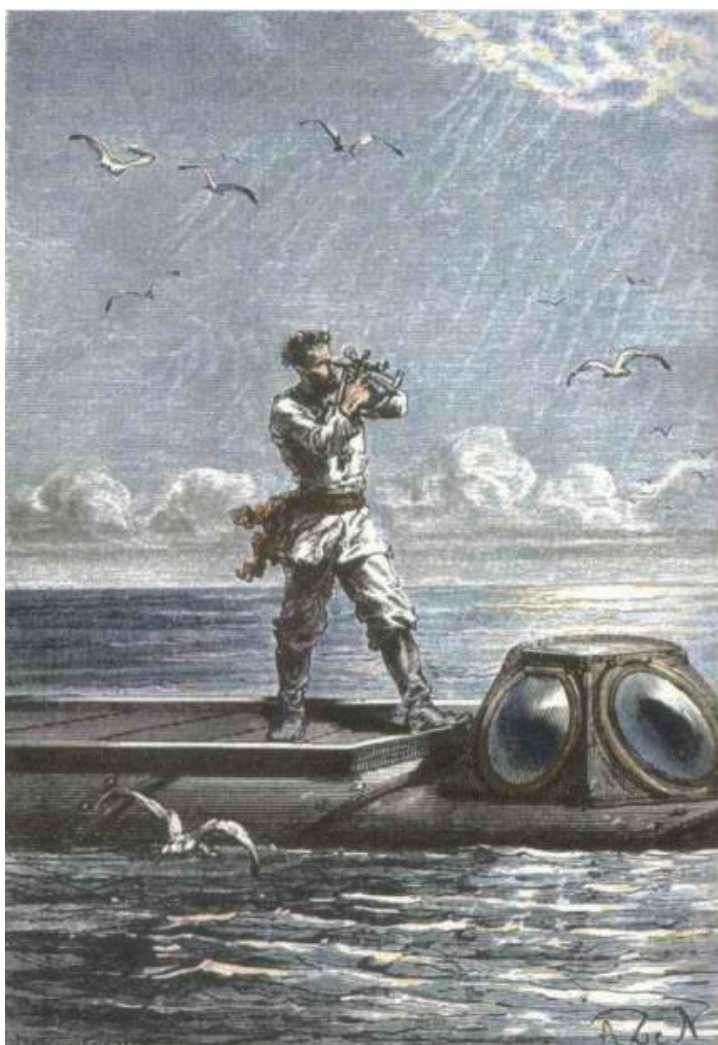
Résumé Partant d'un article scientifique récemment paru, et qui fait allusion au roman de Jules Verne *Vingt mille lieues sous les mers*, cet article présente brièvement la chimie des matériaux innovants issus des algues et comment le capitaine Nemo aurait pu les utiliser.

Mots-clés Jules Verne, matériaux, alginates, carraghénanes.

Abstract Literature and chemistry: would Captain Nemo use such ocean-originated materials?

Starting from a recent scientific paper referring to the famous novel *Twenty Thousand Leagues Under the Seas* by Jules Verne, the chemistry of algal-derived materials is briefly presented with their potential use by Captain Nemo.

Keywords Jules Verne, materials, alginates, carrageenans.



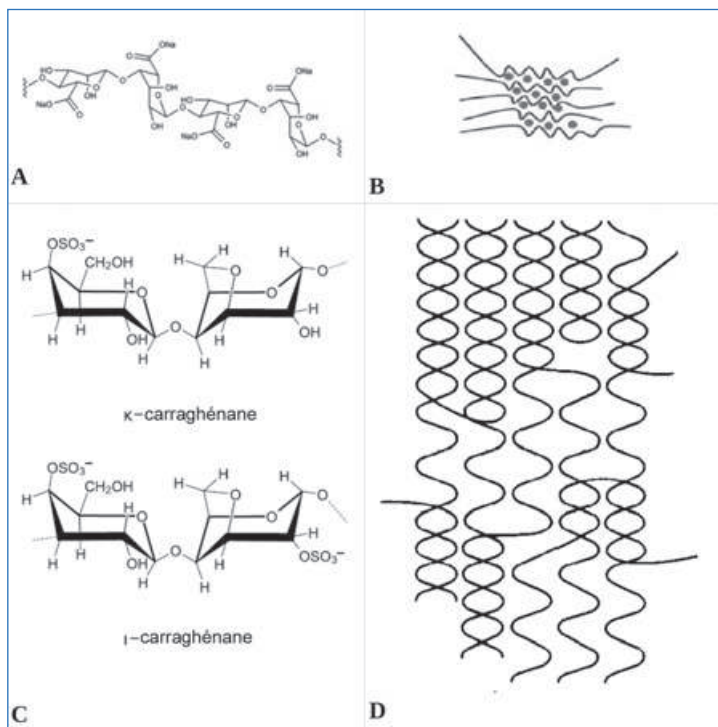
Le capitaine Nemo faisant le point; dessin d'Alphonse de Neuville, gravé par Hildibrand (20ML, I, xiv; LdP, p. 140).

Contrairement à ce que croyaient ses lecteurs du XIX^e siècle, Jules Verne n'avait pas de formation scientifique, mais seulement un goût prononcé pour la science, qu'il a mise en scène au long de ses *Voyages extraordinaires*. Toutefois, aujourd'hui encore, on fait appel à lui pour évoquer des découvertes inattendues [1].

C'est ainsi qu'on a pu lire, en janvier 2020, un article scientifique intitulé « 20,000 ligands under the sea: metal-organic supramolécules from the ocean » [2], dont les auteurs chinois ont volontairement et explicitement paraphrasé le titre d'un des plus célèbres romans de Jules Verne, *Vingt mille lieues sous les mers* [3], qui est traduit en anglais mot à mot comme *Twenty Thousand Leagues under the Seas* [4]. Nous avons donc ici un jeu de mots par allitération entre « leagues » et « ligands » qui, rappelons-le, correspond – à la fois en français et en anglais – à un terme de la chimie de coordination : un ligand est une espèce chimique dont les groupements fonctionnels permettent d'établir des liaisons avec un ou plusieurs ions métalliques centraux.

Le court article en question, qui est un « point de vue » (dans l'original : « matter of opinion »), commence par se référer au roman (qui a été publié il y a tout juste 150 ans !), dont il cite le passage où le capitaine Nemo explique à ses hôtes (ou plutôt ses prisonniers) : « *La mer est tout ! Elle couvre les sept dixièmes du globe terrestre. Son souffle est pur et sain. C'est l'immense désert où l'homme n'est jamais seul, car il sent frémir la vie à ses côtés. La mer n'est que le véhicule d'une surnaturelle et prodigieuse existence ; elle n'est que mouvement et amour ; c'est l'infini vivant [...]* » (20ML, I, x ; LdP, p. 103-104)⁽¹⁾. Mais aussitôt après cette incursion littéraire, les auteurs exposent les résultats de plusieurs études récentes mettant en œuvre un certain type de biopolymères d'origine marine : les alginates et les carraghénanes, substances extraites d'algues et connues des consommateurs comme des additifs épaississants dans l'industrie agroalimentaire.

En raison de la présence de groupes fonctionnels hydroxyle -OH, acide carboxylique -COOH ou sulfate -OSO₃⁻, ces molécules peuvent former des complexes avec des cations (surtout divalents), sous forme de gels avec des structures moléculaires tridimensionnelles originales, respectivement « en boîte à œufs » pour les alginates métalliques [5] et « en double hélice » pour les carraghénanes métalliques [6] (voir *figure*). En particulier, la complexation avec les ions Ca²⁺ permet de fabriquer des fibres textiles qui sont naturellement ignifugées (et, paraît-il, confortables) ; nous pouvons imaginer que le capitaine Nemo aurait pu s'en servir pour protéger son équipage en cas d'incendie dans le sous-marin *Nautilus*.



Formules moléculaires des alginates (A) et des carraghénanes (C), et schéma représentatif de leurs structures, respectivement « en boîte à œufs » (B) et « en double hélice » (D). Schéma (B) d'après X.Y. He *et al.*, *RSC Adv.*, 2016, 6, p. 114779 (© Royal Society of Chemistry, 2016); schéma (D) d'après R.P. Millane *et al.*, *Carbohydr. Res.*, 1988, 182, p. 1 (© Elsevier, 1988).

Par ailleurs, les auteurs de l'article évoquent la fabrication de supercondensateurs, à la fois très performants et peu dangereux, basés sur des polymères électrolytiques à base d'alginate de lithium. Ils évoquent aussi d'autres types de (nano)matériaux solides permettant le stockage de l'énergie et sa restitution, ou encore des catalyseurs métalliques atomiquement dispersés, ce qui augmente leur activité et leur stabilité.

Si ces matériaux innovants et performants en sont encore à leur état initial de développement, nul doute qu'ils auraient pu rendre de grands services au capitaine Nemo qui, avec ses compagnons, a pu observer « de vastes pans de rochers revêtus d'une splendide fourrure verte d'algues et de fucus » (20ML, II, IV ; LdP, p. 335), lui dont le sous-marin produisait une électricité qui « n'est pas celle de tout le monde » (20ML, I, XII ; LdP, p. 119) mais qu'il ne savait pas stocker !

Signalons également que divers types de matières plastiques ont été obtenues à partir de molécules extraites d'algues [7].

Revenons sur la chimie, qui est assez fréquente chez Jules Verne, comme cela a déjà été détaillé par Xavier Bataille et Lionel Dupuy dans cette revue [8]. En ce qui concerne le roman en question ici, plusieurs points méritaient des explications complémentaires. Ainsi, après avoir expliqué avoir « voulu ne demander qu'à la mer elle-même les moyens de produire [s]on électricité », Nemo précise qu'il utilise pour cela le sodium : « Mélangé avec le mercure, il forme un amalgame qui tient lieu

du zinc dans les éléments Bunzen. Le mercure ne s'use jamais. Le sodium seul se consomme, et la mer me le fournit elle-même. Je vous dirai, en outre, que les piles au sodium doivent être considérées comme les plus énergiques, et que leur force électro-motrice est double de celle des piles au zinc » (20ML, I, XII ; LdP, p. 119-120). Comme l'a analysé en détail William Jensen [9], les connaissances de Nemo (et de Verne) en électrochimie sont tout à fait exactes pour l'époque, et probablement dues au Français Antoine-César Becquerel (1788-1878), le grand-père d'Antoine-Henri Becquerel (1852-1908) qui mit en évidence la radioactivité. Pour obtenir alors ce si précieux sodium, Nemo précise : « Je ne l'extrais pas par la pile, et j'emploie tout simplement la chaleur du charbon de terre »⁽²⁾ (20ML, I, XII ; LdP, p. 120), une explication pas très détaillée, ni même crédible [10].

On constate donc que Jules Verne peut, encore et toujours, servir d'introduction à des domaines scientifiques divers et variés.

Notes et références

⁽¹⁾ Selon les conventions habituellement utilisées par les verniens, les citations du roman (abrégé en 20ML) sont repérées par la partie et le chapitre (en chiffres romains, respectivement de grande et de petite taille). De plus, j'indique la page dans la réédition du Livre de Poche (LdP).

⁽²⁾ Ce « charbon de terre » dont parle Nemo, c'est la houille.

[1] Dumas O., Verne et la science, in *Jules Verne, Cent ans après (Colloque de Cerisy)*, J.-P. Picot, C. Robin (dir.), Terres de Brume, Rennes, **2005**, p. 335-345.

[2] Lv C.X., Zhao X.L., Zhu Y., Xia Y.Z., Yang D.J., 20,000 Ligands under the sea: metal-organic supramolecules from the ocean, *Matter*, **2020**, 2, p. 10.

[3] Verne J., *Vingt mille lieues sous les mers*, Hetzel, Paris, **1869-1870** ; réédition en Livre de Poche n° 2033, Hachette, **1986**.

[4] Verne J., *The Extraordinary Journeys - Twenty Thousand Leagues under the Seas*, translated with an introduction and notes by William Butcher, Oxford University Press ; 1st ed., **1998** ; 2nd ed. revised, **2019**.

[5] Yamamoto K., Yuguchi Y., Stokke B.T., Sikorski P., Bassett D.C., Local structure of Ca²⁺ alginate hydrogels gelled via competitive ligand exchange and measured by small angle X-ray scattering, *Gels*, **2019**, 5, art. n° 3.

[6] Janaswamy S., Chandrasekaran R., Effect of calcium ions on the organization of iota-carrageenan helices: an X-ray investigation, *Carbohydr. Res.*, **2002**, 337, p. 523.

[7] Zhang C.F., Show P.-L., Ho S.-H., Progress and perspective on algal plastics: a critical review, *Biores. Technol.*, **2019**, 289, art. n° 121700.

[8] Bataille X., Dupuy L., La chimie extraordinaire de Jules Verne, *L'Act. Chim.*, **2007**, 304, p. 30.

[9] Jensen W.B., Captain Nemo's battery: chemistry and the science fiction of Jules Verne, in *Culture of Chemistry - The Best Articles on the Human Side of 20th Century Chemistry from the Archives of the Chemical Intelligencer*, B. Hargittai, I. Hargittai (eds), Springer, **2015**, p. 205-214.

[10] Scantimburgo M., Marucci E., L'extraction du sodium de l'eau de mer par le capitaine Nemo, *Bull. Soc. Jules Verne*, **1938**, 10 (1^{ère} série), p. 15.

Jean-Claude BOLLINGER,

Professeur émérite en chimie de l'environnement à la Faculté des Sciences, Université de Limoges.

*jean-claude.bollinger@unilim.fr

Vous pouvez le dire en français...

Une nouvelle liste de termes généraux de la chimie et des matériaux

L' *Actualité Chimique* publie régulièrement les listes préparées par le Collège d'experts en terminologie et néologie de la chimie et des matériaux à l'intérieur du dispositif d'enrichissement de la langue française [1].

Après notre précédente liste relative aux nanomatériaux et les machines moléculaires, publiée en mars 2019 [2], une nouvelle liste a été publiée au *Journal Officiel* le 28 janvier 2020 [3]. Elle concerne principalement des termes relatifs aux différentes méthodes de microscopies à sonde locale (microscopie à effet tunnel, microscopie à force atomique et microscopie optique en champ proche) et des termes utilisés en chimie pharmaceutique (chimie biomimétique, chimie non

biologique *in vivo*, conception de substance active, glissement chiral et tête de série).

Ces nouveaux termes sont consultables sur le site *FranceTerme* [4].

Claude Andrieux*,

Président du Collège d'experts de terminologie et de néologie de la chimie et des matériaux

*claud.andrieux@univ-paris-diderot.fr

[1] Andrieux C., Vous pouvez le dire en français... : une nouvelle liste de termes sur les nanomatériaux et les machines moléculaires, *L'Act. Chim.*, **2019**, 440, p. 10.

[2] www.legifrance.gouv.fr/jo_pdf.do?id=JORFTEXT000038258514

[3] www.legifrance.gouv.fr/jo_pdf.do?id=JORFTEXT000041484976

[4] www.culture.fr/franceterme

Vocabulaire de la chimie et des matériaux : liste de termes, expressions et définitions adoptés (NOR: CTNR2001285K)

Termes et définitions

- carburation pulvérisante

Domaine : Chimie-Matériaux.

Définition : Carburation d'un matériau métallique dans une atmosphère riche en monoxyde de carbone, qui conduit à sa désintégration en une fine poussière de particules métalliques et de graphite.

Note :

1. La désintégration du matériau s'amorce sous forme de piqûres ou de crevasses.

2. La carburation pulvérisante est un processus de corrosion sévère, qui s'observe dans les industries chimiques de production d'hydrocarbures et dans les sites de traitement de minerai de fer.

Voir aussi : graphite.

Équivalent étranger : metal dusting.

- chimie biomimétique

Domaine : Chimie/Biochimie.

Définition : Branche de la chimie qui imite les processus réactionnels se déroulant dans les milieux biologiques.

Note :

1. La chimie biomimétique vise, par exemple, à imiter les réactions enzymatiques au moyen de catalyseurs synthétiques.

2. La photosynthèse artificielle est un exemple de chimie biomimétique.

Équivalent étranger : biomimetic chemistry.

- chimie non biologique *in vivo*

Domaine : Chimie/Biochimie.

Synonyme : chimie bioorthogonale (langage professionnel).

Définition : Branche de la chimie traitant des réactions chimiques qui se produisent dans les milieux biologiques sans interférer avec les réactions enzymatiques propres à ceux-ci.

Note : La chimie non biologique *in vivo* permet, par exemple, de marquer des biomolécules *in vivo* afin de suivre un médicament ou de localiser une cible en imagerie médicale.

Équivalent étranger : bioorthogonal chemistry.

- conception de substance active

Forme développée : conception de substance pharmacologiquement active.

Domaine : Chimie/Chimie pharmaceutique.

Voir aussi : tête de série.

Équivalent étranger : drug design.

- glissement chiral

Domaine : Chimie/Chimie pharmaceutique.

Définition : Remplacement, dans un médicament, d'un principe actif initialement racémique par son eutomère.

Voir aussi : chiral, eutomère, racémique.

Équivalent étranger : chiral switch.

- microscopie à effet tunnel

Abréviation : MET.

Domaine : Matériaux-Chimie/Chimie physique.

Définition : Microscopie à sonde locale qui utilise la mesure de l'intensité du courant électrique dû au passage des électrons par effet tunnel entre la pointe de la sonde et la surface de l'échantillon.

Note : La microscopie à effet tunnel nécessite que la pointe de la sonde et la surface de l'échantillon soient toutes deux conductrices.

Voir aussi : microscopie à force atomique, microscopie à sonde locale, microscopie optique en champ proche.

Équivalent étranger : scanning tunnelling electron microscopy (STEM), scanning tunnelling microscopy (STM).

- microscopie à force atomique

Abréviation : MFA.

Domaine : Matériaux-Chimie/Chimie physique.

Définition : Microscopie à sonde locale qui utilise la mesure des variations des forces attractives et répulsives s'exerçant entre les atomes de la pointe de la sonde et ceux de la surface de l'échantillon.

Voir aussi : microscopie à effet tunnel, microscopie à sonde locale, microscopie optique en champ proche.

Équivalent étranger : atomic force microscopy (AFM).

- microscopie à sonde locale

Abréviation : MSL.

Domaine : Matériaux-Chimie/Chimie physique.

Synonyme : microscopie en champ proche (MCP).

Définition : Technique qui permet d'obtenir une image à très haute résolution de la surface d'un échantillon, en balayant cette surface avec une pointe fine.

Note :

1. La limite de résolution de la microscopie à sonde locale peut être inférieure à cent picomètres, ce qui permet de visualiser les atomes.

2. La microscopie à effet tunnel, la microscopie à force atomique et la microscopie optique en champ proche sont des exemples de microscopie à sonde locale.

Voir aussi : microscopie à effet tunnel, microscopie à force atomique, microscopie optique en champ proche.

Équivalent étranger : scanning probe microscopy (SPM).

- microscopie optique en champ proche

Abréviation : MOCP.

Domaine : Matériaux-Chimie/Chimie physique.

Synonyme : microscopie optique à sonde locale (MOSL).

Définition : Microscopie à sonde locale qui utilise une sonde

dont la pointe est l'extrémité effilée d'une fibre optique capable de détecter le champ électromagnétique de faible portée présent à la surface de l'échantillon.

Note :

1. La fibre optique peut également servir à créer le champ électromagnétique à la surface de l'échantillon.

2. La limite de résolution de la microscopie optique en champ proche est de l'ordre de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique créant le champ électromagnétique à la surface.

Voir aussi : microscopie à effet tunnel, microscopie à force atomique, microscopie à sonde locale.

Équivalent étranger : near-field scanning optical microscopy (NSOM), scanning near-field optical microscopy (SNOM).

- tête de série

Domaine : Chimie/Chimie pharmaceutique.

Synonyme : chef de file (langage professionnel).

Définition : Substance pharmacologiquement active dont la structure chimique est modifiée de façon à engendrer une famille de substances pharmacologiquement plus actives ou mieux tolérées.

Voir aussi : conception de substance active.

Équivalent étranger : lead, lead compound.

Table d'équivalence

A. - Termes étrangers		
TERME ÉTRANGER (1)	DOMAINE/SOUS-DOMAINE	ÉQUIVALENT FRANÇAIS (2)
atomic force microscopy (AFM)	Matériaux-Chimie/Chimie physique	microscopie à force atomique (MFA)
biomimetic chemistry	Chimie/Biochimie	chimie biomimétique
bioorthogonal chemistry	Chimie/Biochimie	chimie non biologique in vivo, chimie bioorthogonale (langage professionnel)
chiral switch	Chimie/Chimie pharmaceutique	glissement chiral
drug design	Chimie/Chimie pharmaceutique	conception de substance active, conception de substance pharmacologiquement active
lead, lead compound	Chimie/Chimie pharmaceutique	tête de série, chef de file (langage professionnel)
metal dusting	Chimie-Matériaux	carburation pulvérisante
near-field scanning optical microscopy (NSOM), scanning near-field optical microscopy (SNOM)	Matériaux-Chimie/Chimie physique	microscopie optique en champ proche (MOCP), microscopie optique à sonde locale (MOSL)
scanning probe microscopy (SPM)	Matériaux-Chimie/Chimie physique	microscopie à sonde locale (MSL), microscopie en champ proche (MCP)
scanning tunnelling electron microscopy (STEM), scanning tunnelling microscopy (STM)	Matériaux-Chimie/Chimie physique	microscopie à effet tunnel (MET)
B. - Termes français		
TERME FRANÇAIS (2)	DOMAINE/SOUS-DOMAINE	ÉQUIVALENT ÉTRANGER (1)
carburation pulvérisante	Chimie-Matériaux	metal dusting
chef de file (langage professionnel), tête de série	Chimie/Chimie pharmaceutique	lead, lead compound
chimie biomimétique	Chimie/Biochimie	biomimetic chemistry
chimie non biologique in vivo, chimie bioorthogonale (langage professionnel)	Chimie/Biochimie	bioorthogonal chemistry

conception de substance active, conception de substance pharmacologiquement active	Chimie/Chimie pharmaceutique	drug design
glissement chiral	Chimie/Chimie pharmaceutique	chiral switch
microscopie à effet tunnel (MET)	Matériaux-Chimie/Chimie physique	scanning tunnelling electron microscopy (STEM), scanning tunnelling microscopy (STM)
microscopie à force atomique (MFA)	Matériaux-Chimie/Chimie physique	atomic force microscopy (AFM)
microscopie à sonde locale (MSL), microscopie en champ proche (MCP)	Matériaux-Chimie/Chimie physique	scanning probe microscopy (SPM)
microscopie optique en champ proche (MOCP), microscopie optique à sonde locale (MOSL)	Matériaux-Chimie/Chimie physique	near-field scanning optical microscopy (NSOM), scanning near-field optical microscopy (SNOM)
tête de série, chef de file (langage professionnel)	Chimie/Chimie pharmaceutique	lead, lead compound.

(1) Il s'agit de termes anglais, sauf mention contraire.

(2) Les termes en caractères gras se trouvent dans la partie « Termes et définitions ».

CHIMIE ET...

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

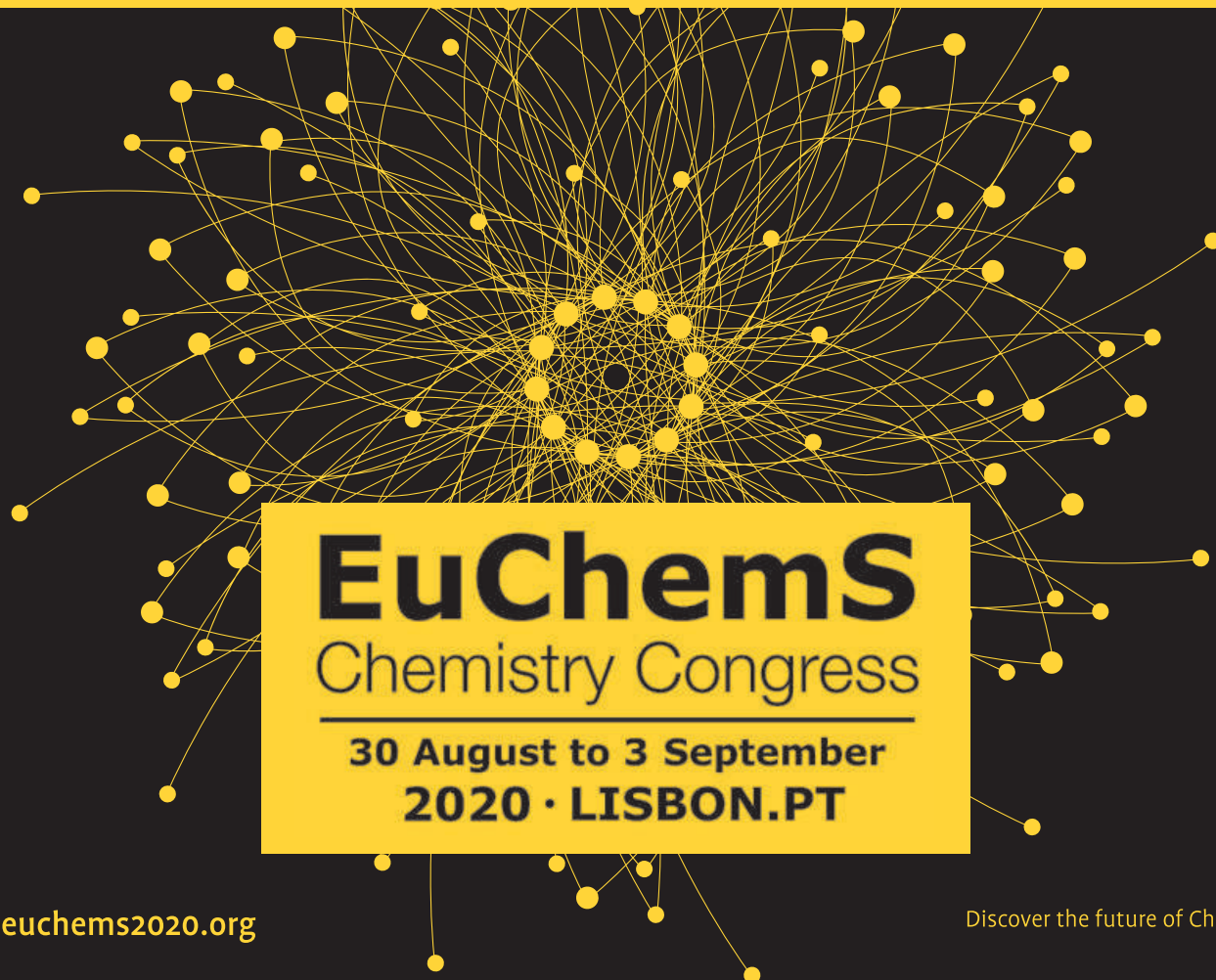


Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

edp sciences



Chemistry the Central Science



EuChemS

Chemistry Congress

30 August to 3 September
2020 · LISBON.PT

www.euchems2020.org

Discover the future of Chemistry

Stay connected

Innovate to Build

ABSTRACT CALL:

- **Deadline for Oral Communications Presenters:**
29th February, 2020
- **Notification of Oral Communications Acceptance:**
25th April, 2020
- **Deadline for Student Grant Application:**
25th April, 2020
- **Deadline for Poster Communications Presenters:**
25th April, 2020
- **Abstract notification:** 1st June, 2020

REGISTRATION:

- **Standard Registration deadline:** 6th June, 2020
- **Late registration deadline:** 15th August, 2020

PLENARY LECTURERS

- Hanadi Sleiman** (Chemistry and Biology)
McGill University, Canada
- Cristina Nevado** (Organic Synthesis/Medicinal Chemistry)
University of Zurich, Switzerland
- João Rocha** (Materials and Solids)
University of Aveiro, Portugal
- Lutz Ackermann** (Catalysis)
University of Gottingen, Germany
- Nicola Armaroli** (Energy and Sustainability)
National Research Council, Bologna
- Joanna Aizenberg** (Materials)
Harvard University USA
- Takuzo Aida** (Polymer and Supramolecular Chemistry)
The University of Tokyo, Japan

Les anneaux de Möbius moléculaires

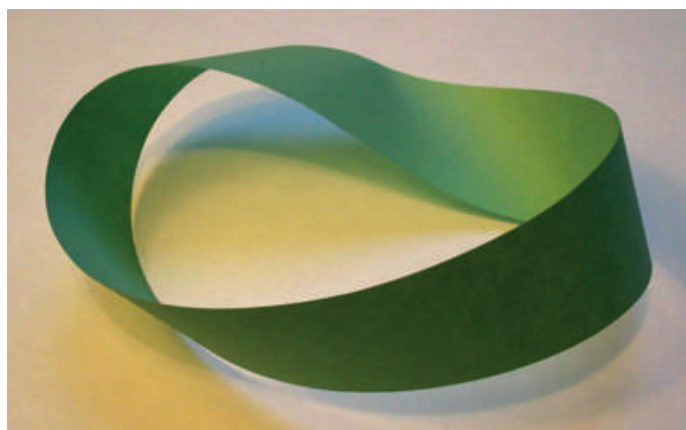
Résumé Depuis une décennie, la conception de molécules possédant une topologie en anneau de Möbius a connu un essor important. Un ruban de Möbius est généré par l'incorporation d'une vrille de 180° lors de la jonction des deux extrémités d'une bande de papier. Des macrocycles π -conjugués présentant une telle topologie sont particulièrement intéressants. Outre le challenge synthétique et une certaine élégance, des propriétés remarquables ont été révélées : aromaticité, chiralité, forte activité optique, flexibilité, adaptabilité, coordination, autorisant de nouvelles approches en reconnaissance moléculaire. Les anneaux de Möbius moléculaires sont encore à un stade précoce de développement, mais des méthodes de synthèse et de fonctionnalisation de plus en plus abouties sont prometteuses pour de nouvelles utilisations dans de multiples domaines.

Mots-clés **Macrocycle, topologie, Möbius, aromaticité, système π -conjugué, chiralité, coordination.**

Abstract **Molecular Möbius rings**

For a decade, the development of molecules with a Möbius ring topology has experienced significant development. A Möbius ribbon is generated by incorporating a 180° twist when joining the two ends of a strip of paper. Particularly interesting are π -conjugated macrocycles having such a topology. In addition to the synthetic challenge and a certain elegance, remarkable properties have been revealed: aromaticity, chirality, strong optical activity, flexibility, adaptability, coordination, allowing new approaches in molecular recognition. Molecular Möbius rings are at an early stage of development, but increasingly successful synthesis and functionalization methods are promising for new uses in multiple fields.

Keywords **Macrocycle, topology, Möbius, aromaticity, π -conjugated system, chirality, coordination.**



Ruban de Möbius construit à partir d'une bande de papier (David Benbennick, CC BY-SA 3.0).

En 1858, deux mathématiciens allemands s'intéressant à la topologie, August Ferdinand Möbius (1790-1868) et Johann Benedict Listing (1808-1882), décrivent à quelques mois d'intervalle les propriétés découlant de l'incorporation d'une vrille de 180° dans un ruban. L'histoire retiendra l'un d'entre eux, et ces « objets mathématiques » prendront le nom d'anneaux de Möbius (*figure 1a*), par la suite popularisés par les célèbres peintures de Maurits Cornelis Escher. À l'inverse d'un cylindre possédant une surface extérieure et une surface intérieure, les anneaux de Möbius ont la particularité de ne présenter qu'une seule surface, et sont ainsi dits non orientables. S'agissant de molécules [1], il existe deux façons de considérer un anneau de Möbius : soit en prenant en compte une molécule cyclique possédant deux bords, définissant ainsi une surface, soit en considérant une molécule possédant un système π -conjugué cyclique, la surface prise en compte coïncidant alors avec le plan des orbitales p. À ce jour, la nature est dépourvue de molécules présentant

une topologie en anneau de Möbius. La communauté des chimistes, quant à elle, ne s'est intéressée que tardivement à cette topologie. Outre le challenge synthétique et la découverte de nouvelles propriétés, son élégance graphique constitue un attrait manifeste.

Un challenge synthétique

La première synthèse d'une molécule présentant une topologie en anneau de Möbius fut décrite par l'équipe de Walba en 1982 [2]. Il s'agit d'un bis-éther couronne dont les bords sont reliés telle une échelle par des doubles liaisons, définissant ainsi une surface (*figure 1b*). De par sa nature non conjugquée, il ne présente pas de contraintes stériques notables.

La synthèse de systèmes π -conjugués adoptant une topologie en anneau de Möbius est moins triviale, la torsion générant une tension de cycle importante, due notamment à une pyramidalisation des carbones sp^2 . L'ensemble des [n]annulènes ($n = 8, 12, 16, 20$) présente des isomères en anneau de Möbius, mais tous sont moins stables que les isomères non vrillés. En 2003, l'équipe d'Herges fut la première à réaliser la synthèse d'un [16]annulène en anneau de Möbius, selon une stratégie visant à stabiliser l'isomère vrillé en y adjoignant une partie relativement rigide, de type bianthraquinodiméthane. Parmi les cinq isomères obtenus lors de la synthèse, deux d'entre eux adoptent une topologie en anneau de Möbius (*figure 1c*, en vert), révélée par une structure radiocristallographique [3]. Deux ans plus tard, l'équipe d'Osuka décrit la formation de complexes monométalliques du groupe 10 [(Ni(II), Pd(II), Pt(II))] par un macrocycle de type [28]hexaphyrine (l'homologue à six pyrroles d'une porphyrine, *figure 1d*). Bien que non explicité à la date de parution de l'article, le système π -conjugué de l'hexaphyrine adopte bel et bien une topologie en anneau de Möbius [4] ! Il faudra attendre trois années supplémentaires pour que l'équipe d'Osuka décrive en détail la formation et les

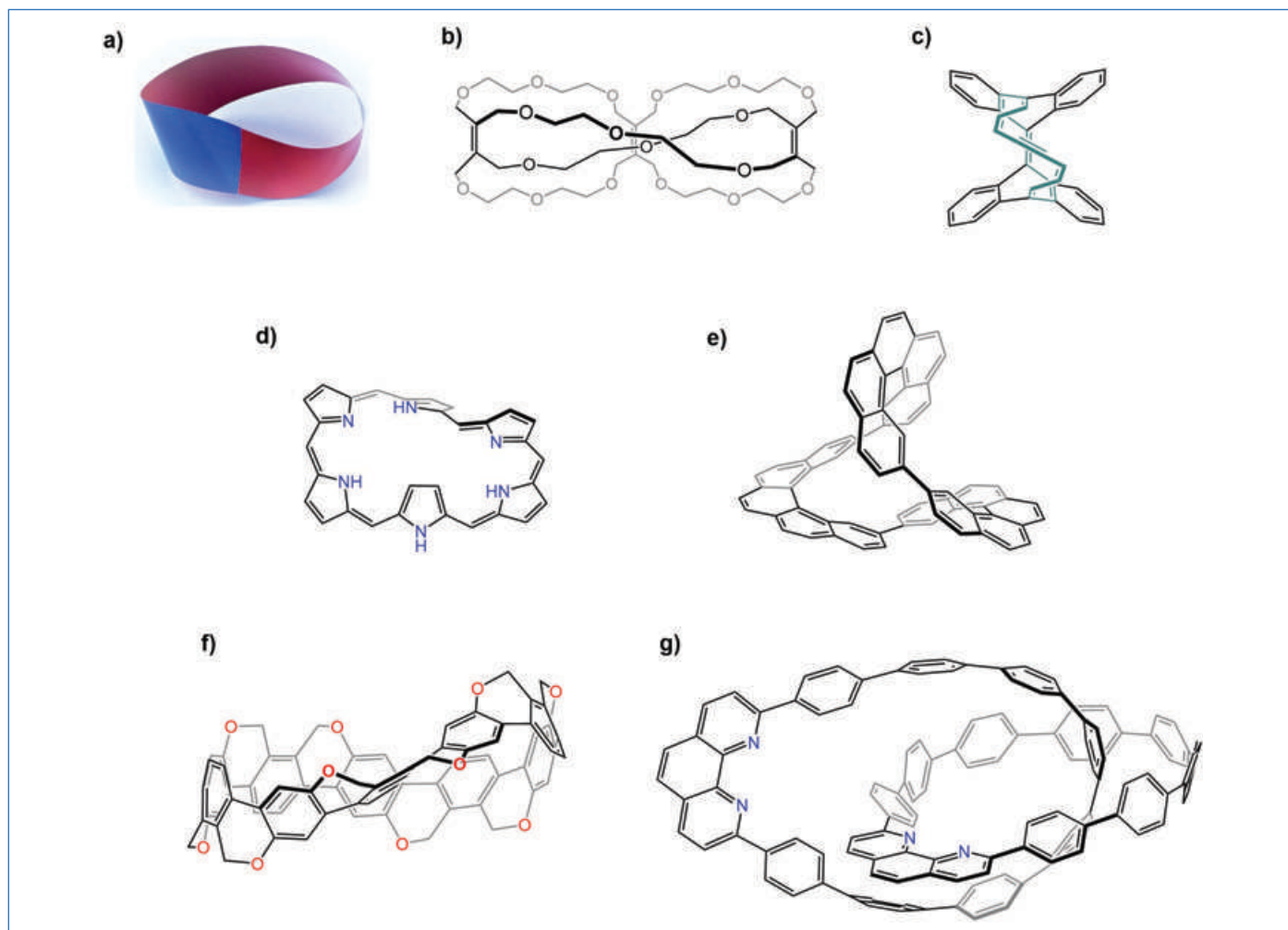


Figure 1 - (a) Anneau de Möbius réalisé avec une bande de papier. (b-g) Présentation des différentes architectures conduisant à des anneaux de Möbius moléculaires (certains substituants ont été omis dans un souci de clarté).

propriétés électroniques d'anneaux de Möbius hexaphyriniques [5]. Depuis lors, les porphyrinoïdes [6] se sont imposés comme une vaste famille de composés pouvant présenter un système π -conjugué en anneau de Möbius. Contrairement aux anneaux de Möbius décrits par Herges, ceux basés sur un squelette de type porphyrinoïde sont généralement assez flexibles. Par contre, ils bénéficient d'une stabilisation supplémentaire de par l'aromaticité locale des pyrroles, ainsi que par l'établissement de liaisons H intramoléculaires. C'est une famille intéressante car aux propriétés de coordination non usuelles s'ajoute une intense absorption dans le visible et parfois le proche infrarouge.

Plus récemment, de nouvelles familles ont vu le jour, incorporant des motifs de type hélicène (figure 1e) [7] ou cycloparaphénylène (figure 1f) [8], et des anneaux de Möbius liés mécaniquement entre eux formant un [2]caténane ont également été obtenus (figure 1g) [9], ouvrant de nouvelles possibilités dans le domaine des machines moléculaires. Par ailleurs, les anneaux de Möbius moléculaires ne se limitent pas à l'incorporation d'une unique vrille de 180° . Deux rares exemples d'anneaux de Möbius moléculaires présentant trois vrilles de 180° ont également été décrits [7, 10] !

Système π -conjugué vrillé, source « non conventionnelle » d'(anti)aromaticité

Le caractère aromatique d'une molécule possédant $4n + 2$ électrons π -conjugués est défini par la règle de

Hückel s'appliquant à une molécule cyclique plane. En 1964, Heilbronner a théorisé que l'introduction d'une vrille de 180° dans un annulène possédant $4n$ électrons π -conjugués devait mener à un système d'égale stabilité (cas idéal d'une vrille uniformément répartie) [11]. Plus précisément, le coût énergétique lié à la torsion de cycle (diminution du recouvrement des orbitales p) est compensé par une stabilisation des orbitales frontières correspondant au passage d'un système à couche ouverte à un système à couche fermée (figure 2). Bien que le terme « aromaticité » n'ait pas été directement employé par Heilbronner, cette stabilisation est communément appelée de nos jours aromaticité de Möbius.

La démonstration dépourvue de toute ambiguïté de l'aromaticité de Möbius a été réalisée par l'équipe d'Osuka dans le cas d'une [28]hexaphyrine [5]. Concernant son critère magnétique, une série d'expériences a notamment mis en évidence un courant de cycle global diatropique en parfait accord avec les valeurs de NICS (« nucleus independent chemical shift ») déterminées par calculs théoriques (variation de déplacement chimique jusqu'à ~ 10 ppm). Depuis une décennie, les porphyrines étendues ont montré une forte propension à présenter une aromaticité de Möbius [6]. À l'inverse, une antiaromaticité de Möbius (nécessitant $4n + 2$ électrons π -conjugués) n'a été que très rarement observée [12]. Il est également à souligner qu'un « renversement » d'aromaticité par activation lumineuse a été réalisé avec des anneaux de Möbius aromatiques (état excité triplet de complexes métalliques de pentaphyrines et d'hexaphyrines) [13]. Un tel comportement

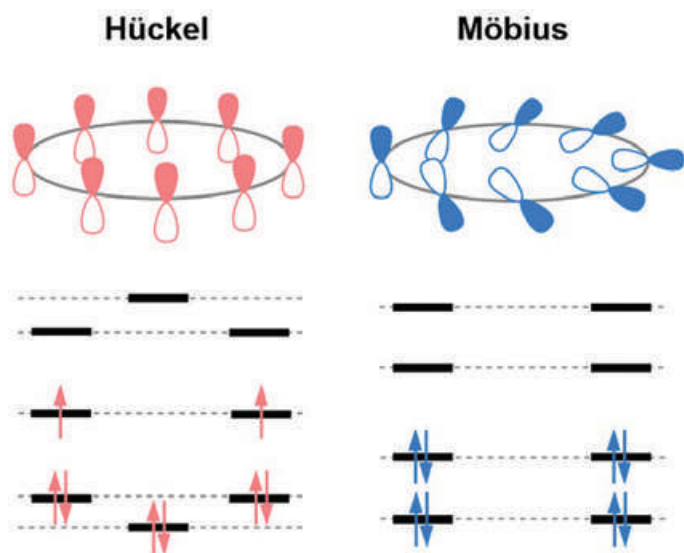


Figure 2 - Diagramme des orbitales frontières correspondant à un hypothétique cyclo-octa tétraène plan (Hückel) et vrillé en anneau de Möbius.

pourrait être mis à profit dans le domaine de l'(opto)électronique moléculaire.

Quid de la chiralité ?

Les anneaux de Möbius sont intrinsèquement chiraux. Ils ne possèdent ni centre stéréogène ni axe de chiralité. Cette chiralité est uniquement due à la topologie de la molécule. Deux énantiomères sont générés selon que la surface de l'anneau vrille dans le sens horaire ou antihoraire (respectivement *P* et *M*).

En 2010, l'équipe d'Osuka décrit la séparation par HPLC chirale des deux énantiomères de complexes de Pd(II), Pt(II) et Ni(II) d'hexaphyrines en anneaux de Möbius [14]. Les énantiomères présentent une forte activité optique, comme en témoigne leur intense réponse en dichroïsme circulaire, de signe opposé. La toute première synthèse asymétrique est décrite la même année par la même équipe, utilisant un sel de Pd(II)

chiral, avec cependant un modeste excès énantiomérique (*e.e.*) de 23 % [14]. De nouvelles stratégies sont en cours d'étude afin de développer des transferts de chiralité impliquant des anneaux de Möbius (voir ci-après) [15].

Récents développements : les anneaux de Möbius s'habillent

Un enjeu majeur pour développer de nouvelles fonctionnalités réside dans l'habillage des anneaux de Möbius. En 2017, pour la première fois, des anneaux de Möbius hexaphyriniques ont été « chapeautés » par un motif coordonnant de type tren [tris(2-aminoéthyle)amine] (figure 3a) [15a]. La synthèse implique une réaction de macrocyclisation [1+1] entre un anneau de Möbius tris-fonctionnalisé par des groupes acryloyle ou chlorobenzyle, et une sous-unité possédant trois fonctions amine. Le triple pontage structure l'hexaphyrine dans une conformation rectangulaire antiaromatique. Cependant, dans des conditions judicieusement choisies, l'ajout de Zn(II), d'une amine primaire et d'ions acétate conduit instantanément à la formation d'un complexe monométallique de Zn(II) figé dans une conformation en anneau de Möbius, qui plus est aromatique. Les deux molécules exogènes (amine/carboxylate) sont coordonnées au Zn(II), dans un environnement confiné, et les processus de reconnaissance moléculaire à l'œuvre ne sont pas sans rappeler ceux des récepteurs biologiques. Remarquablement, l'utilisation d'une amine chirale énantio pure conduit à une stéréosélectivité record de par la discrimination des isomères *P* et *M* à hauteur de 76 % (excès diastéréoisomérique, *e.d.*), générant une intense signature chiroptique. Il s'agit ici d'un unique cas de métallorécepteur incorporant un anneau de Möbius, dans lequel se confondent chiralité, aromaticité, coordination et reconnaissance moléculaire, ouvrant ainsi la voie vers de nouveaux processus de détection.

Récemment, des anneaux de Möbius hexaphyriniques ont été couplés à une cavité hydrophobe de type α -cyclodextrine, selon un agencement en « totem » (figure 3b) [15b]. L'édifice formé comporte trois parties (la cyclodextrine, deux liens

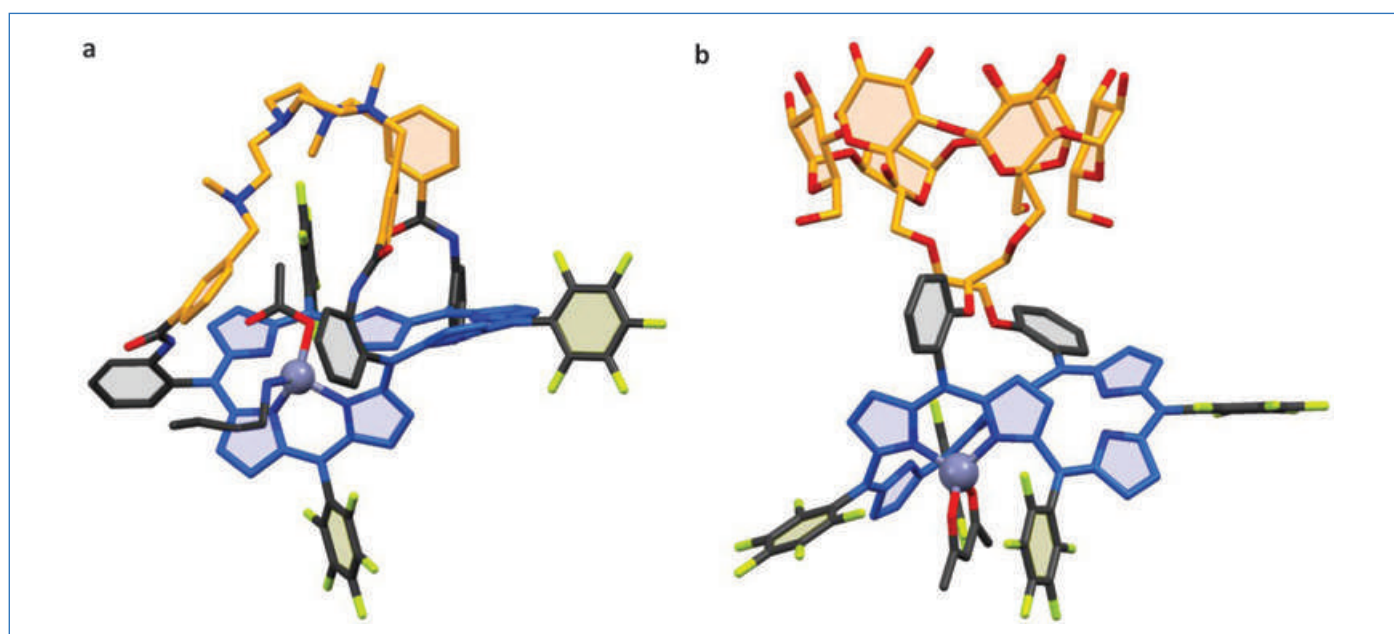


Figure 3 - Anneaux de Möbius hexaphyriniques (complexes de Zn(II)) fonctionnalisés par un chapeau de type tren (a) et par une α -cyclodextrine (b) (représentations simplifiées, l'anneau de Möbius est colorié en bleu, les sous-unités tren et cyclodextrine le sont en orange).

covalents et l'hexaphyrine), chacune d'elles correspondant à une source de chiralité distincte : chiralité centrale, chiralité planaire et chiralité topologique, respectivement, se superposent et communiquent entre elles. Différents types de transfert de chiralité ont été mis en évidence : il existe une relation stéréosélective et modulable entre les deux premières sources de chiralité (centrale/planaire, *e.d.* jusqu'à 60 %), et une relation stéréospécifique entre les deux dernières (planaire/topologique, *e.d.* supérieur à 95 %). En effet, une configuration donnée de la source de chiralité planaire induit une vrille unique (horaire ou antihoraire) de l'anneau de Möbius hexaphyrinique !

De nombreux domaines à explorer

À l'heure des systèmes électroniques miniaturisés et intégrés, il existe un fort engouement pour la fabrication et l'étude de systèmes π -conjugués non plans, sources de nouvelles propriétés. Les anneaux de Möbius moléculaires ont connu un bel essor depuis une décennie, contribuant à étendre les connaissances dans le domaine de l'aromaticité notamment. Les découvertes récentes montrent que tant du point de vue de leurs propriétés électroniques, de coordination, de leur chiralité, de leurs changements conformationnels, ils constituent une plateforme moléculaire remarquable pouvant s'insérer dans de nombreux domaines de recherche. Détection, séparation, optoélectronique, stockage de l'information, catalyse asymétrique, commutateurs moléculaires, machinerie moléculaire sont autant de domaines à explorer. Les porphyrinoïdes ont à ce jour une longueur d'avance, mais les récents progrès en synthèse montrent que de nouvelles familles sont accessibles, élargissant ainsi les champs du possible. La fonctionnalisation des anneaux de Möbius est pour l'heure peu développée, mais nul doute que de nouveaux édifices moléculaires verront le jour dans un futur proche.

[1] Rzepa H.S., Möbius aromaticity and delocalization, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, p. 3697 ; Herges R., Topology in chemistry: designing Möbius molecules, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, p. 4820.

[2] Walba D.M., Richards R.M., Haltiwanger R.C., Total synthesis of the first molecular Möbius strip, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, p. 3219.

[3] Ajami D., Oeckler O., Simon A., Herges R., Synthesis of a Möbius aromatic hydrocarbon, *Nature*, **2003**, *426*, p. 819.

[4] Mori S., Shimizu S., Taniguchi R., Osuka A., Group 10 metal complexes of meso-aryl-substituted [26]hexaphyrins with a metal-carbon bond, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, p. 4127.

[5] Sankar J. *et al.*, Unambiguous identification of Möbius aromaticity for meso-aryl-substituted [28]hexaphyrins(1.1.1.1.1.1), *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 13568.

[6] Tanaka T., Osuka A., Chemistry of meso-aryl-substituted expanded porphyrins: aromaticity and molecular twist, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, p. 2584 ; Szyszko B., Białek M.J., Pacholska-Dudziak E., Latos-Grażyński L., Flexible porphyrinoids, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, p. 2839.

[7] Naulet G. *et al.*, Cyclic tris-[5]helicenes with single and triple twisted Möbius topologies and Möbius aromaticity, *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, p. 8930.

[8] Nishigaki S. *et al.*, Synthesis of belt- and Möbius-shaped cycloparaphenylenes by rhodium-catalyzed alkyne cyclotrimerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, p. 14955.

[9] Fan Y.-Y. *et al.*, An isolable catenane consisting of two Möbius conjugated nano hoops, *Nature Comm.*, **2018**, *9*, p. 3037.

[10] Schaller G.R., Topić F., Rissanen K., Okamoto Y., Shen J., Herges R., Design and synthesis of the first triply twisted Möbius annulene, *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, p. 608.

[11] Heilbronner E., Hückel molecular orbitals of Möbius-type conformations of annulenes, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, *5*, p. 1923.

[12] Higashino T. *et al.*, Möbius antiaromatic bisphosphorus complexes of [30]hexaphyrins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 4950.

[13] Oh J., Sung Y.M., Kim W., Mori S., Osuka A., Kim D., Aromaticity reversal in the lowest excited triplet state of archetypical Möbius heteroannulenic systems, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, p. 6487 ; Ema F. *et al.*, Charge-transfer character drives Möbius antiaromaticity in the excited triplet state of twisted [28]hexaphyrin, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, *9*, p. 2685.

[14] Tanaka T., Sugita T., Tokuji S., Saito S., Osuka A., Metal complexes of chiral Möbius aromatic [28]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1): enantiomeric separation, absolute stereochemistry, and asymmetric synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 6619.

[15] a) Ruffin H., Nyame Mendendy Boussambe G., Roisnel T., Dorcet V., Boitrel B., Le Gac S., Tren-capped hexaphyrin zinc complexes: interplaying molecular recognition, Möbius aromaticity, and chirality, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, p. 13847 ; b) Benchouaia R., Cissé N., Boitrel B., Sollogoub M., Le Gac S., Ménand M., Orchestrating communications in a three-type chirality totem: remote control of the chiroptical response of a Möbius aromatic system, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, p. 11583.

Stéphane LE GAC,

Chargé de recherche au CNRS, Institut des Sciences chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226), Équipe « Organométalliques : matériaux et catalyse ».

* stephane.legac@univ-rennes1.fr

Retrouvez-nous en ligne !

l'actualitechimique.org

Archives, actus, photothèque...

Les hélicènes et les ions métalliques : une combinaison gagnante

Résumé Cet article décrit comment, au cours de ces dernières années, la chimie des hélicènes combinée à la chimie de coordination et organométallique a ouvert la voie à un nouveau domaine d'ingénierie moléculaire de ligands hélicoïdaux π -conjugués. Des architectures très variées à topologie chirale contrôlée ont été conçues par association à divers éléments du tableau périodique : des hétéroatomes, des métaux, ou encore des lanthanides. Cette ingénierie moléculaire permet de donner une nouvelle dimension aux propriétés dites chiroptiques des structures chirales énantiopures obtenues, étudiées en transmission (pouvoir rotatoire), en absorption (dichroïsme circulaire électronique, ECD) et en émission (émission polarisée circulairement, CPL). Cette stratégie donne aussi accès à des matériaux moléculaires chiraux pour des applications en tant que commutateurs chiroptiques dans les fonctions logiques électroniques ou comme émetteurs chiraux dans des diodes électroluminescentes organiques (OLED) à émission polarisée circulairement.

Mots-clés Chiralité, hélicènes, ions métalliques, propriétés chiroptiques, dichroïsme circulaire électronique, luminescence polarisée circulairement.

Abstract Helicenes and metal ions: a winning combination

This paper describes how, in the recent years, the chemistry of helicenes combined with coordination chemistry and organometallics has paved the way to a new domain of molecular engineering of helical π -conjugated ligands. Many architectures with a controlled chiral topology have been prepared from various elements of the periodic table, either heteroatoms, metals or even lanthanide ions. Such a molecular engineering allows the tuning of the chiroptical properties of the resulting enantiopure chiral structures, studied in transmission (optical rotation), absorption (electronic circular dichroism, ECD) and emission (circularly polarized emission, CPL). This strategy gives access to chiral molecular materials for applications as chiroptical switches in electronic logic gates or as chiral emitters in organic light-emitting diodes (OLEDs) with circularly polarized emission.

Keywords Chirality, helicenes, metallic ions, chiroptical properties, electronic circular dichroism circularly polarized luminescence.

Cet article est dédié à la mémoire de mon mentor, le professeur André Collet, décédé le 26 octobre 1999, soit il y a un peu plus de vingt ans.

Les [n]hélicènes sont l'archétype des molécules organiques à topologie hélicoïdale issues de la fusion en *ortho* de n cycles aromatiques (figure 1, p. 25) [1]. Ces molécules chirales possèdent un système π -conjugué étendu ; elles sont configurationnellement stables* à partir de cinq ou six cycles aromatiques *ortho*-fusionnés et présentent des propriétés chiroptiques* très intenses, issues de leur interaction avec une lumière polarisée. Les hélicènes énantiopurs sont ainsi connus depuis 1956 [2] pour présenter des pouvoirs rotatoires* extrêmement forts, parmi les plus élevés présentés par des molécules organiques, ainsi que des réponses très intenses en dichroïsme circulaire* dans le domaine de l'UV-visible et dans le domaine infrarouge. Plus récemment, un engouement s'est développé autour de l'émission polarisée circulairement* (« circularly polarized luminescence », CPL), une propriété chiroptique issue de la combinaison de l'émission de fluorescence ou de phosphorescence avec la chiralité de la molécule (figure 1).

Les activités développées au sein de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226 CNRS-Université de Rennes), et notamment dans l'équipe « Organométalliques : Matériaux et Catalyse » (OMC), s'articulent autour des propriétés des complexes organométalliques étudiées sous différents angles, notamment leurs propriétés électroniques, électrochimiques, magnétiques, d'émission, catalytique ou de commutation. Plus particulièrement, depuis la fin des années 2000, notre groupe étudie comment l'incorporation d'un ion métallique au sein d'une structure de type hélicénique peut donner

lieu à de nouvelles découvertes et fonctionnalités issues de la synergie entre les deux mondes inorganique-organique. L'intérêt de cette stratégie pour les chimistes réside dans plusieurs aspects :

- créer de la diversité structurale difficile à exemplifier avec la chimie organique seule ;
 - obtenir de meilleures propriétés d'absorption, de luminescence et de transport de charges pour des applications dans les diodes électroluminescentes chirales (CP-OLED) et les dispositifs photovoltaïques ;
 - moduler les propriétés chiroptiques des systèmes *via* le métal pour l'obtention de commutateurs* chiroptiques.
- Quelques exemples représentatifs sont présentés dans cet article, afin de faire découvrir au lecteur le fort potentiel de ce champ pluridisciplinaire.

Une diversité structurale foisonnante

Un des grands principes de la chimie de coordination consiste à utiliser un métal de transition pour assembler plusieurs ligands autour de celui-ci. Nous avons pu exploiter cette approche pour organiser des ligands hélicéniques dans un espace contrôlé et créer ainsi de la diversité topologique dans la chimie des hélicènes. Le contrôle de la stéréochimie autour du métal s'avère être un aspect primordial pour organiser l'ensemble de la structure, la plupart du temps grâce à des phénomènes de transfert de chiralité du ligand vers le métal. Par ricochet, de cette stéréochimie contrôlée va surgir une

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

Commutateur ou interrupteur moléculaire : système moléculaire qui oscille réversiblement entre deux états ou plus, et dans lequel une des propriétés (couleur, luminescence, structure) est fortement modifiée. La conversion peut être induite par la lumière (interrupteurs photochromiques) ou par un changement du pH, de la température, du courant électrique, du microenvironnement, par un stimulus redox, ou encore par la présence d'un ligand ou d'un métal. Dans le cas d'une molécule chirale, le pouvoir rotatoire, le dichroïsme circulaire ou le signal en CPL sont des modes de lecture possibles du système et on parle alors de commutateur ou interrupteur chiroptique.

Configuration absolue : la configuration est définie par la représentation tridimensionnelle de sa structure et représentée par un stéréodescripteur (rectus *R* ou sinister *S*, delta Δ ou lambda Λ , minus *M* ou plus *P*, anticlockwise *A* ou clockwise *C* [3, 10]). L'association d'un stéréodescripteur à une étiquette physique (classiquement son pouvoir rotatoire, ou encore sa réponse en ECD à une longueur d'onde donnée), permettant de distinguer expérimentalement les deux énantiomères, définit la configuration absolue. Voir par exemple : *P*-(+) et *M*-(-)-**H1** sur la figure 1 qui précisent que l'énantiomère *P* du carbo[6]héliène est celui qui présente un pouvoir rotatoire positif à 589 nm (et négatif pour l'énantiomère *M*).

Dichroïsme circulaire électronique (ECD) : différence entre les coefficients d'absorption molaires d'une molécule chirale entre une lumière polarisée circulairement gauche (LCPG) et une lumière polarisée circulairement droite (LPCD). L'ECD s'exprime comme $\Delta\varepsilon = \varepsilon_G - \varepsilon_D$, en $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Le rapport $g_{\text{abs}} = \Delta\varepsilon/\varepsilon$ sans dimension est appelé facteur de dissymétrie d'absorption et rend compte d'une transition électronique dite magnétiquement permise. Le dichroïsme circulaire électronique ECD caractérise un chromophore chiral absorbant dans le domaine UV-visible tandis que le dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD) s'intéresse aux transitions vibrationnelles.

Luminescence circulairement polarisée (CPL) : différence d'intensité entre l'émission spontanée d'une lumière circulairement polarisée gauche (LCPG) et celle d'une lumière circulairement polarisée droite (LPCD) par une substance chirale suite à son excitation photonique non polarisée. L'intensité émise ne présentant pas de valeur expérimentale absolue, le degré de luminescence polarisée s'exprime grâce au facteur de dissymétrie sans dimension g_{lum} qui se calcule à l'aide de la différence d'intensité entre les émissions LCPG et LPCD, notée $I_G - I_D$, rapportée à l'intensité totale de luminescence (i.e. $(I_G + I_D)/2$) pour chaque longueur d'onde, soit $g_{\text{lum}} = 2(I_G - I_D)/(I_G + I_D)$. g_{lum} peut donc prendre une valeur comprise entre -2 et +2 et doit être associé au rendement quantique de fluorescence pour correctement caractériser les systèmes étudiés. Il est également souvent comparé à son analogue, le facteur de dissymétrie d'absorption (g_{abs} , figure 1).

Pouvoir rotatoire : angle de déviation α (voir figure 1) du plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement, pour un observateur situé en face du faisceau incident. On définit le pouvoir rotatoire spécifique selon la loi de Biot, $[\alpha]_D^T = \frac{\alpha}{l \times C}$, où α est le pouvoir rotatoire de la solution en degré, et dépend de la température, de la longueur d'onde et du solvant utilisés ; l est la longueur de la cuve en dm et C la concentration en g cm^{-3} . Le pouvoir rotatoire spécifique s'exprime donc en $\text{deg cm}^3 \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ et est souvent mesuré à 20 ou 25 °C et pour la longueur d'onde de la raie D du sodium à 589 nm. Le pouvoir rotatoire est relié à la biréfringence circulaire de Fresnel [3].

Propriété chiroptique : propriété optique issue de l'interaction d'une molécule chirale avec une lumière polarisée.

Stabilité configurationnelle : stabilité sous la forme d'un seul des deux énantiomères.

réponse chiroptique claire dépendant directement du métal utilisé et de ses caractéristiques. Par exemple, la coordination de ligands chélates hétéroditopiques $N^{\wedge}P$ de type aza[6]héliène-phosphole à un ion métallique tel que le palladium(II) ou le cuivre(I) a permis d'élaborer des architectures chirales sophistiquées de stéréochimies programmées par les caractéristiques du métal [4]. En effet, dans le complexe **Pd1** de la figure 2 (p. 25), les deux chélates $N^{\wedge}P$ s'arrangent autour de la géométrie plan-carré distordue du palladium(II), en position *cis* l'un par rapport à l'autre, grâce à l'effet *trans* entre les atomes N et P. De par la congestion stérique imposée par cette organisation, le métal et les deux atomes de phosphore qui sont des centres stéréogènes adoptent ainsi des stéréochimies fixées et reliées à la configuration absolue* de l'héliène de départ $[(P,P,R_P,R_P,\Delta_{Pd})-(+)\text{-Pd1}$ et $(M,M,S_P,S_P,\Delta_{Pd})-(+)\text{-Pd1}$. Cette stéréochimie contrôlée a de fortes conséquences sur le spectre de dichroïsme circulaire électronique (voir [4]) dans lequel apparaissent de nouvelles transitions (de type « ligand-metal to ligand charge transfer ») caractéristiques de ce nouveau type d'assemblage. Dans le complexe **Cu1**, les deux chélates $N^{\wedge}P$ s'arrangent autour de la géométrie tétraédrique du cuivre(I). Dans ce cas, le manque de congestion stérique ne permet pas d'imposer la configuration relative du métal et des atomes de phosphore et la réponse chiroptique n'est pas amplifiée.

Par ailleurs, nous avons utilisé la chimie de coordination du platine comme une voie de synthèse d'héliènes organométalliques inédits appelés platinahéliènes (plus généralement des métallahéliènes), incorporant un ion platine(II) au sein du squelette héliénique. Ainsi, la simple réaction de cycloplatination a permis de bâtir l'hélice stable à six cycles ortho-fusionnés (**Pt1**, figure 2) à partir d'une architecture labile à quatre cycles (figure 3, p. 26) [5]. Notez que le centre Pt n'est pas un centre stéréogène mais que le platinacycle est incorporé dans l'hélice, qui présente une hélicité (angle dièdre entre les deux cycles aromatiques terminaux) de 52,3°, soit très proche de celle de **H1** (58,5°). **H1** et **Pt1** s'avèrent donc être des analogues structuraux, et ils possèdent également des propriétés chiroptiques similaires, avec des pouvoirs rotatoires intenses ($[\alpha]_D^{23}$ de +3 640 pour *P*-**H1** et +1 360 pour *P*-**Pt1** dans le dichlorométhane à des concentrations de 10^{-3} M). Cette stratégie s'est également avérée efficace pour la préparation de platinahéliènes de longueurs différentes (6, 7, 8 et 10 cycles ortho-fusionnés intégrant un ou deux ions platines [6], comme illustré figure 4 (p. 26) pour le bis-platina[10]héliène *M*-**Pt4**), et pour l'incorporation d'autres ions métalliques, comme l'iridium(I), ou d'hétéroéléments, comme le bore dans la structure **B1** [7]. Cette combinaison de la chiralité hélicoïdale avec des métallacycles ou des hétérocycles apporte aux héliènes des propriétés d'émission améliorées par rapport aux héliènes tout carbonés (voir figure 1 et dans le glossaire pour la définition de la CPL). De plus, à partir de l'architecture monohéliénique de type **Pt1**, il est possible de construire des systèmes dimériques d'héliènes, comme l'assemblage (*P,P*)-**Pt2** obtenu grâce à la connexion des deux centres P *via* deux ponts benzoate [8]. De façon très intéressante, la présence d'une liaison Pt(III)-Pt(III) au sein de l'assemblage **Pt2** fait apparaître des interactions de type σ - π (conjugaison entre la liaison Pt-Pt et le système π des héliènes) qui donnent naissance à de nouvelles transitions très intenses en dichroïsme circulaire électronique (ECD*). Notez que nous avons récemment réussi à mettre en œuvre la chimie des carbènes N-hétérocycliques (NHC)

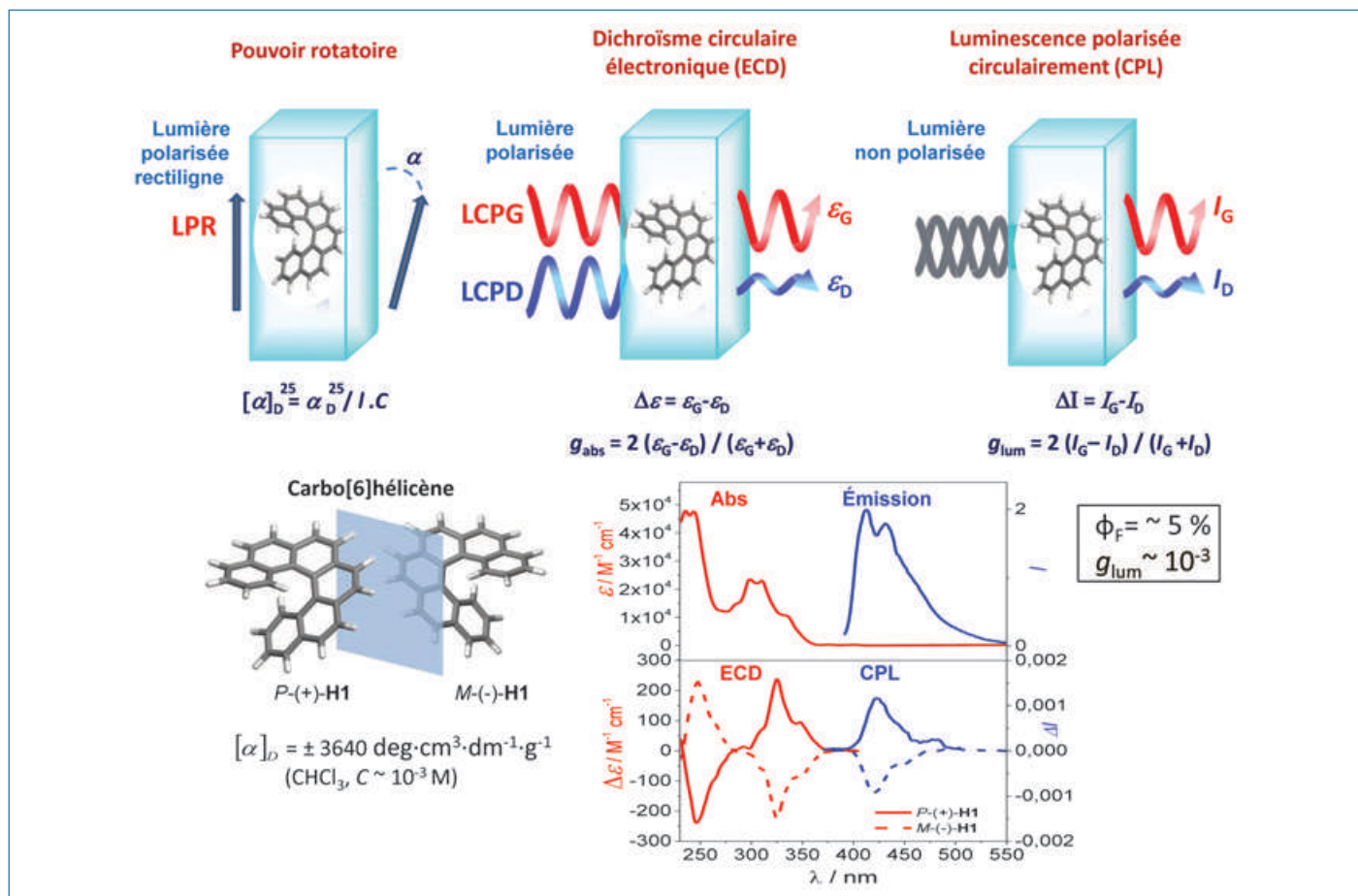


Figure 1 - Les énantiomères *P* et *M* du carbo[6]héliçène (noté **H1**). Principes du pouvoir rotatoire, du dichroïsme circulaire électronique et de l'émission polarisée circulairement. α est l'angle de rotation de la lumière polarisée rectilignement ; g_{abs} et g_{lum} sont appelés facteurs de dissymétrie, respectivement en absorption et en émission ; ϵ_D et ϵ_G (resp. I_D et I_G) sont respectivement les coefficients d'extinction molaire (resp. intensités émises) pour une lumière polarisée circulairement droite et gauche [3].

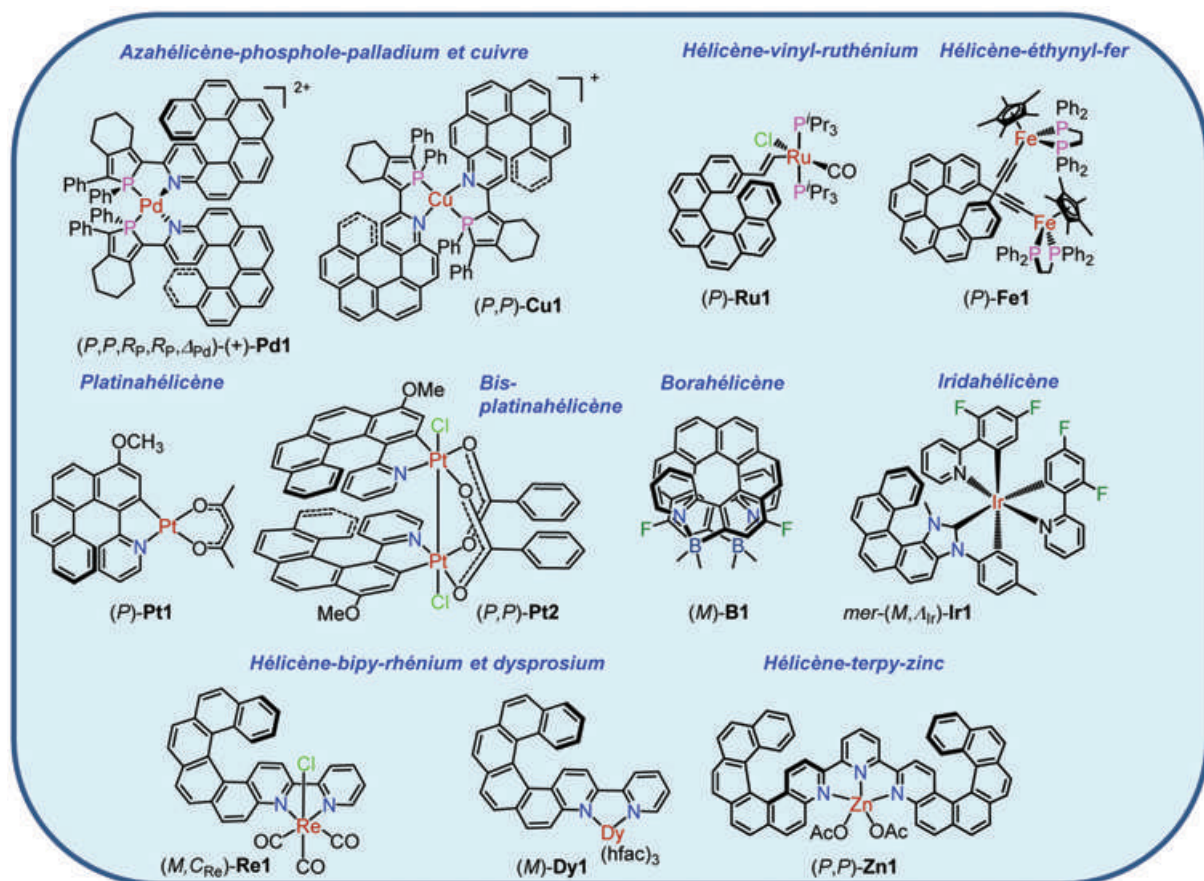


Figure 2 - Diversité des structures héliçéniques préparées à base de métaux de transition ou de lanthanide. Dy : dysprosium ; hfac : hexafluoroacétylacétonate ; OAc : acétate.

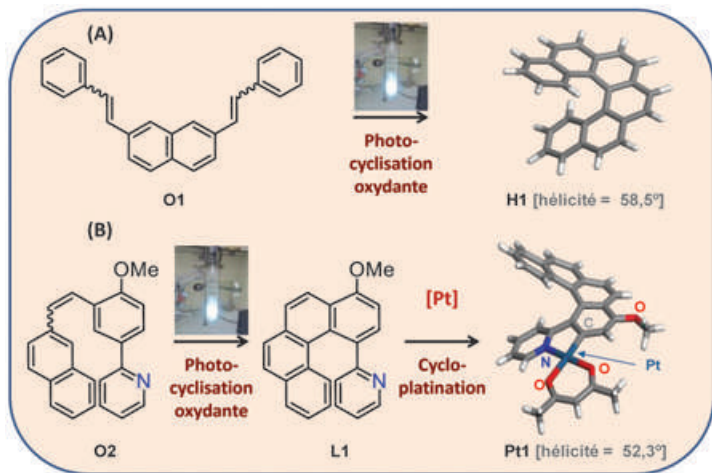


Figure 3 - Méthode synthétique utilisée au laboratoire pour la construction du squelette hélicoïdal. (A) Cas du carbo[6]héliçène racémique préparé par irradiation avec une lampe à mercure (150 W) d'une solution hautement diluée d'oléfine **O1** dans du toluène en présence de diiode en quantité catalytique [1]. (B) Cas du platina[6]héliçène préparé par la même voie photochimique à partir de **O2**, suivie d'une réaction de cycloplatination de **L1** en présence d'une base et d'un précurseur de platine [5]. Les héliçènes sont obtenus sous forme racémique (mélange 50:50 des deux images miroir *P/M*) et sont ensuite séparés par chromatographie liquide à haute pression (HPLC) sur phase stationnaire chirale. Voir des exemples de détails expérimentaux sur la figure 4.

en développant des ligands NHC-héliçéniques que nous avons pu complexer à un ion iridium(III) par cycloiridation, ce qui a donné accès aux iridahéliçènes tels que **Ir1** présentant non seulement des spectres de ECD intenses mais également de la phosphorescence particulièrement longue (plusieurs centaines de microsecondes) et circulairement

polarisée (voir ci-après) [9]. Dans le cas de **Ir1**, à la stéréochimie *P/M* de l'héliçe s'ajoutent les stéréochimies *fac/mer* et Δ/Λ de l'iridium de géométrie octaédrique portant des ligands hétéroditopiques de type $C^{\wedge}C$: et $C^{\wedge}N$ [10], avec des conséquences notables sur les réponses chiroptiques (voir plus loin, figure 6).

Une autre manière de créer de la diversité structurale est issue du greffage d'un ou deux ions métalliques (typiquement le ruthénium(II) [11] ou le fer(II) [12]) à la périphérie du cœur hélicoïdal, *via* un pont π -conjugué (de type éthényle ou éthylnyle), qui jouera le rôle de lien chimique et de connecteur électronique entre le métal et l'héliçène. Les complexes **Ru1**, **Ru2** et **Fe1** (figures 2 et 4) en sont des exemples représentatifs. La présence du pont rend le ligand hélicoïdal « non innocent », c'est-à-dire que l'application d'un potentiel redox aura non seulement un effet sur l'état redox du métal, mais également sur la densité électronique de l'héliçe, permettant ainsi de moduler les propriétés électroniques et chiroptiques de l'héliçe de façon très efficace (voir ci-après).

Enfin, la combinaison des héliçènes avec des dérivés de la 2,2'-bipyridine (bipy) et de la 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) et leur chimie de coordination extrêmement riche ouvrent un panel très large de complexes chiraux. Nous n'en donnerons que trois exemples ici : les complexes de type $(N^{\wedge}N)ReCl(CO)_3$ (**Re1**) [13], $(N^{\wedge}N)Dy(hfac)_3$ où *hfac* = hexafluoroacétylacétone (**Dy1**) [14], et $(N^{\wedge}N^{\wedge}N)Zn(OAc)_2$ (**Zn1**) [15]. Cette stratégie permet d'incorporer dans les structures hélicoïdiques les propriétés typiques de chaque complexe obtenu : phosphorescence rouge pour les complexes du rhénium, magnétisme moléculaire pour ceux du dysprosium, et commutation de

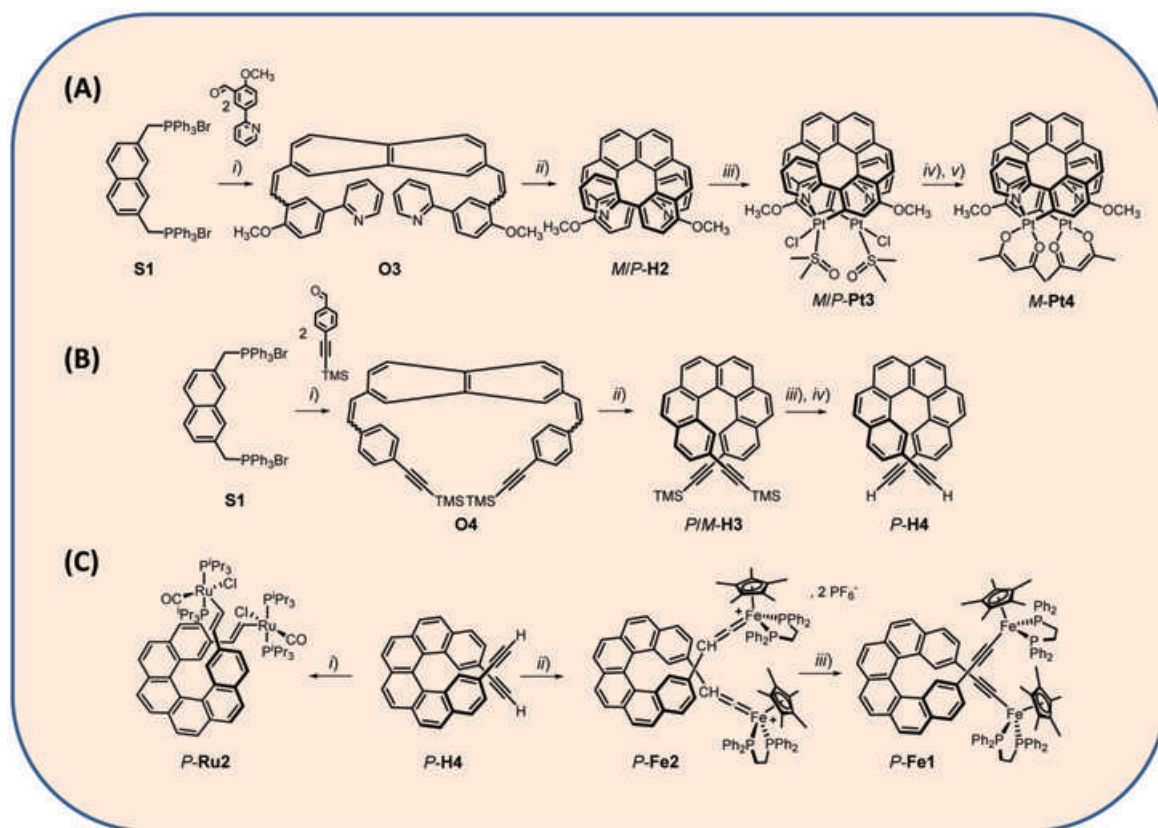


Figure 4 - (A) Synthèse du bis-platinahéliçène énantiopur **M-Pt4**. Conditions : *i*) *n*-BuLi, THF, Ar, température ambiante (t.a.), 2 h, 91 % ; *ii*) *h* ν , cat. I₂, air, toluène, 16 h, t.a., 19 % ; *iii*) Pt(dms_o)₂Cl₂, Na₂CO₃, toluène, reflux, Ar, 1 nuit, 84 % ; *iv*) acacNa, toluène, reflux, Ar, 2 h, 57 % ; *v*) HPLC chirale semi-préparative, Chiralpak IF (250 x 10 mm), hexane/éthanol/chloroforme (50/10/40), 41 % de chaque énantiomère, ee > 99,5 % [7]. (B) Synthèse du 2,15-bis-éthynyl-carbo[6]héliçène énantiopur **P-H4**. Conditions : *i*) *n*-BuLi, THF, Ar, t.a., 3 h, 60 % ; *ii*) *h* ν , cat. I₂, air, toluène, 16 h, t.a., 40 % ; *iii*) K₂CO₃, CH₂Cl₂/MeOH (1/1), 1 nuit, 99 % ; *iv*) HPLC chirale semi-préparative, (5*S*)-Whelk-O1 (250 x 10 mm) hexane/isopropanol (90/10), 48 % de chaque énantiomère, ee > 99,5 % [11]. (C) Synthèse des complexes organométalliques de Ru(II) et Fe(II) énantiopurs, **P-Ru2** et **P-Fe1** à partir de **P-H4**. Conditions : *i*) RuH(CO)Cl(P^{*i*}Pr₃)₂, CH₂Cl₂, t.a., 30 min., Ar, 80 % ; *ii*) Fe(κ^2 -dppe)(η^5 -C₅Me₅)Cl, MeOH, THF, NaPF₆ ; *iii*) THF, ^{*t*}BuOK, 77 % (deux étapes) [12].

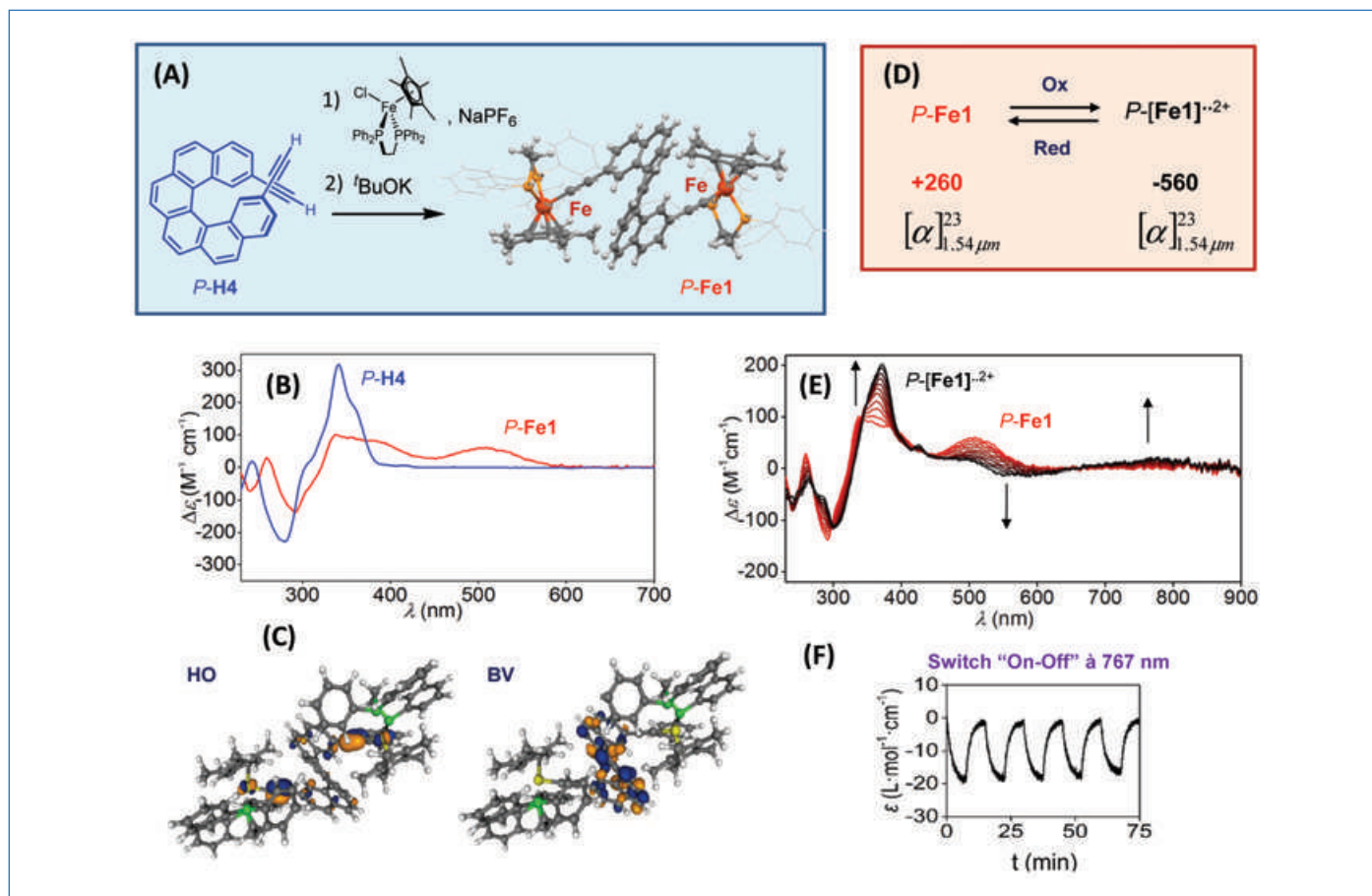


Figure 5 - (A) Préparation et structure radiocristallographique du complexe de fer-alcynyle *P-Fe1*; (B) comparaison des réponses en ECD de *P-H4* et *P-Fe1*; (C) HO et BV de *Fe1*; (D) processus redox réversible $P\text{-Fe1} \leftrightarrow P\text{-[Fe1]}^{2+}$; (E) variation de la réponse en ECD de *P-Fe1* en $P\text{-[Fe1]}^{2+}$; (F) commutateur optique à 767 nm montrant la réversibilité et fatigabilité du processus observées par réponse UV-visible.

systèmes émissifs par coordination-décoordination avec du zinc.

Des propriétés chiroptiques exaltées et des phénomènes inattendus

Modification des propriétés des hélicènes

Le spectre ECD d'un hélicène comme *P-H4* présente majoritairement deux bandes typiques très intenses : une bande négative ($\Delta\epsilon < -200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) à 275 nm et une bande positive ($\Delta\epsilon > +300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) autour de 350 nm (figure 5B). Notez que la lecture directe de cette signature en ECD permet de déterminer la configuration absolue (*P*(+) et *M*(-)) des hélicènes. Par ailleurs, dans les hélicènes substitués, ces deux bandes intenses sont régulièrement accompagnées d'une bande de plus faible intensité à des énergies plus basses.

Établir un lien chimique conjugué entre le métal et le ligand hélicénique permet d'induire des transferts de charge efficaces, de type « metal-to-ligand », « metal-ligand-to-ligand », ou encore des transferts intra-ligand ou inter-ligand. Ces transferts de charge influencent très fortement les réponses en dichroïsme circulaire, comme illustré figure 5B dans le cas du *P*-hélicène-bis-éthynyl-fer(II) *P-Fe1* préparé à partir du *P*-2,15-bis-éthynyl-hélicène *P-H4* (figure 5A). Ils sont mis en évidence par la forte diminution des bandes ECD-actives typiques des hélicènes vers 280 et 330 nm et par l'apparition de nouvelles bandes ECD-actives autour de 400 et 500 nm. Ces bandes ECD font intervenir des transitions électroniques impliquant les orbitales du métal comme montré dans la HO (orbitale moléculaire la plus haute

occupée) qui est centrée sur les ions fer, l'éthynyle et les aromatiques périphériques de l'hélice, tandis que la BV (orbitale moléculaire la plus basse vacante) est centrée sur l'hélice uniquement (figure 5C). La transition HO-BV centrée autour de 500 nm correspond donc à un transfert de charge de type « metal-ligand-to-ligand » et présente une réponse forte en dichroïsme circulaire ($\Delta\epsilon = 60 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Des transferts de charge à travers l'espace (« ligand-to-ligand ») peuvent également s'établir et influencer les réponses chiroptiques, comme nous l'avons observé dans des complexes d'or [16] ainsi que dans des hélicates à base de cuivre [17]. La présence d'ions métalliques dans ces architectures chirales apporte une nouvelle fonctionnalité qui est la possibilité de commuter leur état d'oxydation et d'accéder ainsi à des commutateurs* redox efficaces.

Commutation chiroptique redox

Un des aspects particulièrement intéressants du complexe *Fe1* est son oxydation considérablement facilitée par rapport à l'hexahélicène *H4*, grâce à la présence des ions métalliques qui rendent le cœur aromatique hélicoïdal plus facilement oxydable. Ainsi, les potentiels redox de première et seconde oxydation de *Fe1* sont de -0,64 V et -0,55 V par rapport à la référence ferrocène/ferrocénium (Fc/Fc^+), tandis que l'hexahélicène *H1* s'oxyde autour de +1,4 V (vs. Fc^+/Fc) [18]. Il devient alors aisé d'effectuer la double oxydation de *P-Fe1* en $P\text{-[Fe1]}^{2+}$ et d'observer la variation du spectre ECD et du pouvoir rotatoire (figure 5D et E). Nous voyons après cette double oxydation l'apparition d'une bande active en ECD autour de 770-800 nm, c'est-à-dire dans le proche infrarouge,

accompagnée de la forte diminution de la bande intense autour de 330-350 nm. De la même manière, une forte diminution du pouvoir rotatoire spécifique de *P-Fe1* a été observée pour la raie D du sodium ($[\alpha]_D^{23}$ variant de +5 132 pour l'espèce neutre à +497 pour l'espèce radicalaire bis-oxydée générée par oxydation au diiode); encore plus étonnant, le pouvoir rotatoire mesuré dans le domaine des télécommunications, soit à 1,54 micron, change de signe ($[\alpha]$ à 1,54 μm allant de +260 à -560)! Il faut noter que les deux spins des ions Fe(III) interagissent peu, comme le montrent les potentiels de première et seconde oxydation très proches, ainsi que leur comportement magnétique [12]. Par ailleurs, le caractère parfaitement réversible des processus redox et la très bonne stabilité des espèces radicalaires oxydées ont permis d'accéder à un type original de commutateur chiroptique. L'activité de commutation peut être ici lue de différentes façons : par spectroscopie UV-visible (figure 5F), par dichroïsme circulaire électronique (figure 5E), ou par mesure du pouvoir rotatoire (figure 5D). De tels systèmes organométalliques hélicoïdaux constituent de parfaits modèles pour les théoriciens, avec qui nous travaillons de façon très étroite [19], pour développer des calculs numériques précis des propriétés chiroptiques.

Modulation de l'émission polarisée circulairement

L'émission polarisée circulairement (CPL) est l'équivalent du dichroïsme circulaire électronique (ECD) mais en émission [3, 20] et permet d'obtenir des informations structurales sur les états excités d'édifices chiraux (molécules, polymères, agrégats supramoléculaires, etc.). Moins classique que l'ECD, elle présente néanmoins un potentiel dans de nombreux domaines tels que la compréhension des processus biologiques (sondes sensibles à l'environnement chiral), la cryptographie, l'affichage à trois dimensions (3D), le transport et le stockage d'informations optique. Pour pouvoir utiliser la CPL dans les applications précédemment citées, il est donc nécessaire qu'un édifice chiral génère à la fois une valeur de $|g_{\text{lum}}|$ la plus élevée possible ainsi qu'un fort rendement quantique de luminescence. Dans les platinahélicènes tels que **Pt1**, le fort couplage spin-orbite de l'ion Pt(II) leur confère des propriétés de luminescence très originales pour des dérivés hélicéniques,

puisque ces hélicènes organométalliques émettent à température ambiante de la phosphorescence rouge efficace (rendement quantique de 10 %); cette phosphorescence est polarisée circulairement avec un facteur de dissymétrie de l'ordre de 10^{-2} (figure 6), ce qui correspond à un ordre de grandeur supérieur aux hélicènes organiques classiques ($|g_{\text{lum}}| = 1,2 \times 10^{-2}$ pour *P-Pt1* vs. $\sim 1 \times 10^{-3}$ pour *P-H1*). Les bonnes performances du complexe **Pt1** ont permis de l'incorporer dans des dispositifs de type diodes organiques luminescentes (OLED) et d'obtenir ainsi des OLED à émission polarisée circulairement [21]. Ce type de technologie d'OLED chirales permet d'éliminer les réflexions parasites de surface et d'augmenter la quantité de lumière émise, améliorant ainsi les performances de ce type d'éclairage. Nous avons donc poursuivi nos recherches dans ce domaine en explorant de nouvelles structures hétéroatomiques ou organométalliques hélicoïdales inédites, telles que le complexe d'hélicène-bipyridine-rhénium **Re1** (figure 2) émetteur de phosphorescence rouge et CPL-actif [13], l'azabora[10]hélicène **B1** émettant de la lumière polarisée circulairement bleue ($|g_{\text{lum}}| \sim 1 \times 10^{-3}$, figure 6) [7], ou encore le complexe d'hélicène-NHC-iridium **Ir1** émettant de la phosphorescence verte [9] avec des temps de vie particulièrement longs (figure 6). Cette dernière phosphorescence est polarisée circulairement ($|g_{\text{lum}}| \sim 1$ à 4×10^{-3}) et son intensité dépend à la fois de la stéréochimie de l'hélice (*P/M*) et de celle de l'iridium (soit delta (Δ_{Ir}) soit lambda (Λ_{Ir})), induisant un effet de « match-mismatch » dans les spectres de CPL, ce qui permet de moduler de façon très efficace les réponses chiroptiques par ingénierie moléculaire.

Les hélicènes en mouvement

La coordination d'un précurseur métallique impose au ligand de modifier sa géométrie pour pouvoir accommoder l'ion métallique. Ceci permet de mettre en action le ligand en stimulant un mouvement conformationnel. Ce changement de géométrie peut s'accompagner d'une réponse chiroptique très forte résultant du changement d'environnement du métal. Des applications potentielles de ce principe sont naturellement les moteurs moléculaires, ou encore la détection d'ions. Ainsi, nous avons récemment préparé la bipyridine hélicoïdale énantiopure (*P,P*)-**H5** qui, par coordination au

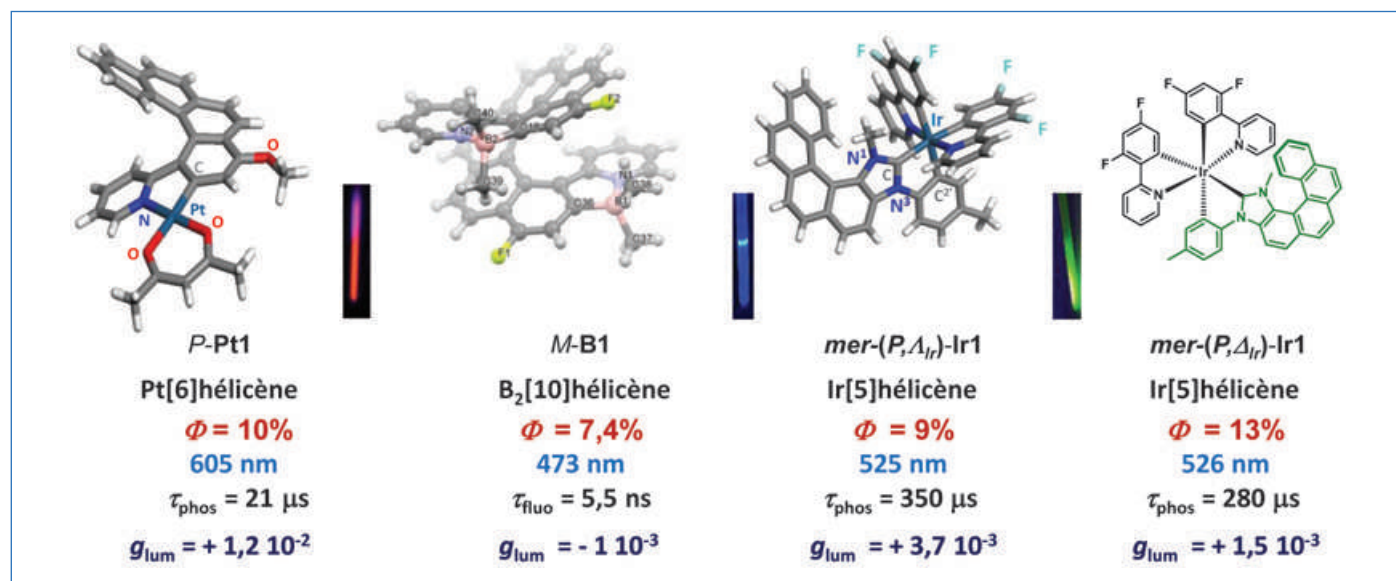


Figure 6 - Exemples d'hélicènes organométalliques (**Pt1** et **Ir1**) et hétéroatomiques (**B1**) présentant de la lumière polarisée circulairement. Les deux stéréoisomères *mer-(P, Λ_{Ir})* et *mer-(P, Δ_{Ir})* de **Ir1** présentent des temps de vie et des facteurs de dissymétrie de phosphorescence différents.

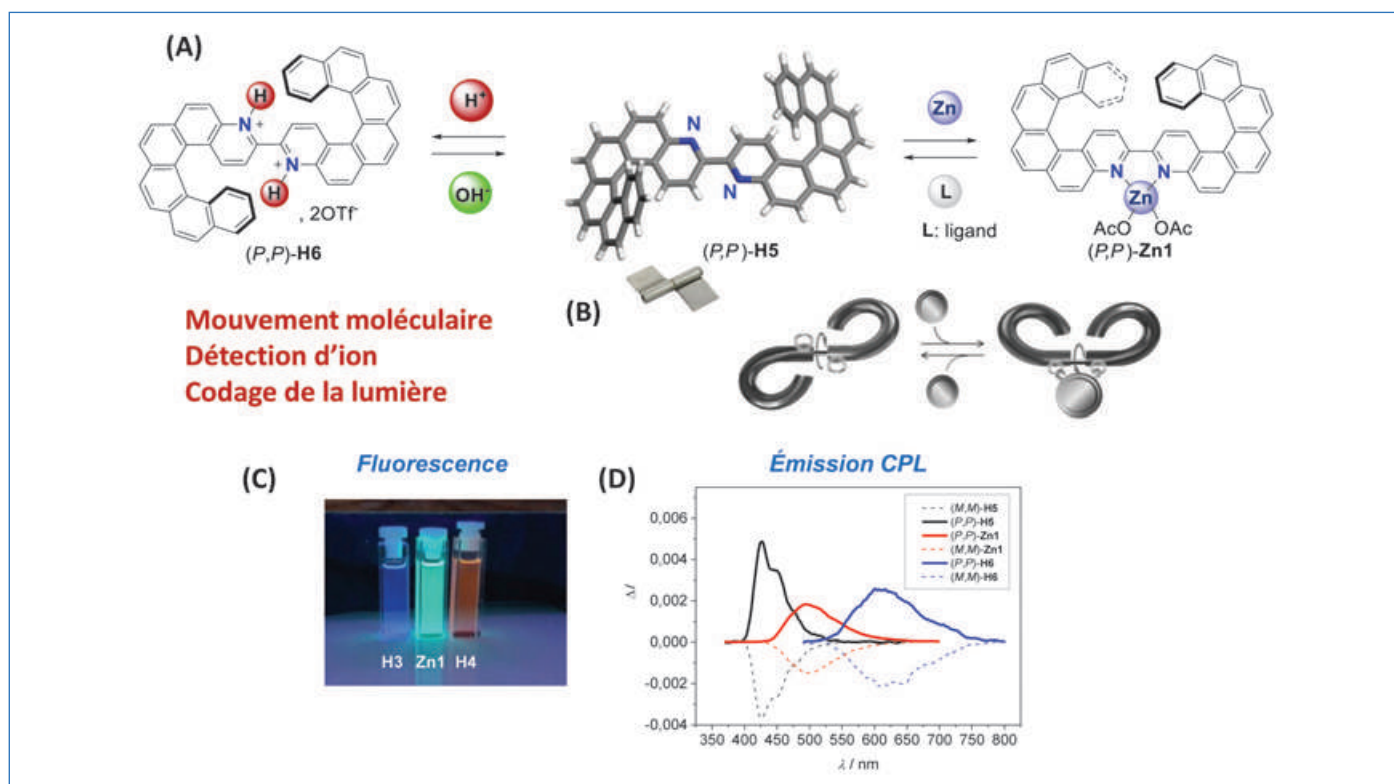


Figure 7 - (A) Coordination réversible d'ions zinc et d'ions H⁺ par le ligand bis-hélicène-bipyridine (P,P)-H5 en, respectivement, (P,P)-Zn1 et (P,P)-H6. (B) Mouvement de type charnière associé au changement conformationnel de H5. (C) Émission de fluorescence et (D) spectres CPL des systèmes énantiopurs en solution dans le dichlorométhane et à température ambiante.

zinc-bisacétate, voit sa géométrie passer de *N,N-trans* à *N,N-cis* pour accommoder l'ion Zn(II) (figure 7A) [22]. H5 se comporte donc comme une charnière mise en mouvement via l'ion métallique (figure 7B). Ce mouvement moléculaire est réversible puisque l'action d'un ligand compétiteur permet au système de revenir à son état initial. Nous avons ainsi créé un nouveau type de commutateur moléculaire chiroptique chimique. Toutefois, pour accéder à de réels moteurs moléculaires, il serait nécessaire d'imposer de la congestion stérique autour de l'unité bipy afin de contrôler le sens du mouvement. Le bis-hélicène-bipyridine (P,P)-H5 présente également une émission bleue circulairement polarisée et de signe positif (figure 7C et D) qui est fortement modifiée dans le complexe de zinc (P,P)-Zn1 émettant une lumière bleu-vert polarisée circulairement de même signe. De manière similaire, l'action réversible de H⁺ et OH⁻ permet d'accomplir un commutateur chiroptique acido-basique, dans lequel la forme protonée (P,P)-H6 présente une émission rouge et un signal CPL positif autour de 650 nm. Un tel système chiral émissif permettant d'induire un mouvement moléculaire par détection d'un ion et changement drastique de sa réponse chiroptique peut également être considéré comme une façon de coder la lumière via la modulation de sa réponse CPL.

Vers des molécules inédites prometteuses

Les travaux de recherche que nous menons dans notre équipe s'inscrivent dans la conception de molécules hélicoïdales hétéroatomiques et/ou organométalliques originales, aux propriétés optiques et électroniques inédites. En tirant parti de la très riche et foisonnante chimie des métaux de transition et des autres éléments du tableau périodique, nous créons une diversité structurale chirale difficile à réaliser avec les seuls outils de la chimie organique. Ceci nous donne accès à un très large panel de molécules dont les propriétés inédites

peuvent être étudiées de façon précise, utilisées comme modèles par les théoriciens et appliquées dans des fonctions variées, comme la commutation chiroptique, l'utilisation d'émetteurs polarisés circulairement dans les OLED ou encore la détection d'ions. Ces systèmes π -conjugués hélicoïdaux semi-conducteurs semblent donc avoir un bel avenir devant eux [23].

L'auteur remercie toutes les personnes qui ont contribué à ce travail (étudiants et collaborateurs) – en particulier Régis Réau avec qui ce travail a été démarré fin 2005 –, ses collègues proches de l'ISCR, ainsi que Ludovic Favereau et Stéphane Rigaut pour leur relecture constructive.

- [1] Chen C.-F., Shen Y., *Helicene Chemistry: From Synthesis to Applications*, Springer, 2017.
- [2] Newman M.S., Lednicer D., The synthesis and resolution of hexahelicene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, p. 4765.
- [3] Collet A., Crassous J., Dutasta J.-P., Guy L., *Molécules chirales : Stéréochimie et propriétés*, EDP Sciences, 2006.
- [4] Graule S. et al., Metal-bis(helicene) assemblies incorporating π -conjugated phosphole-azahelicene ligands: impacting chiroptical properties by metal variation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 3183.
- [5] Norel L. et al., Metallahelicenes: a novel family of easily accessible helicene derivatives exhibiting important and tuneable chiroptical properties, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, p. 99.
- [6] Shen C. et al., Straightforward access to mono- and bis-cycloplatinated helicenes that display circularly polarized phosphorescence using crystallization resolution methods, *Chem. Sci.*, **2014**, 5, p. 1915.
- [7] Shen C. et al., Synthesis and chiroptical properties of hexa-, octa- and deca-azaborahelicenes: influence of the helicene's size and of the number of boron atoms, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, p. 407.
- [8] Anger E. et al., From hetero- to homo-chiral bis(metallahelicenes) based on a Pt^{III}-Pt^{III} bonded scaffold: isomerisation, structure and chiroptical properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 3800.
- [9] Hellou N. et al., Enantiopure cycloirradiated complexes bearing a pentahelicene N-heterocyclic carbene and displaying long-lived circularly-polarized phosphorescence, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 8236.
- [10] Amouri H., Gruselle M., *Chirality in Transition Metal Chemistry: Molecules, Supramolecular Assemblies and Materials*, Wiley-VCH, 2009.

[11] Anger E. *et al.*, Ruthenium-vinylhelicenes: remote metal-based tuning and redox switching of the chiroptical properties of a helicene core, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 15628.
 [12] Shen C. *et al.*, Iron-alkynyl-helicenes: redox-triggered chiroptical tuning in the vibrational and telecommunication domain, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, p. 8062.
 [13] Saleh N. *et al.*, Enantio-enriched CPL-active helicene-bipyridine-rhenium complexes, *Chem. Comm.*, **2015**, *51*, p. 3754.
 [14] Ou-Yang J.-K. *et al.*, Improved slow magnetic relaxation in optically pure helicene-based Dy^{III} single molecule magnet, *Chem. Comm.*, **2016**, *52*, p. 14474.
 [15] Isla H. *et al.*, Conformational changes and chiroptical switching of enantiopure bis-helicenic terpyridine upon Zn²⁺ binding, *Chem. Comm.*, **2016**, *52*, p. 5932.
 [16] El Sayed Moussa M. *et al.*, Bimetallic gold(I) complexes with ethynyl-helicene and bis-phosphole ligands: understanding the role of aurophilic interaction in their chiroptical properties, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, p. 6075.
 [17] Vreshch V. *et al.*, Assembly of helicene-capped N,P,N,P,N-helicands within Cu^I-helicates: impacting chiroptical properties by ligand-ligand charge transfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 1968.
 [18] Vacek J. *et al.*, Anodic deposition of enantiopure hexahelicene layers, *ChemElectroChem*, **2018**, *5*, p. 2080.
 [19] Shen C. *et al.*, Redox-active chiroptical switching in mono- and bis-iron-ethynyl-carbo[6]helicenes studied by electronic and vibrational circular dichroism and resonance Raman Optical Activity, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, p. 15067.

[20] Harada N., Nakanishi K., Berova N., *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy*, John Wiley & Sons, **2012**.
 [21] Brandt J.R., Wang X., Yang Y., Campbell A.J., Fuchter M.J., Circularly polarized phosphorescent electroluminescence with a high dissymmetry factor from PHOLEDs based on a platinahelicene, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 9743.
 [22] Isla H. *et al.*, Bis-4-aza[6]helicene: a bis-helicenic 2,2'-bipyridine with chemically-triggered chiroptical switching activity, *J. Org. Chem.*, **2019**, *84*, p. 5383.
 [23] Dhbaibi K., Favereau L., Crassous J., Enantioenriched helicenes and heliceneoids containing main-group elements (B,Si,N,P), *Chem. Rev.*, **2019**, *119*, p. 8846.

Jeanne CRASSOUS,

Directrice de recherche CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes (CNRS/Université de Rennes 1/École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes/INSA Rennes).

* jeanne.crassous@univ-rennes1.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

La production de carburants solaires

Quand plus épais est synonyme de plus efficace !

Résumé Le principal défi associé aux processus artificiels photo-induits concerne le caractère bidimensionnel des systèmes utilisés, en raison de la faible profondeur de pénétration des photons. À travers la synthèse de matériaux innovants, nommés $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$, cet article se focalise sur la description du lien entre leurs caractéristiques structurales et leur comportement vis-à-vis de la photoréduction du CO_2 , mettant en avant l'augmentation de la pénétration des photons d'un ordre de grandeur par rapport aux systèmes en couche mince, minimisant de facto l'empreinte au sol.

Mots-clés Carburants solaires, photoréduction du CO_2 , monolithes poreux, TiO_2 , photocatalyse hétérogène, modélisation cinétique, photonique, chimie intégrative.

Abstract **Solar fuels production: when thicker means more efficient!**

One of the main challenges when considering artificial photo-induced processes concerns the two-dimensional character of the systems in use, inherent to the low photon penetration depth. Through the synthesis of innovative materials, named $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$, this article focuses on describing the link between their structural characteristics and their behavior towards CO_2 selective photoreduction, while highlighting the increase in photon penetration by an order of magnitude compared to conventional thin films.

Keywords Solar fuels, CO_2 photoreduction, porous monoliths, TiO_2 , heterogeneous photocatalysis, kinetic modeling, photonic, integrative chemistry.

Les défis du processus de photoréduction du CO_2

Parmi les solutions mettant en œuvre la conversion de l'énergie solaire, la photoréduction du CO_2 en hydrocarbures apparaît à première vue comme une alternative éco-énergétique prometteuse. En effet, utilisant le CO_2 comme matière première et produisant des carburants dits solaires, cette technologie permet d'aborder simultanément les problématiques de remédiation et de production d'énergie propre, sûre et efficace. Cependant, la photoréduction du CO_2 présente des verrous scientifiques qui, à ce jour, limitent encore le bilan énergétique de cette technologie, et donc son déploiement à l'échelle industrielle.

La première limitation qui peut être citée est la stabilité intrinsèque du CO_2 . La liaison $\text{C}=\text{O}$ nécessite une énergie de dissociation d'environ 750 kJ mol^{-1} , soit presque deux fois plus que les liaisons saturées $\text{C}-\text{H}$ et $\text{C}-\text{C}$, qui ont des énergies de dissociation d'environ 430 et 336 kJ mol^{-1} respectivement [1]. Générer des alcanes saturés à partir de la photoconversion du CO_2 est donc une tâche difficile, surtout à température ambiante.

D'autres limitations fortes découlent du processus photocatalytique lui-même : la collecte et le piégeage de la lumière, la séparation et le transport des charges, la réactivité surfacique et la sélectivité, qui doivent tous être optimisés. De plus, la réduction du CO_2 nécessite l'oxydation d'une molécule pour permettre au processus d'oxydo-réduction de se produire. Le donneur (voir encadré p.32) ou l'agent sacrificiel couramment utilisé est l'eau, pour des raisons notamment d'abondance naturelle. Cependant, les conditions de la photoréduction du CO_2 sont propices à la réaction de dissociation de l'eau (« water splitting » en anglais), mettant ainsi la réduction de l'eau en concurrence directe avec celle du CO_2 . Cette réaction alors parasite doit être minimisée. Les stratégies actuelles pour relever ces défis font l'objet d'une recherche intense

et hautement concurrentielle. De plus, l'activation du photocatalyseur est étroitement liée à l'énergie de bande interdite du semi-conducteur utilisé (voir encadré).

Le défi majeur de l'optimisation de l'irradiation solaire sur lequel se focalise cet article concerne le caractère 2D de la couche active. Cette problématique est globale à tous les domaines faisant intervenir des procédés photodirigés artificiels. En effet, la faible pénétration des photons au sein de matériau massif plaide en faveur d'une augmentation du rapport macroscopique surface/volume des matériaux photo-actifs utilisés, ce qui entraîne une forte pénalisation de l'empreinte au sol. À travers l'étude de matériaux tridimensionnels à porosité hiérarchisée, nommés $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$, cet article met en avant l'apport considérable de la porosité vis-à-vis de la pénétration des photons, et donc des performances photocatalytiques. De plus, la modélisation du lien entre les caractéristiques structurales des matériaux et leur comportement vis-à-vis de la photoréduction du CO_2 montrent que les niveaux de performances sont ajustables en fonction du diamètre des pores, et donc des paramètres de synthèse des matériaux.

Des matériaux monolithiques innovants

Les mousses solides présentant une porosité hiérarchiquement organisée sont des candidates de choix pour réaliser la photoconversion du CO_2 en volume [3-4]. La porosité a été identifiée comme un levier majeur vis-à-vis du rendement photocatalytique, et notamment de la pénétration des photons, par la structuration tridimensionnelle [5] et multi-échelle [6-7]. De plus, le volume macroporeux élevé (proche de 75 %) permet de limiter les pertes de charge et de favoriser le transport des fluides au sein de la porosité ouverte, privilégiant ainsi les réactions aux interfaces de la catalyse hétérogène. La tenue mécanique de ces matériaux présente

également un fort avantage, en raison d'une manipulation aisée du matériau, contrairement aux poudres pulvérulentes couramment utilisées dans le domaine de la photocatalyse. Une voie de synthèse pour atteindre ces architectures hiérarchiques consiste à utiliser des effets synergiques de gabarits. La mésoporosité (diamètre des pores allant de 2 à 50 nm) est induite par les micelles de tensioactifs (TTAB) utilisés pour stabiliser l'émulsion directe (dodécane dans phase aqueuse) qui génère la macroporosité connectée (diamètre des pores supérieur à 50 nm). La phase continue silicique est obtenue par un procédé sol-gel, via la condensation du précurseur de silice (TEOS) [8]. Le squelette inorganique de silice étant amorphe, la microporosité (diamètre des pores inférieur à 2 nm) repose sur la répartition statistique du tétraèdre SiO₄ dans l'espace géométrique. Ces mousses autosupportées sont appelées Si(HIPE) (HIPE : « high internal phase emulsion ») [9-10]. La phase active est incorporée dans un second temps. Pour cela, les monolithes de silice sont imprégnés d'une solution de précurseurs de TiO₂, qui par procédé sol-gel mène à la nucléation hétérogène de particules de TiO₂. Après un traitement thermique adapté, les particules de TiO₂ cristallisent en anatase et/ou rutile en fonction des conditions de calcination. Cette synthèse en deux étapes (figure 1) offre l'avantage de varier la phase active vis-à-vis de la réduction du CO₂ et d'ouvrir le champ des possibles.

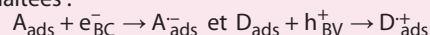
En somme, des mousses monolithiques autosupportées, TiO₂@Si(HIPE) (figure 2A), sont générées et présentent une macroporosité ouverte (figure 2B) et des nanoparticules de TiO₂ dispersées dans l'ensemble de la mousse (figure 2C). Par microscopie électronique à transmission en haute résolution et diffraction électronique, il a été mis en évidence la croissance cristalline pseudo-épitaxiale du TiO₂ en surface des parois siliciques, suggérant une connectivité interfaciale Si-O-Ti originale.

Afin de caractériser les propriétés de diffusion optique des différents échantillons, les temps de vol des photons à travers l'échantillon ont été collectés grâce à une caméra à balayage de fente, permettant la résolution simultanée dans le temps et dans l'espace du flux de photons transmis. La figure 3 montre les traces spatiotemporelles de diffusion des photons enregistrées pour (A) un monolithe TiO₂@Si(HIPE) et (B) un lit de poudre de TiO₂ P25 commercial d'épaisseur. Le TiO₂ P25 commercial sert de référence dans le domaine de la photocatalyse. Le caractère multi-diffusif des échantillons est mis en évidence par l'étalement dans le temps de leur trace de diffusion. La ligne verticale de la figure 3A indique la présence d'une fissure dans le monolithe, provoquant une sortie précoce des photons. Pour évaluer quantitativement le comportement des photons au sein des échantillons, les profils temporels (lignes horizontales orange pour le monolithe et verte pour la

Le processus de photocatalyse

L'étape photocatalytique initiale est basée sur l'absorption de la lumière par le semi-conducteur (SC), appelé également photocatalyseur. Les semi-conducteurs se caractérisent par leur énergie de bande interdite, E_g, qui correspond à l'écart d'énergie entre le plus haut niveau d'énergie de la bande de valence (BV) et le bas niveau d'énergie de la bande de conduction (BC). Quand la lumière émet des photons d'énergie (hν) supérieure à celle de la bande interdite des semi-conducteurs, alors celle-ci va être capable d'absorber les photons : le photocatalyseur est dans un état excité. L'énergie fournie par la lumière permet la promotion d'un électron (e⁻) de la bande de valence vers la bande de conduction. Cet électron laisse un état inoccupé à l'intérieur de la bande de valence,

communément appelé « trou » et noté h⁺. Ceci conduit à la génération d'une paire électron-trou : $h\nu \xrightarrow{SC} e^-_{CB} + h^+_{BV}$. Puis les porteurs de charges libres générés migrent à l'intérieur du semi-conducteur et conduisent à plusieurs phénomènes : d'une part le transfert des porteurs de charges vers les molécules adsorbées à la surface, soit l'accepteur (A) et le donneur (D), engendrant les réactions redox souhaitées :



D'autre part, les porteurs peuvent se recombiner avec leurs charges opposées piégées à la surface ou dans le volume du catalyseur. L'efficacité des semi-conducteurs en photocatalyse est limitée par cette recombinaison électron-trou, qui est prédominante.

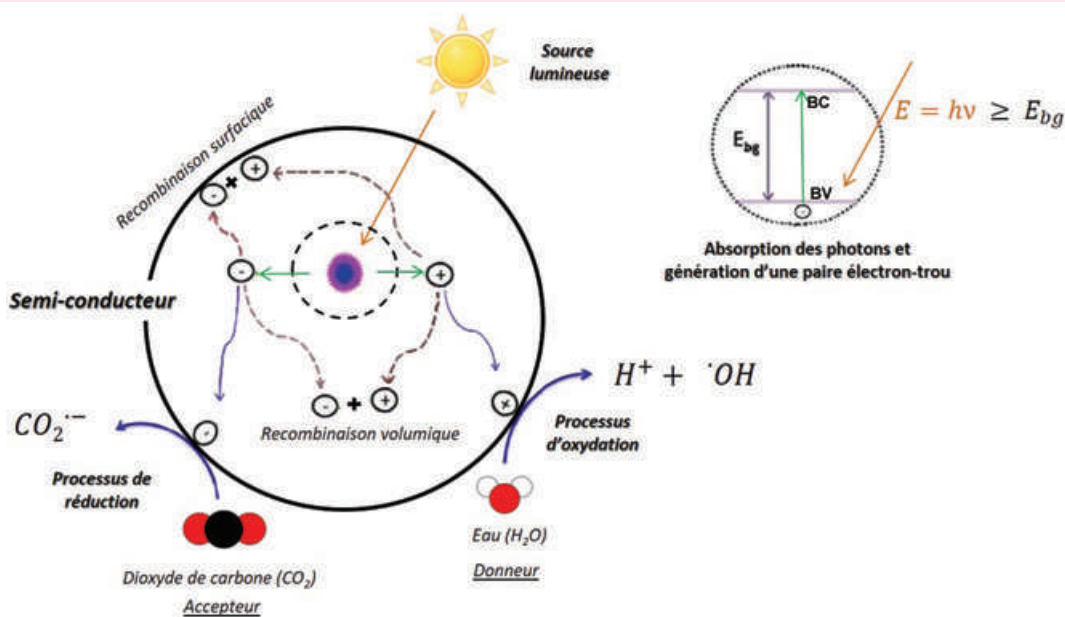


Schéma du processus photocatalytique de conversion du CO₂ (adapté de [2]).

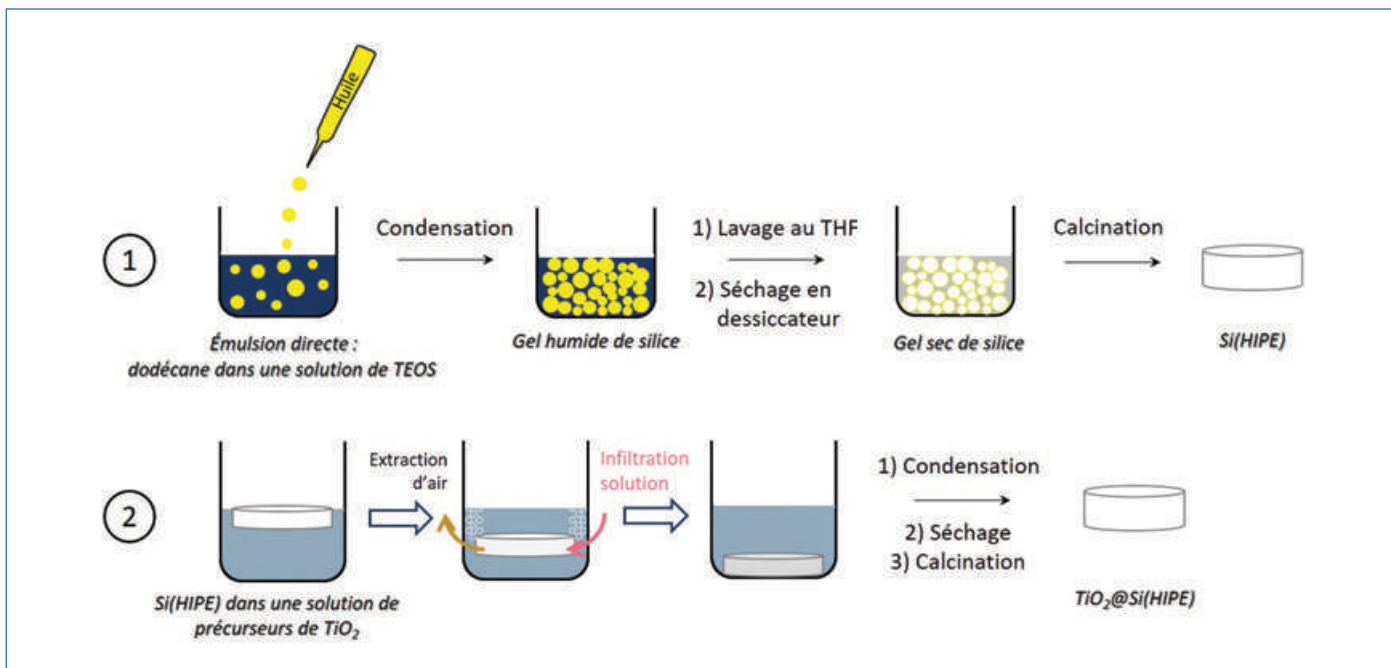


Figure 1 - Étapes successives de synthèse : 1) schéma de la synthèse des monolithes de silice Si(HIPE) ; 2) schéma de l'imprégnation des particules de TiO₂.

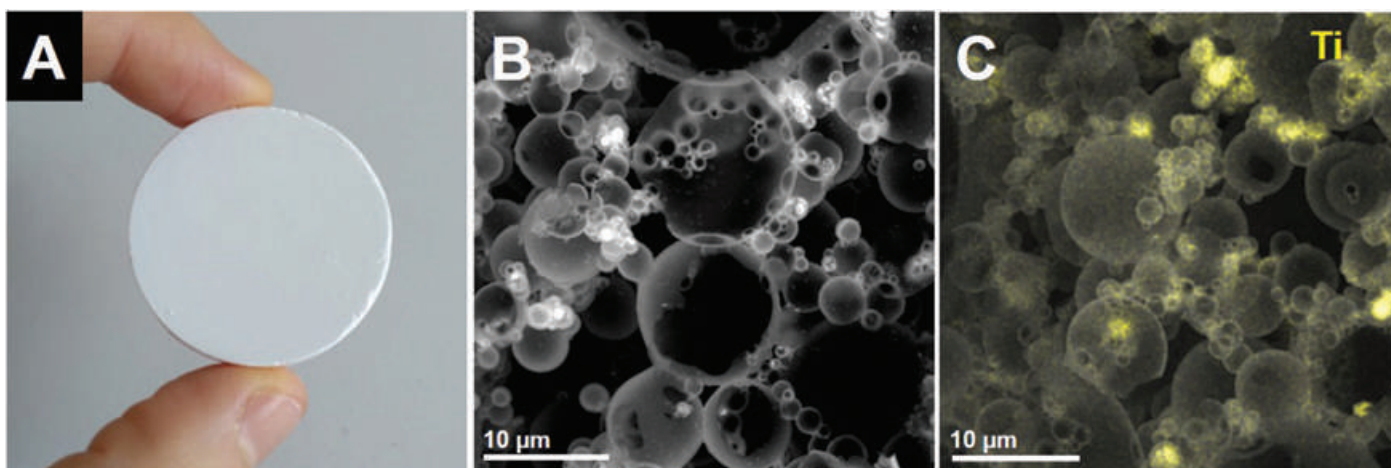


Figure 2 - Caractérisations multi-échelles des monolithes TiO₂@Si(HIPE) : A) photographie ; B) cliché MEB ; C) cartographie MEB-EDS, avec l'élément titane surligné en jaune. Figure adaptée de [11].

poudre, figure 3) sont extraits et confrontés à un modèle de diffusion de la lumière [12-13]. Ainsi, la profondeur de pénétration des photons au sein des échantillons est obtenue par proportionnalité au libre parcours moyen de transport des photons, grandeur caractéristique de la diffusion.

Les valeurs obtenues sont $z_p \cong 13 \mu\text{m}$ pour le monolithe TiO₂@Si(HIPE) et $z_p \cong 2 \mu\text{m}$ pour le lit de poudre de TiO₂. En d'autres termes, on s'attend à ce que la profondeur de pénétration de la lumière soit d'un ordre de grandeur plus grande au sein du monolithe TiO₂@Si(HIPE) que pour la poudre de TiO₂ P25 commercial. L'activité photocatalytique du TiO₂@Si(HIPE) peut donc être anticipée, sur une base purement photonique, comme se produisant davantage en volume que ce qui a été habituellement observé pour les poudres (même si les valeurs précises de z_p ne seront pas strictement transférables dans les conditions d'excitation des expériences photocatalytiques). Au cours de l'étude, une forte corrélation a été observée entre les libres parcours moyens de transport des photons et les diamètres moyens d'ouverture des pores des matériaux. Ceci signifie que

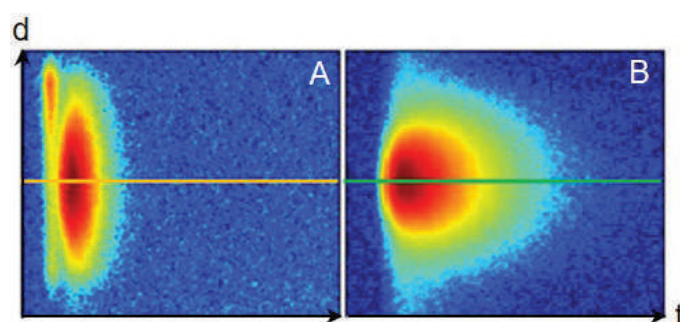


Figure 3 - Caractérisation photoniques : traces spatio-temporelles de diffusion des photons à travers A) un monolithe TiO₂@Si(HIPE) et B) un lit de poudre de TiO₂ P25. Figure adaptée de [11].

l'augmentation de la distance entre les parois cellulaires du monolithe est favorable à l'augmentation du libre parcours moyen de transport des photons, et donc de la pénétration des photons. En somme, le transport de la lumière à l'intérieur de ces mousses peut être modulé par un contrôle de la texture et de la porosité du matériau.

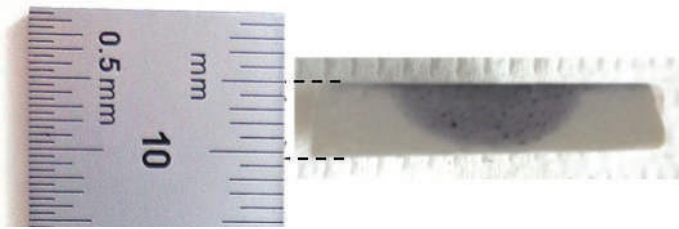


Figure 4 - Visualisation de la pénétration des photons au sein du monolithe après photoréduction d'un sel d'or en nanoparticules. Figure adaptée de [11].

Quand, jouant avec la lumière, plus épais devient synonyme de plus efficace

Pour recueillir des preuves visuelles d'une pénétration des photons en volume au sein des $\text{TiO}_2@\text{Si}(\text{HIPE})$, la photoréduction d'un sel d'or, imprégné dans l'ensemble de la porosité d'un monolithe type, a été réalisée. L'irradiation du matériau imprégné engendre la formation de nanoparticules d'or, de couleur violette. La *figure 4* montre que les photons pénètrent dans toute l'épaisseur du matériau, sur plusieurs millimètres, au regard de la coupe longitudinale. Des expériences de photosynthèse artificielle ont été réalisées avec un monolithe de $\text{TiO}_2@\text{Si}(\text{HIPE})$ et comparées à celles du TiO_2 P25 commercial en lit de poudre, pour différentes épaisseurs de lit catalytique. La *figure 5A* montre que la poudre de TiO_2 décrit un profil d'activité particulier. En effet, un optimum est obtenu pour environ $360 \mu\text{m}$ d'épaisseur de lit (ou $0,11 \text{ kg m}^{-2}$), après quoi une diminution progressive est observée. L'augmentation continue de l'activité, par surface géométrique, avec l'épaisseur est logique puisque la quantité de phase active est augmentée.

Cependant, au lieu d'une décroissance, un plateau est attendu après une certaine masse de phase active engagée, traduisant un effet d'ombrage [14]. Bien qu'étonnante, cette décroissance de l'activité après un optimum peut être expliquée par un gradient de concentration en oxygène adsorbé, croissant le long du lit catalytique. La présence d'oxygène favorise les réactions inverses, c'est-à-dire les réactions de réoxydation des produits (H_2 , CO , CH_4) (la combustion est un phénomène bien plus rapide et favorable que la photosynthèse). À partir d'une profondeur de lit donnée (autour de 1 mm), la concentration en photons devient limitante et se traduit alors par un plateau de l'activité. Avec $\text{TiO}_2@\text{Si}(\text{HIPE})$, le comportement semble être significativement décalé vers un lit photocatalytique plus épais, car l'activité maximale n'est pas atteinte, même pour une épaisseur plus de dix fois supérieure à celle du lit de poudre ($> 4 \text{ mm}$).

Ces résultats nous amènent à la conclusion que $\text{TiO}_2@\text{Si}(\text{HIPE})$ permet une meilleure pénétration des photons, comme déjà suggéré par la caractérisation de la diffusion des photons, et une forte limitation des réactions inverses. Il s'agit donc ici d'un scénario photodirigé en volume plutôt qu'en surface comme classiquement observé. De plus, la *figure 5B* suggère également que le monolithe $\text{TiO}_2@\text{Si}(\text{HIPE})$ favorise les réactions multiélectroniques. En effet, CH_4 et C_2H_6 sont les produits majoritaires (94 %) et nécessitent respectivement 8 et 14 électrons, alors que le TiO_2 en poudre atteint une sélectivité de 62 % pour $\text{H}_2 + \text{CO}$ qui ne nécessitent que deux électrons. Cette sélectivité accrue suggère une densité électronique accrue à la surface des particules de TiO_2 . Au regard des épaisseurs optimales, 4 mm pour le monolithe $\text{TiO}_2@\text{Si}(\text{HIPE})$ et $360 \mu\text{m}$ pour le lit de poudre de TiO_2 P25

commercial, les sélectivités indiquent que la concentration en photons est plus élevée dans l'épaisseur du monolithe $\text{TiO}_2@\text{Si}(\text{HIPE})$.

Prédire les performances photocatalytiques d'un matériau d'après ses caractéristiques structurales

Afin de décrire le comportement des matériaux synthésés en fonction de leur épaisseur et de leurs caractéristiques structurales, un modèle cinétique adapté a été élaboré. Pour la première fois, ce modèle permet de prendre en compte le profil de concentration des photons le long du lit photocatalytique dans la direction axiale. À cette fin, la loi Beer-Lambert a été estimée comme la loi décrivant le plus fidèlement ce profil, faisant intervenir le coefficient d'atténuation de la lumière. Ainsi, en considérant la pénétration des photons dans l'épaisseur du matériau, les réactions de réduction du CO_2 en CO , CH_4 et C_2H_6 , la co-réduction de H_2O en H_2 et les réactions inverses (réduction de O_2 et oxydation de H_2 et/ou C_xH_y), l'équation d'activité en fonction de l'épaisseur h du lit a pu être obtenue.

Comme l'illustre la *figure 6*, des diagrammes d'activité en fonction de l'épaisseur du lit de poudre de TiO_2 et de différents monolithes $\text{TiO}_2@\text{Si}(\text{HIPE})$ préparés, révélant diverses activités (partiellement liées aux cristallinités, aux taux de chargement en TiO_2 et aux tailles de particules), ont été utilisés pour ajuster le modèle aux données expérimentales. Lors de l'ajustement,

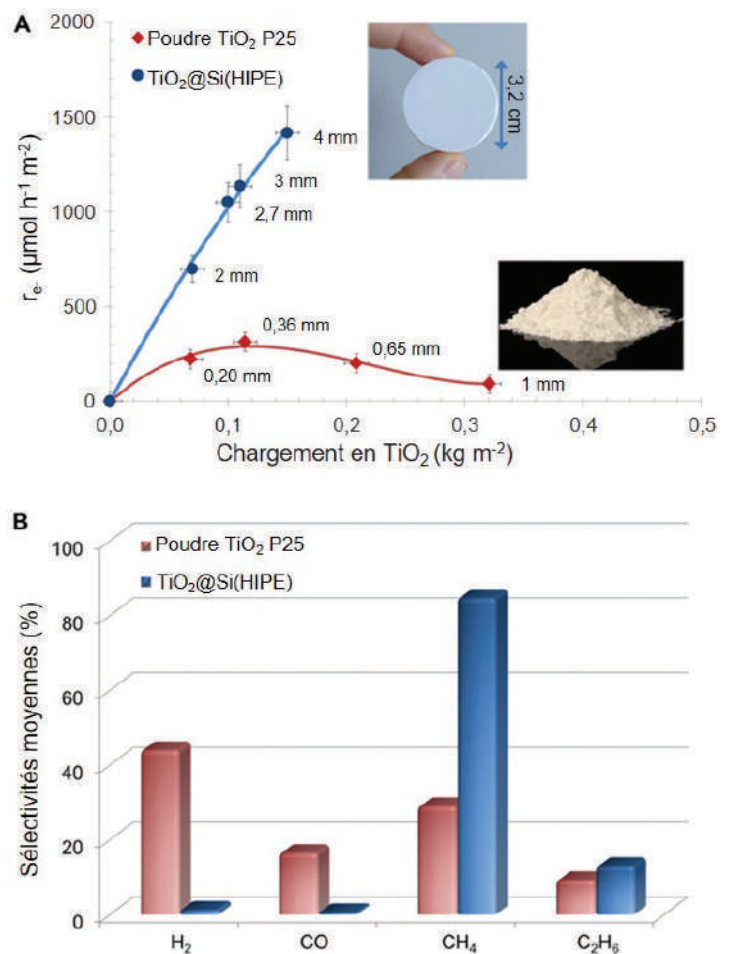


Figure 5 - Photoréduction du CO_2 en phase gaz, avec l'eau comme agent sacrificiel : A) activité d'un monolithe type $\text{TiO}_2@\text{Si}(\text{HIPE})$ et d'un lit de poudre de TiO_2 P25 commercial, en fonction du taux de chargement en TiO_2 ; B) sélectivité envers les produits H_2 , CO , CH_4 et C_2H_6 pour un monolithe de 4 mm d'épaisseur et un lit de poudre de $360 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Figure adaptée de [11].

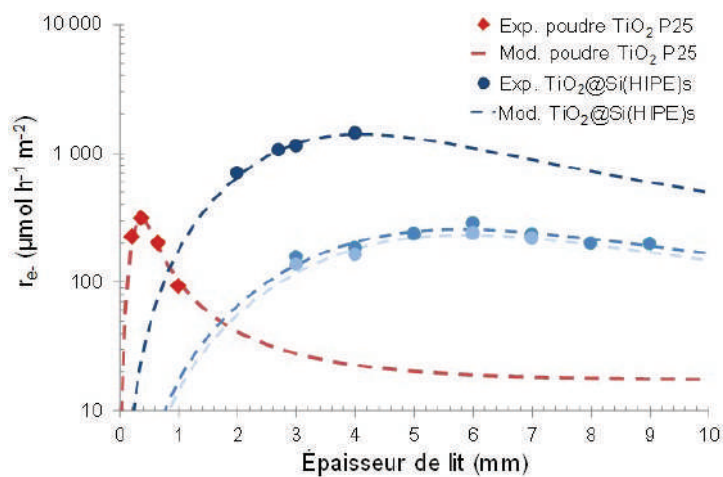


Figure 6 - Confrontation des vitesses de réaction expérimentales r_e avec le modèle en fonction de l'épaisseur du lit photocatalytique. Figure adaptée de [11].

une très bonne concordance a pu être obtenue pour chaque matériau, soulignant la forte dépendance des vitesses de réaction photocatalytique à la diffusion de la lumière. Ce point soutient les interprétations précédentes sur la profondeur de pénétration des photons supérieure dans les $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$, et le rôle crucial des réactions inverses d'oxydation. Les valeurs extraites de l'ajustement ont montré que la vitesse de génération des paires électron-trou est plus élevée pour le TiO_2 P25. Ceci signifie que la poudre de TiO_2 commerciale, bien connue pour ses performances photocatalytiques, est intrinsèquement plus efficace pour créer des paires électron-trou réactives à la surface du TiO_2 par absorption de photons que les phases TiO_2 générées in situ pendant la synthèse des $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$.

Néanmoins, les supports à base de HIPE permettent une meilleure pénétration de la lumière. En effet, le coefficient d'atténuation de la lumière, paramètre du modèle, est considérablement réduit pour les $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$. En d'autres termes, la quantité de photons efficaces est plus élevée dans le volume total du lit monolithique que pour le lit de poudre de TiO_2 P25. De plus, une corrélation entre la constante quantifiant l'influence des réactions inverses et la contribution relative de la surface spécifique des nanoparticules de TiO_2 a été trouvée. Cette corrélation nous indique que plus cette constante est élevée, plus la vitesse des réactions inverses est faible. Ainsi, une diminution des réactions inverses pour $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$, liée à la dilution de la phase active dans le support macroporeux de SiO_2 , conduit à une diminution du taux de recouvrement en oxygène à la surface du TiO_2 .

Enfin, une forte corrélation entre le coefficient d'atténuation de la lumière et le libre parcours moyen de transport des photons (caractéristique de la diffusion des photons) ou le diamètre médian de l'ouverture des pores (les deux sont liés) a été mise en évidence. Cela signifie que les performances des photocatalyseurs sont effectivement prévisibles en connaissant la porosité du lit et/ou en mesurant le libre parcours moyen de transport des photons au sein du matériau. Les monolithes $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$ agissent comme des « éponges photoniques » très efficaces grâce à leur architecture interne. Ce terme a déjà été suggéré par Garcia et ses collaborateurs pour des couches minces poreuses de TiO_2 avec une ouverture de pores plus faible [15]. Leur travail n'a pas démontré d'effet avantageux de l'épaisseur, selon la dépendance du coefficient d'atténuation avec la taille des pores, telle qu'elle est maintenant révélée par ce travail.

Vers une réduction de l'empreinte au sol des systèmes photodirigés artificiels

La préparation de nouveaux matériaux poreux autosupportés à base de silice et titane ouvre la voie à de véritables procédés catalytiques photodirigés en 3D. Le premier avantage immédiat est la réduction spectaculaire de l'encombrement potentiel au sol lors de la production de combustible solaire, avec un gain d'un facteur 5. De plus, la prédiction du comportement photocatalytique en fonction de la porosité des matériaux pourrait trouver une application directe en utilisant des mousses de silice de Pickering comme hôtes, où les diamètres des cellules et les jonctions de cellules peuvent être réglés sur demande et indépendamment [16]. De plus, ce travail aborde deux points particulièrement importants :

- La formation du radical CO_2^- est largement désignée comme étant la première étape pour activer le CO_2 , et l'étape limitante du processus de réduction du CO_2 due à la réorganisation spatiale énergétique entre la molécule de CO_2 et le radical [17]. La forte dépendance à l'égard de l'approvisionnement en photons observée au cours de cette étude indique que l'étape limitante au processus de photoréduction est la génération de paires électron-trou efficaces.

- Ce travail souligne la nécessité de compléter les résultats normalisés par unité de masse de photocatalyseur (généralement $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$) avec une normalisation par unité de surface géométrique irradiée ($\mu\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2}$). Cette normalisation prend en compte le facteur de taille géométrique, caractéristique des futurs systèmes, et l'empreinte au sol.

Au-delà des morphologies des mousses hôtes, une amélioration de la photoréactivité d'un point de vue chimique est envisageable, en transposant cette étude aux semi-conducteurs efficaces dans la gamme de la lumière visible. En effet, le semi-conducteur le plus largement étudié est l'oxyde de titane. Avec une énergie de bande interdite d'environ 3,2 eV pour la forme allotropique anatase, le TiO_2 est activé majoritairement sous irradiation UV. Or le rayonnement UV ne représente que 5 % du spectre solaire, ce qui limite fortement les rendements photocatalytiques des systèmes à base de TiO_2 sous irradiation solaire. Pour améliorer l'efficacité photocatalytique des semi-conducteurs sur l'ensemble du spectre solaire, des matériaux prometteurs présentant une faible énergie de bande interdite, tels que le nitrure de carbone (d'une énergie de bande interdite de 2,7 eV) [17], ou des dérivés de semi-conducteurs à large bande interdite modifiés chimiquement (par photosensibilisation, dopage...) sont employés [18].

Le travail décrit ici ouvre un avenir « lumineux », non seulement pour la production de carburants solaires, mais aussi pour la purification de l'air photo-induite, les systèmes de dissociation de l'eau, et/ou pour les dispositifs photovoltaïques pour lesquels la collecte de la lumière serait alors efficace jusqu'à plusieurs millimètres de profondeur.

L'auteure remercie tous les collaborateurs ayant travaillé sur ce sujet, en particulier Rénal Backov et Serge Ravaine, Renaud Vallée, Antoine Fécant, ainsi qu'IFP Energies Nouvelles, le CNRS, le Centre de Recherche Paul Pascal et l'Université de Bordeaux pour le soutien matériel, humain et financier de ce projet.

- [1] Xie S., Zhang Q., Liu G., Wang Y., Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, p. 35.
- [2] Tahir M., Amin N.S., Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels, *Energy Convers. Manag.*, **2013**, 76, p. 194.
- [3] Li X., Yu J., Jaroniec M., Hierarchical photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, p. 2603.
- [4] Chen L. *et al.*, 3D printing of artificial leaf with tunable hierarchical porosity for CO₂ photoreduction, *Chem. Mater.*, **2018**, 30, p. 799.
- [5] Mori K., Yamashita H., Anpo M., Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide photocatalysts, *RSC Adv.*, **2012**, 2, p. 3165.
- [6] Wang X., Yu J. C., Ho C., Hou Y., Fu X., Photocatalytic activity of a hierarchically macro/mesoporous titania, *Langmuir*, **2005**, 21, p. 2552.
- [7] Zhou H. *et al.*, Leaf-architected 3D hierarchical artificial photosynthetic system of perovskite titanates towards CO₂ photoreduction into hydrocarbon fuels, *Sci. Rep.*, **2013**, 3, p. 1667.
- [8] Carn F. *et al.*, Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, p. 1370.
- [9] Brun N., Ungureanu S., Deleuze H., Backov R., Hybrid foams, colloids and beyond: from design to applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 771.
- [10] Silverstein M.S., Emulsion-templated polymers: contemporary contemplations, *Polymer*, **2017**, 126, p. 261.
- [11] Bernadet S. *et al.*, Bulk photodriven CO₂ conversion through TiO₂@Si(HIPE) monolithic macrocellular foams, *Adv. Func. Mater.*, **2019**, 29, 1807767.
- [12] Wiersma D.S., Muzzi A., Colucci M., Righini R., Time-resolved experiments on light diffusion in anisotropic random media, *Phys. Rev. E*, **2000**, 62, p. 6681.
- [13] Zhu J.X., Pine D.J., Weitz D.A., Internal reflection of diffusive light in random media, *Phys. Rev. A*, **1991**, 44, p. 3948.
- [14] Herrmann J.-M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications in honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912-2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill), *Top. Catal.*, **2005**, 34, p. 49.
- [15] Carbonell E. *et al.*, Enhancement of TiO₂ photocatalytic activity by structuring the photocatalyst film as photonic sponge, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2008**, 7, p. 931.
- [16] Destribats M. *et al.*, Tailored silica macrocellular foams: Combining limited coalescence-based pickering emulsion and sol-gel process, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, p. 2642.
- [17] Shen M., Zhang L., Shi J., Converting CO₂ into fuels by graphitic carbon nitride -based photocatalysts, *Nanotechnology*, **2018**, 29, 412001.
- [18] Chang X., Wang T., Gong J., CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9, p. 2177.

Sophie BERNADET,

Ingénieure maturation chez Pulsalys, détachée à l'Institut Lumière Matière (unité du CNRS).

Elle a reçu le prix de thèse 2019 « Innovation Chimie et Énergie » de l'interdivision Énergie de la Société Chimique de France.

*sophie.bernadet@univ-lyon1.fr



Dernière parution de la collection CHIMIE ET...

Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité

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

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.



ISBN : 978-2-7598-2409-0
280 pages couleur
Prix : 25 € TTC

Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

edp sciences

Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

Bilan des approbations FDA de l'année 2019

Le *tableau I* montre que l'année 2019 a été marquée par un nombre important d'approbations de nouveaux principes actifs et confirme la progression de ce nombre au cours des dernières années.

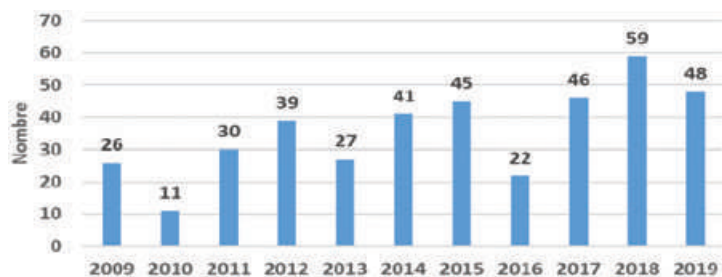
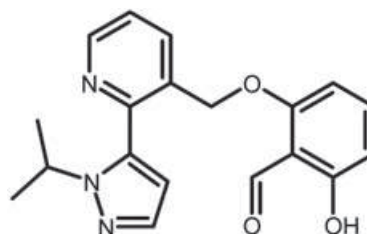


Tableau I - Approbations de nouvelles molécules entre 2009 et 2019.

Sur les 48 principes actifs approuvés, 38 (soit 79 %) sont de petites molécules et 10 (soit 21 %) sont d'origine biologique. Comme en 2018, ces nouvelles approbations sont non seulement marquantes par leur nombre, mais aussi par leur qualité. 60 % des demandes d'approbation ont bénéficié d'une « distinction » autorisant à accélérer le processus quand une molécule permet de répondre à un besoin médical non satisfait ou qu'elle apporte une solution alternative nouvelle aux traitements existants. Le *tableau II* démontre clairement la qualité des approbations 2019.

Le **voxelotor** est un exemple de molécule ayant bénéficié de plusieurs processus d'accélération : « Fast track », « Breakthrough », « Priority review » et « Accelerated approval ». Cette molécule est un nouveau traitement de la drépanocytose (ou anémie falciforme), une maladie génétique héréditaire caractérisée par une anomalie de l'hémoglobine ;

cinq millions de personnes sont concernées par cette maladie génétique la plus répandue au monde.



Structure du voxelotor. N° CAS : 1446321-46-5 ; nom IUPAC : 2-hydroxy-6-({2-[1-(propan-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]pyridin-3-yl}methoxy)benzaldehyde.

Outre les approbations de nouveaux principes actifs, la FDA délivre des approbations concernant des principes actifs déjà enregistrés pour de nouvelles indications, une nouvelle population concernée, de nouvelles formulations, de nouveaux dosages ou des médicaments génériques.

Dans le domaine des génériques, il y a une différence réglementaire entre les « petites molécules » et les médicaments biologiques. Les « petites molécules » sont issues d'un processus de synthèse chimique qui permet de les reproduire de façon homogène et reproductible, alors que les médicaments biologiques sont constitués de molécules de grande taille de structure complexe préparées par fermentation. Ces derniers ne sont donc pas reproductibles strictement à l'identique en raison de la variabilité du vivant. Les reproductions de médicaments biologiques sont ainsi appelées « médicaments biosimilaires ». Leur dossier de demande d'approbation doit comporter des résultats d'essais cliniques démontrant l'équivalence de l'activité du principe biosimilaire à celle du médicament de référence (dans le cas des molécules génériques de synthèse, il suffit de démontrer une équivalence dans la pharmacocinétique chez l'homme).

En 2019, la FDA a approuvé dix médicaments biosimilaires.

Tableau II - Qualifications des approbations 2019. Données FDA : www.fda.gov/drugs/new-drugs-fda-cders-new-molecular-entities-and-new-therapeutic-biological-products/novel-drug-approvals-2019

Classifications	Critères	Approbations	
		Nombre	Pourcentage
« First in class »	Fort potentiel généralement lié à une activité par un nouveau mécanisme d'action	20	42 %
« Fast track »	Potentiel pour le traitement d'un besoin médical non satisfait	17	35 %
« Breakthrough »	Activité préliminaire démontrée sur des maladies sévères pour lesquelles il n'existe pas de traitement	13	27 %
« Priority review »	Potentiel pour une avancée médicale significative	28	58 %
« Accelerated approval »	Bénéfice par rapport aux traitements existants de maladies sévères	9	19 %
Maladies rares	Maladies affectant une faible proportion de la population	21	44 %

Nouvelles substances actives phytopharmaceutiques

Retraits

Le *Bulletin* du mois de décembre 2019 de l'ANSES fait part du retrait d'AMM de deux fongicides à base l'un et l'autre de tébuconazole et triadiménol et de deux herbicides à base respectivement de thifensulfuron et metsulfuron-méthyl, tous à usage professionnel. Sont aussi retirés un adjuvant professionnel à base de sulfate de magnésium et un engrais antimousse amateur à base de sulfate de fer(II).

Rappelons le retrait de vingt-neuf AMM et sept permis de commerce de produits à base de glyphosate.

Autorisations récentes

De nouvelles autorisations sont accordées à sept fongicides professionnels : un à base de difénoconazole associé à l'azoxystrobine utilisable en cultures ornementales ; un à base d'azoxystrobine utilisable en grandes cultures, cultures légumières et plantes à parfum et aromatiques ; un à base d'oxathiapiproline destiné aux cultures légumières ; deux à base de fludioxonil en grandes cultures ; un à base de boscalide en grandes cultures et cultures légumières ; un avec des propriétés acaricides et insecticides, plus polyvalent, destiné à l'arboriculture, aux plantes à parfum et aromatiques, aux cultures légumières et ornementales, est à base d'huile essentielle d'orange.

Des AMM sont accordées à deux herbicides professionnels, l'un à base de diméthénamide-P associé au quinmérac et au métazachlore pour grandes cultures, et l'autre à base d'acide pélargonique pour zones non agricoles.

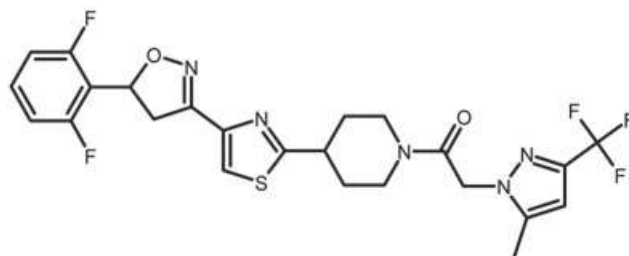
Sont aussi autorisés deux nouveaux acaricides professionnels à base respectivement d'hexythiazox associé au fenpyroximate (arboriculture et cultures légumières), et d'un mélange de terpènes aussi insecticide utilisable en arboriculture, pour plantes à parfum et aromatiques, et en cultures légumières et ornementales.

Enfin, un stimulant de défenses naturelles (COS-OGA ou ChitoOligoSaccharides et OligoGAlacturonides) est autorisé en cultures légumières et viticulture.

Aucun nouveau produit n'est autorisé pour usages amateurs où sont attendues de nouvelles dispositions et de nouvelles exigences.

Des modifications d'AMM de produits professionnels sont publiées. Elles concernent un adjuvant pour fongicide et herbicide à base d'esters méthyliques d'acides gras (C16 et C18) pour modification des conditions d'emploi, un herbicide à base de diméthénamide-P associé au métazachlore pour extension d'usage majeur, deux fongicides respectivement à base de krésoxime-méthyle associé au boscalide et à base de penthiopyrade pour extension d'usage majeur, un fongicide à base de fludioxonil pour extension d'usage mineur et modification des conditions d'emploi, ainsi qu'un fongicide d'origine biologique (*Trichoderma atroviride* SC1) pour extension d'usage majeur.

Nous donnons la formule de l'**oxathiapiproline***. Ce fongicide systémique, actif contre le mildiou (vignes, pommes de terre), dont il inhibe le développement des parois cellulaires, a été découvert par Dupont Crop Protection (présenté en 2017) et est commercialisé sous forme racémique.



Structure de l'oxathiapiproline. N° CAS : 1003318-67-9 ; nom IUPAC : 1-(4-{4-[(5RS)-5-(2,6-difluorophényl)-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl]-1,3-thiazol-2-yl}-1-pipéridyl)-2-[5-méthyl-3-(trifluorométhyl)-1H-pyrazol-1-yl]éthanone.

* Pour en savoir plus : www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation2016/OXATHIPIPROLIN.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).

RETROUVEZ
la  sur  YouTube

Témoignages de chimistes
vous emmène à la découverte du monde de la chimie dans toute sa richesse et sa diversité.

▶ Abonnez-vous !

Les techniques séparatives

Vers la valorisation et le recyclage des matières



Date de création : 2009

Implantation : La Rochelle

Secteur d'activité : développement de solutions innovantes de purifications élémentaires et moléculaires

Technologies : filtration tangentielle, chromatographie préparative, catalyse chimique ou enzymatique...

Fondateurs : Stanislas Baudouin et Delphine Dufour

Financement, subventions : financement 100 % par les actionnaires (Stanislas Baudouin et Delphine Dufour) ; pas de subvention

Produits : services de R & D, équipements pilotes de filtration et chromatographie

• www.seprosys.com

possible en ressources non renouvelables. De l'hydrométallurgie à la production d'ingrédients actifs pour la cosmétique et la pharmacie en passant par le traitement des eaux, l'agroalimentaire ou la chimie fine, tous les domaines de la chimie sont en demande de solutions innovantes de séparations liquide/liquide moléculaires ou élémentaires. La société accompagne les entreprises en proposant ses services en R & D, définition et optimisation de procédés, conseil en techniques séparatives, et conçoit et commercialise également des unités laboratoires et pilotes (figure 1). En 2018, la R & D a représenté 44 % du chiffre d'affaires de l'entreprise, la vente d'unités pilotes 42 % et le conseil aux entreprises 14 % ; 85 % de son chiffre d'affaires (1 246 000 € en 2018) a été atteint avec des clients français, 7 % avec des clients européens et 8 % avec des clients non européens.

Applications phares

Les technologies développées par Seprosys s'appliquent à une très large gamme de produits et de domaines d'applications (figure 2). Ces technologies sont principalement la filtration, la chromatographie/échange d'ions/adsorption, l'électrodialyse, la cristallisation, ou encore la catalyse chimique et enzymatique.

En 2018, les deux secteurs d'applications représentant le chiffre d'affaires le plus important en R & D sont l'hydrométallurgie (44 %) et l'alimentation humaine et animale (25 %). La santé/cosmétique représente 8 %, les building blocks 5 % (autres : 13 %). Dans ces projets R & D de l'année 2018, la technologie la plus utilisée a été la chromatographie (59 %), suivie de la filtration (23 %), puis l'électrodialyse et enfin la cristallisation (figure 3). Ainsi, même si les répartitions peuvent évoluer d'une année sur l'autre, les procédés les plus couramment utilisés sont la filtration membranaire et la chromatographie, en particulier la chromatographie continue en lit mobile simulé.

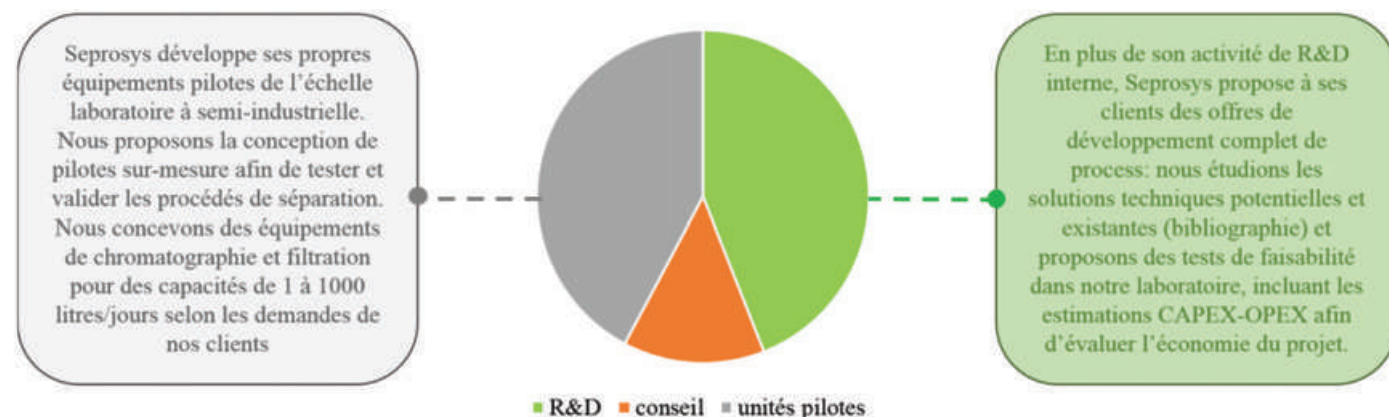


Figure 1 - Activités de l'entreprise en 2018 (exprimées en % du chiffre d'affaires par domaine d'activité).

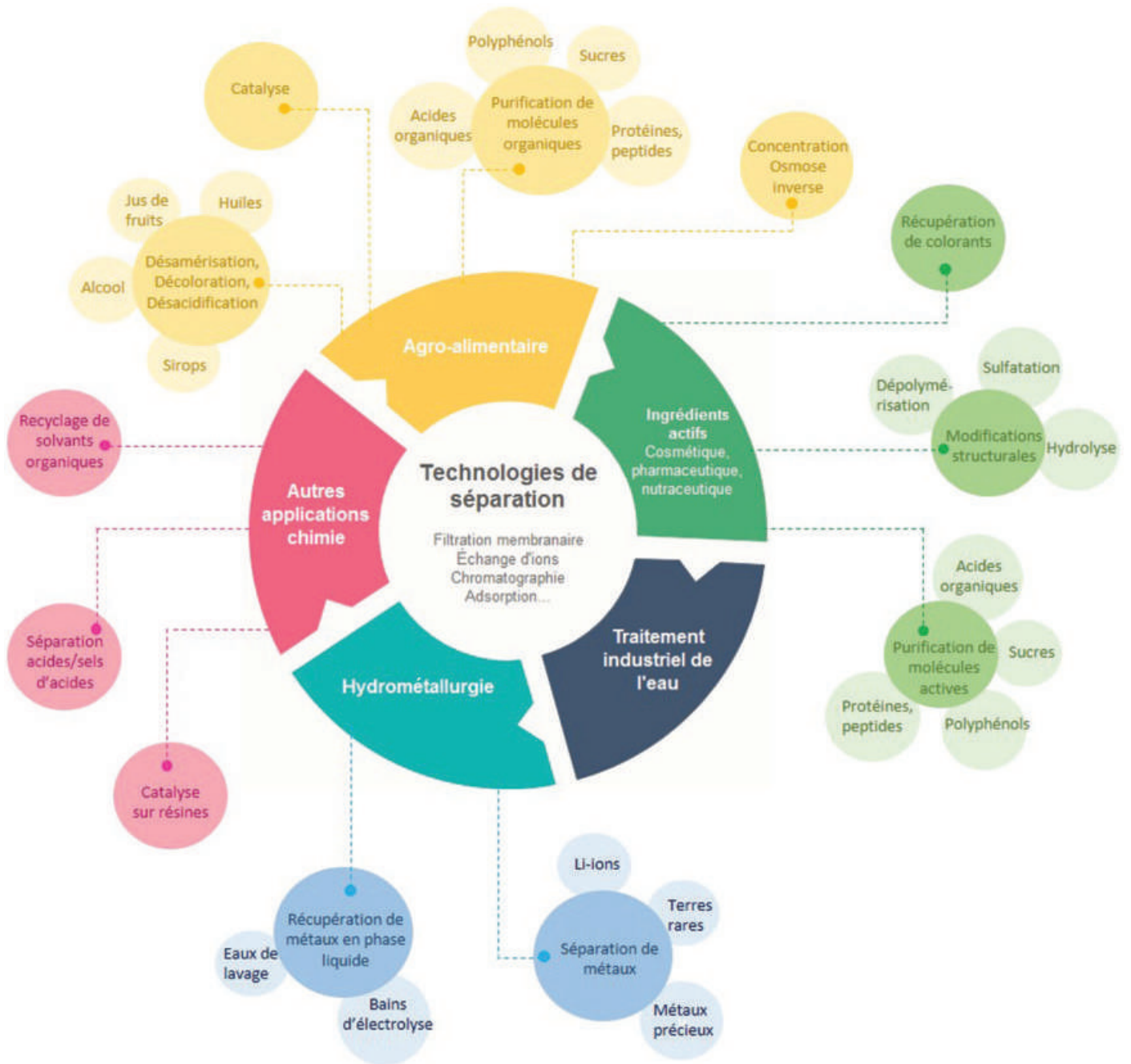


Figure 2 - Exemples d'applications des technologies de séparation développées par Seprosys.

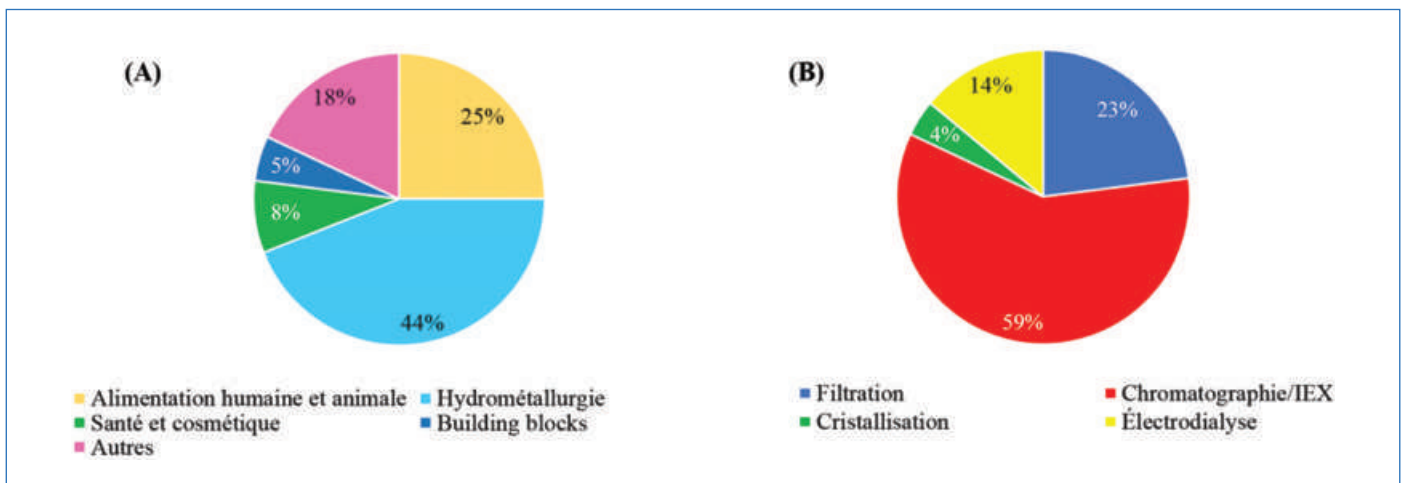


Figure 3 - Projets R & D 2018 : répartition du chiffre d'affaires en fonction des domaines d'applications des produits purifiés (A) et technologies développées lors de ces projets (B).

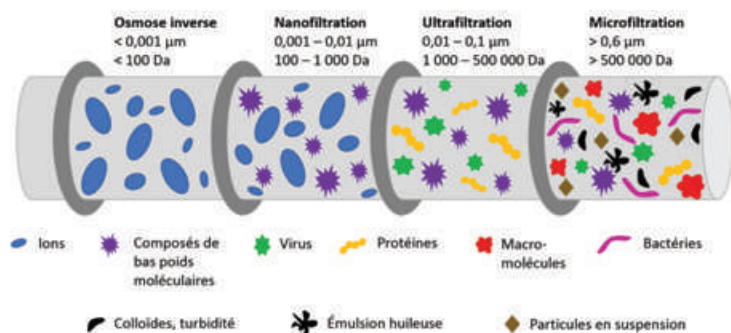


Figure 4 - Spectre d'application des filtrations proposées par Seprosys.

Technologies les plus couramment utilisées

La filtration membranaire est un procédé de séparation physique et peut être réalisée sur membrane céramique ou organique. Elle peut être frontale ou tangentielle. Seprosys propose de la filtration tangentielle, de l'osmose inverse (taille des pores la plus faible) à la microfiltration (taille des pores la plus élevée), en passant par la nanofiltration et l'ultrafiltration (figure 4). Le choix de la membrane est primordial car il détermine le seuil de coupure, mais aussi les paramètres de filtration comme la température, le pH ou la pression (voir tableau).

La chromatographie est un procédé thermodynamique ayant pour objectif la séparation d'éléments d'un mélange grâce à l'entraînement différentiel des éléments sur la colonne. Elle peut être analytique (identification

qualitative/quantitative des constituants d'un mélange) ou préparative (purification de quantités importantes de produits). Seprosys propose la séparation d'éléments en chromatographie liquide-solide, que ce soit de la chromatographie d'adsorption, d'échange d'ions, d'affinité..., et en particulier de la chromatographie en continu en lit mobile simulé, qui est un système de chromatographie à contre-courant réalisé en reliant entre elles plusieurs colonnes de chromatographie en série (figure 5). Dans ce système à contre-courant, la résine ne circule pas ; son mouvement est simulé par une commutation cyclique des vannes d'entrée et de sortie, les pompes et valves d'entrée étant régulièrement décalées d'une colonne vers l'avant (à chaque étape) simulant ainsi un reflux de résine. La distribution des colonnes entrée/sortie est la même quelle que soit l'étape. Après quatre étapes, le système a accompli un cycle. Ce système est beaucoup plus performant qu'une séparation en batch.

Ces technologies peuvent être utilisées pour la purification de molécules/éléments organiques ou minéraux. Des exemples de développement de procédé de purification de chaque catégorie de molécules/éléments sont développés ci-après.

Fractionnement de molécules organiques

Extraction et purification fractionnée de molécules issues de macroalgues marines invasives et valorisation d'un déchet encombrant

L'objectif de cette étude était de proposer à l'aide de techniques séparatives physiques la production d'extraits d'algues pour évaluer les propriétés biologiques des

Tableau - Principales conditions d'utilisation des membranes organique et céramique.

Type de membrane	Organique	Céramique
pH	0 à 14	0 à 14
Température	0 à 95 °C	0 à 120 °C
Pression	Jusqu'à 70 bar	Jusqu'à 6 bar
Seuil de coupure	50 Da à 0,1 µm	5 kDa à 1 µm



Figure 5 - Exemples de pilotes conçus par Seprosys : pilote SSMB (« sequential simulated moving bed ») dix colonnes (A) et pilote de filtration membranaire (B).



Figure 6 - Procédé de fractionnement de macroalgues, de la matière première au produit fini : A) bassins de lagunages utilisés pour la culture de macroalgues vertes (ferme du Douhet, Ile d'Oléron) ; B) *Ulva* sp. ; C) fraction polysaccharidique obtenue à la fin du procédé ; D) cuve d'extraction ; E) déminéralisation de l'extrait d'algues par échange d'ions.

polysaccharides, des protéines et sels minéraux de façon indépendante.

Les macroalgues marines sont utilisées dans différentes applications industrielles – elles représentaient un marché de dix milliards de dollars en 2016 – et majoritairement aujourd'hui pour la consommation humaine et dans l'industrie des hydrocolloïdes. Les trois principaux groupes de macroalgues (*Phaeophyceae*, *Rhodophyta* et *Chlorophyceae*) sont des sources abondantes de composés d'intérêt tels que les protéines, pigments, polysaccharides... dont le marché potentiel est estimé à plusieurs milliards de dollars [1]. Ils ont été étudiés dans des applications pharmaceutiques, cosmétiques ou nutraceutiques. Les polysaccharides de macroalgues brunes et rouges sont aujourd'hui largement utilisés pour leurs propriétés gélifiantes, en particulier les agars et carraghénanes [2]. Au contraire, bien qu'elles aient été consommées pendant des siècles, l'exploitation industrielle des macroalgues vertes est toujours très limitée. Cependant, la découverte des ulvanes, les polysaccharides sulfatés des macroalgues vertes du genre *Ulva*, a attiré l'attention des chercheurs sur ces algues (figure 6A). Différentes études ont pu montrer que ces biomolécules présentaient une variété d'activités biologiques : anti-inflammatoires [3-5], antioxydantes [6-7], antitumorales [8-10], antivirales [4, 11-13] et anticoagulantes [14-17].

Au cours de l'année 2011, l'entreprise a développé une technologie de séparation et de purification fractionnée de biomolécules issues de macroalgues vertes [18]. Ce procédé innovant de « chimie verte » (dans le sens où il ne fait intervenir ni acide ni solvant) permet notamment d'extraire et purifier les ulvanes, avec une pureté élevée (plus de 85 %) [19].

Aujourd'hui, les extractions de biomolécules à partir de macroalgues vertes ont généralement été développées à l'échelle du laboratoire. Par exemple, l'extraction des ulvanes est habituellement réalisée à des températures de 80 à 90 °C par des solutions aqueuses contenant un agent chélatant cationique type oxalate de sodium [20-21], oxalate d'ammonium acide [21] ou basique [22], ou même du DMSO, des acides... Les ulvanes sont ensuite récupérés par précipitation à l'éthanol, acétone ou avec un sel d'ammonium

quaternaire [23-25]. Ces procédés classiques ne sont donc pas toujours transposables à une échelle industrielle et présentent différents inconvénients tels que l'extraction d'une seule catégorie de molécules et/ou l'utilisation de solvants parfois toxiques pour l'homme et/ou l'environnement. Le procédé écoresponsable développé par Seprosys, transposable à l'échelle industrielle, a pour objectif de valoriser l'ensemble des fractions de ces macroalgues vertes en co-extrayant et purifiant ses différentes fractions, en particulier les fractions protéines et polysaccharides sulfatés. Différentes étapes interviennent :

- Après extraction aqueuse à 80 °C (figure 6D) à partir d'algues broyées et récupération des pulpes d'un côté, de l'extrait de l'autre, ce dernier est filtré sur une membrane céramique de 15 kDa ayant la capacité de retenir les molécules de masse moléculaire élevée, majoritairement les polysaccharides et protéines.

- La séparation de ces deux fractions se fait ensuite en jouant sur les propriétés biochimiques de ces molécules, et notamment la précipitation des protéines en milieu acide à chaud.

- Le rétentat de filtration est ainsi passé sur une résine anionique puis cationique, permettant la déminéralisation du produit d'une part, mais aussi son acidification d'autre part, sans ajouter d'acide libre (figure 6E).

- Après chauffage à 80 °C, les protéines flocculent et peuvent être facilement séparées des polysaccharides (figure 6C). Ces derniers se trouvent sous forme acide en sortie de procédé, mais peuvent également être obtenus sous la forme de sels de Na, Zn, Cu, Mn... par simple ajout du contre-ion désiré.

L'activité biologique des ulvanes est largement dépendante de leur composition, taux de sulfates, poids moléculaire... [19, 26-27]. Seprosys a ainsi mis en place une méthode de dépolymérisation des ulvanes extraits, pouvant être appliquée à d'autres types de polysaccharides. Cette méthode est une dépolymérisation chimique sans ajout d'acide libre. Le polysaccharide en solution aqueuse est en effet passé en circuit fermé sur une résine cationique forte sous forme H⁺ (figure 7B) dans une colonne chauffée à 80 °C. La masse moléculaire moyenne des polysaccharides étant suivie en HPLC (figure 7C), il est possible d'arrêter le processus de dépolymérisation à un poids moléculaire moyen donné (figure 7D).

Les activités biologiques des ulvanes extraits par Seprosys ont fait l'objet d'études, en partenariat avec le laboratoire LIENSs de l'Université de La Rochelle, de publications [19, 27] et de brevets [28-29].

Séparation de molécules minérales

Séparation de métaux par chromatographie continue et valorisation des purges des circuits d'« electrowinning » (électroextraction)

La problématique exposée ici concerne le recyclage des métaux et la séparation cuivre-argent a été prise comme modèle. Nous avons ensuite appliqué cette méthode au fractionnement des terres rares et étudions maintenant le recyclage des métaux contenus dans les batteries.

Lors du recyclage de matériaux contenant des métaux, l'un des objectifs visés est de séparer les métaux contenus dans le mélange afin de les récupérer. Les techniques de séparation existantes sont généralement propres aux métaux concernés comme la cyanuration de l'or [30]. Lors du recyclage de l'argent (à partir de pièces de monnaie, argenterie ou bijoux), celui-ci doit être séparé du cuivre qui sert de support.

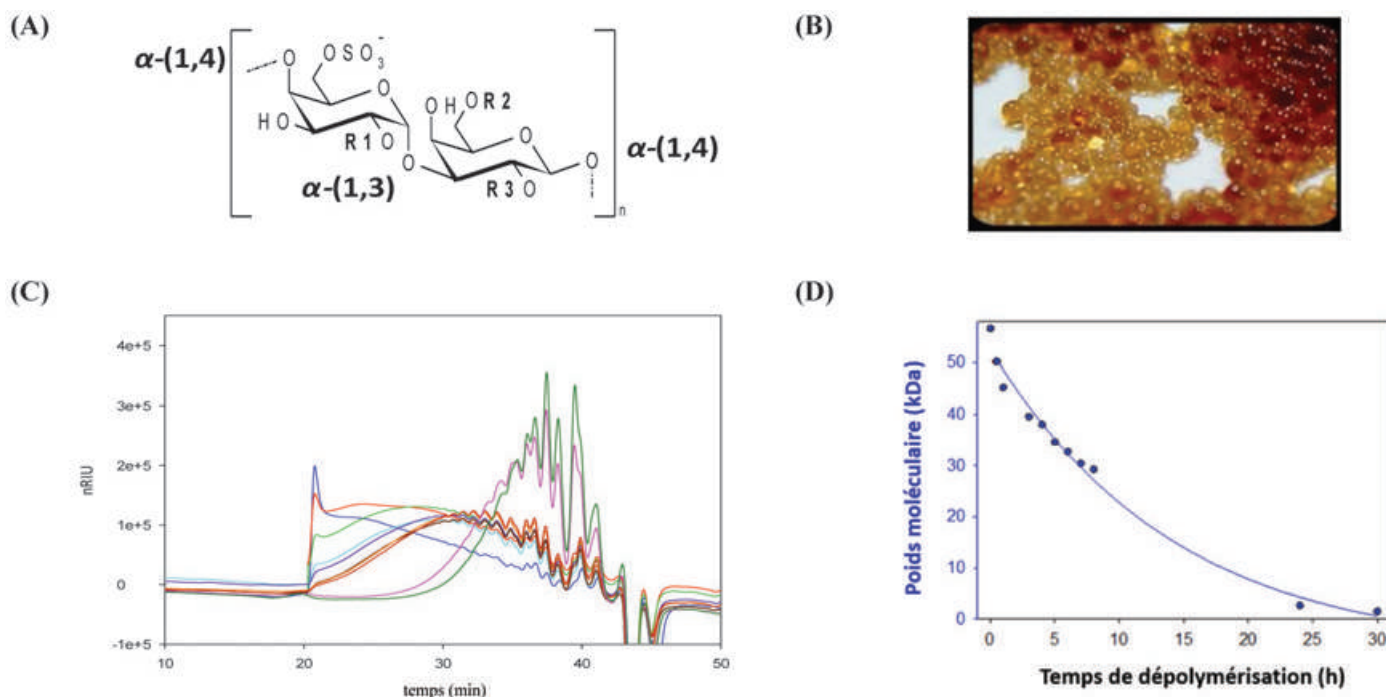


Figure 7 - A) Exemple d'unité saccharidique retrouvée dans les ulvanes; (B) résine d'échange d'ions; C) suivi de la dépolymérisation des ulvanes par HPLC; D) suivi de la diminution de la masse moléculaire des polysaccharides au cours de la dépolymérisation.

Les méthodes de séparation ont largement évolué depuis la méthode de lixiviation du XV^e siècle pour utiliser maintenant des voies électrolytiques moins chères et plus efficaces. La méthode électrochimique repose sur la dissolution à l'acide nitrique et l'électrophorèse de l'élément contenant argent et cuivre. L'argent précipite sur la cathode tandis que le cuivre se concentre dans la partie liquide. Bien que largement utilisé, ce procédé présente certains inconvénients ; la récupération de l'argent pur est limitée par l'augmentation de la concentration en cuivre et le rendement peut être limité à 70-90 % [31]. La chromatographie échangeuse d'ions a déjà été décrite pour la séparation et purification de métaux appartenant au groupe des terres rares. Un procédé breveté décrit par exemple la séparation de terres rares à l'aide d'une membrane échangeuse d'ions polystyrène fortement acide, un métal lourd sous forme ionique ainsi qu'un agent complexant contenant des sels spécifiques choisis parmi les sels d'ammonium, de potassium ou de sodium [32]. Ce procédé permet la séparation de métaux sous la forme de complexes anioniques mais pas sous la forme d'ions cationiques comme l'argent ou le cuivre en solution nitrique. D'autres travaux utilisent des méthodes de chromatographie pour séparer et purifier les terres rares, mais les procédés proposent toujours l'utilisation de solvants organiques liquides et parfois d'un acide minéral, avec un coût d'extraction élevé (généralement extraction par réacteurs en cascade) [33-35].

Le procédé breveté développé par Seprosys est une méthode de chromatographie d'affinité permettant de séparer au moins deux métaux (dont au moins un est un métal cationique) et de récupérer des métaux de haute pureté de manière simple, économique et rapide [36]. Il consiste à dissoudre les métaux dans une solution acide, puis à séparer ces métaux par chromatographie d'échange d'ions en utilisant ledit acide comme éluant et une résine synthétique échangeuse de cations comme phase stationnaire. La solution d'acide permettant de déplacer les ions les plus retenus n'a pas besoin d'être rincée avant de réaliser un nouveau

cycle de saturation. Ce procédé, qui permet de séparer tous types de métaux à condition que l'un de ces métaux au moins soit un métal cationique, – argent, cuivre, fer, nickel, plomb, zinc ou lanthanides – vise spécialement les séparations argent/plomb, lanthane/yttrium ou argent/cuivre. Lorsqu'il est utilisé en continu, il permet l'obtention de métaux d'une pureté supérieure à 99 % [36].

Pour la maîtrise de la séparation cuivre/argent, une résine cationique forte est utilisée, jouant sur la différence d'affinité des espèces pour la résine. Le procédé imaginé repose sur un lit mobile simulé permettant à partir d'une solution contenant une concentration en ions cuivre de 40 g/L et en ions argent de 60 g/L d'atteindre des puretés de 99,2 % en argent et 99,2 % en cuivre (figure 8). Le système de séparation continu permet d'accroître la productivité de l'installation en augmentant la quantité de métal purifié par volume de résine, de réduire la consommation d'éluant et d'améliorer la pureté des fractions récupérées par compétition d'adsorption.

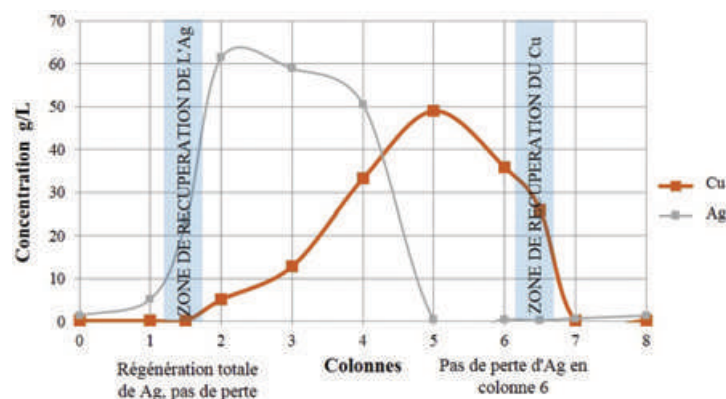


Figure 8 - Séparation du cuivre et de l'argent par SSMB à huit colonnes à partir d'une solution à 60 g/L de Ag et 40 g/L de Cu, HNO₃ 4N.

Demain, production d'ingrédients à façon

Au-delà des procédés, la relation étroite avec les équipementiers permet de proposer des innovations produits et d'améliorer continuellement les technologies. Elles s'adaptent à tous types de flux, les principes de fractionnement pouvant être appliqués aux mélasses de betterave, de soja, mais aussi au recyclage des métaux des batteries Li-ion.

Cette offre est un service unique sur le marché ; elle permet aux clients d'accéder à des technologies de fractionnement innovantes et leur apporte une connaissance et une compétence supplémentaires immédiatement transposables industriellement, conduisant à de meilleurs choix de technologie et de fournisseurs.

Demain, dans la poursuite des travaux sur le fractionnement des macroalgues, l'entreprise va développer des solutions techniques optimisées pour la production d'ingrédients cosmétiques naturels issus de matières renouvelables et traçables, avec pour objectif de proposer des prestations de production d'ingrédients à façon.

Seprosys démarre aussi un programme de recherche sur la production de solvant biosourcé issu de matière renouvelable, qui combinera ses techniques de fractionnement et la catalyse hétérogène.

- [1] Pomponi S.A., The bioprocess-technological potential of the sea, *J. Biotechnol.*, **1999**, 70, p. 5.
- [2] McHugh D., A guide to the seaweed industry, *FAO Fisheries Technical Paper 441*, **2003**.
- [3] Granert C., Raud J., Xie X., Lindquist L., Lindbom L., Inhibition of leukocyte rolling with polysaccharide fucoidin prevents pleocytosis in experimental meningitis in the rabbit, *J. Clin. Invest.*, **1994**, 93, p. 929.
- [4] Jiao G., Yu G., Zhang J., Ewart H.S., Chemical structures and bioactivities of sulfated polysaccharides from marine algae, *Mar. Drugs*, **2011**, 9, p. 196.
- [5] Mohamed S., Hashim S.N., Rahman H.A., Seaweeds: a sustainable functional food for complementary and alternative therapy, *Trends Food Sci. Technol.*, **2012**, 23, p. 83.
- [6] Rupérez P., Ahrazem O., Leal J.A., Potential antioxidant capacity of sulfated polysaccharides from the edible marine brown seaweed *Fucus vesiculosus*, *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50, p. 840.
- [7] Rocha de Souza M.C., Marques C.T., Guerra Dore C.M., Ferreira da Silva F.R., Oliveira Rocha H.A., Leite E.L., Antioxidant activities of sulfated polysaccharides from brown and red seaweeds, *J. Appl. Phycol.*, **2007**, 19, p. 153.
- [8] Noda H., Amano H., Arashima K., Nisizawa K., Antitumor activity of marine algae, *Hydrobiologia*, **1990**, 204, p. 577.
- [9] Bourgougnon N., Roussakis C., Kornprobst J.-M., Lahaye M., Effects in vitro of sulfated polysaccharide from *Schizymenia dubyi* (Rhodophyta, Gigartinales) on a non-small-cell bronchopulmonary carcinoma line (NSCLC-N6), *Cancer Lett.*, **1994**, 85, p. 87.
- [10] Zorofchian Moghadamtousi S., Karimian H., Khanabdali R., Razavi M., Firoozinia M., Zandi K., Abdul Kadir H., Anticancer and antitumor potential of fucoidan and fucoxanthin, two main metabolites isolated from brown algae, *Sci. World J.*, **2014**, 2014, p. 1.
- [11] Damonte E.B., Matulewicz M.C., Cerezo A.S., Sulfated seaweed polysaccharides as antiviral agents, *Curr. Med. Chem.*, **2004**, 11, p. 2399.
- [12] Pujol C.A., Ray S., Ray B., Damonte E.B., Antiviral activity against dengue virus of diverse classes of algal sulfated polysaccharides, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2012**, 51, p. 412.
- [13] Witvrouw M., De Clercq E., Sulfated polysaccharides extracted from sea algae as potential antiviral drugs, *Gen. Pharmacol.*, **1997**, 29, p. 497.
- [14] Jin W., Zhang Q., Wang J., Zhang W., A comparative study of the anticoagulant activities of eleven fucoidans, *Carbohydr. Polym.*, **2013**, 91, p. 1.
- [15] Pereira M.S., Mulloy B., Mourão P.A.S., Structure and anticoagulant activity of sulfated fucans: comparison between the regular, repetitive, and linear fucans from echinoderms with the more heterogeneous and branched polymers from brown algae, *J. Biol. Chem.*, **1999**, 274, p. 7656.

- [16] Carlucci M.J., Pujol C.A., Gancia M., Nosedá M.D., Matulewicz M.C., Damonte E.B., Cerezo A.S., Antiherpetic and anticoagulant properties of carrageenans from the red seaweed *Gigartina skottsbergii* and their cyclized derivatives: correlation between structure and biological activity, *Int. J. Biol. Macromol.*, **1997**, 20, p. 97.
- [17] Chevot L., Mulloy B., Ratskol J., Foucault A., Collic-Jouault S., A disaccharide repeat unit is the major structure in fucoidans from two species of brown algae, *Carbohydr. Res.*, **2001**, 330, p. 529.
- [18] Baudouin S., Dufour D., Yao J., Procédé de fractionnement d'algues et utilisation des molécules obtenues, FR2998894A1, **2014**.
- [19] Adrien A., Bonnet A., Dufour D., Baudouin S., Maugard T., Bridiau N., Pilot production of ulvans from *Ulva* sp. and their effects on hyaluronan and collagen production in cultured dermal fibroblasts, *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 157, p. 1306.
- [20] Lahaye M., Robic A., Structure and functional properties of ulvan, a polysaccharide from green seaweeds, *Biomacromolecules*, **2007**, 8, p. 1765.
- [21] Robic A., Sassi J.-F., Dion P., Lerat Y., Lahaye M., Seasonal variability of physicochemical and rheological properties of ulvan in two *Ulva* species (*Chlorophyta*) from the Brittany coast: ulvan variability, *J. Phycol.*, **2009**, 45, p. 962.
- [22] Ray B., Lahaye M., Cell-wall polysaccharides from the marine green alga *Ulva "rigida"* (*Ulva*, *Chlorophyta*): chemical structure of ulvan, *Carbohydr. Res.*, **1995**, 274, p. 313.
- [23] Mao W., Zang X., Li Y., Zhang H., Sulfated polysaccharides from marine green algae *Ulva conglobata* and their anticoagulant activity, *J. Appl. Phycol.*, **2006**, 18, p. 9.
- [24] Wang X., Zhang Z., Yao Z., Zhao M., Qi H., Sulfation, anticoagulant and antioxidant activities of polysaccharide from green algae *Enteromorpha linza*, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2013**, 58, p. 225.
- [25] Guerra-Rivas G., Gómez-Gutiérrez C.M., Alarcón-Arteaga G., Soria-Mercado I.E., Ayala-Sánchez N.E., Screening for anticoagulant activity in marine algae from the Northwest Mexican Pacific coast, *J. Appl. Phycol.*, **2011**, 23, p. 495.
- [26] Gancia M., Quintana I., Vizcargüenaga M.I., Kasulin L., de Dios A., Estevez J.M., Cerezo A.S., Polysaccharides from the green seaweeds *Codium fragile* and *C. vermilara* with controversial effects on hemostasis, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2007**, 41, p. 641.
- [27] Adrien A., Bonnet A., Dufour D., Baudouin S., Maugard T., Bridiau N., Anticoagulant activity of sulfated ulvan isolated from the green macroalga *Ulva rigida*, *Mar. Drugs*, **2019**, 17, p. 291.
- [28] Baudouin S., Dufour D., Maugard T., Bridiau N., Adrien A., Ulvanes sulfates et utilisation dans la régulation des troubles de la coagulation, FR3047179A1, **2017**.
- [29] Baudouin S., Dufour D., Adrien A., Maugard T., Bridiau N., Utilisation d'un extrait d'ulve comme agent cosmétique anti-âge, FR3057770A1, **2018**.
- [30] Moisan M., Blanchard F., Utilisation de la cyanuration dans l'industrie aurifère en Guyane : impacts potentiels sur l'environnement et recommandations, *Rapport final BRGM/RP-61968-FR*, **2013**.
- [31] Olivier M., Dépôt électrolytique des métaux (n.d.), Université de Mons.
- [32] Mori T., Ishikura T., Separation of rare earth element, JPH03291332 (A), **1991**.
- [33] 林素贤, 袁甫, Separation of high purity dysprosium oxide and holmium oxide by extraction chromatography with p507 extraction elution resin, CN85101611A, **1986**.
- [34] Kitazume E., Ito Y., Separation of rare earth elements with high-speed countercurrent chromatography, US5215664A, **1993**.
- [35] Pechiney SA, Improved process for the separation of rare earth metal compounds, GB977595A, **1964**.
- [36] Baudouin S., Dufour D., Yao J., Separating e.g. lead and silver, from coins, comprises dissolving metals in acid solution, and separating metals by ion exchange chromatography that is carried out against ion with acid as eluent and synthetic resin as stationary phase, FR3000967A1, **2014**.

Stanislas BAUDOIN*,

Président de Seprosys, La Rochelle.

Amandine ADRIEN

PhD, ingénieure de recherche.

* stanislas.baudouin@seprosys.com

« 118 élèves pour 118 éléments »

Bien qu'intitulé « 118 élèves pour 118 éléments », le projet collaboratif mené par quatre professeurs du lycée Général Leclerc de Saverne (Bas-Rhin) a en réalité fédéré 185 élèves autour du 150^e anniversaire de la découverte du système périodique par Dmitri Ivanovitch Mendeleïev. L'objectif était simple : rénover entièrement le couloir de physique-chimie de l'établissement en y créant à la fois un espace d'accueil dédié au scientifique russe et un tableau périodique interactif de 25 mètres de long.

En conciliant la rigueur scientifique avec une certaine exigence artistique, il s'agissait d'inscrire le célèbre tableau dans l'architecture du couloir sans dénaturer la classification.

Présentation du projet aux élèves et lancement des travaux

Le 6 décembre 2018, 124 élèves volontaires étaient réunis pour la présentation du projet : la création du tableau périodique des éléments chimiques⁽¹⁾.

Certains ont choisi de travailler seuls, d'autres ont opté pour le travail en binôme. Les élèves se sont vus attribuer un élément parmi les 118 figurant dans le tableau par tirage au sort informatique. Des feuilles de papier Canson au format A4 comportant chacune le symbole d'un élément et son numéro atomique leur ont alors été confiées avec la mission de trouver une illustration pour chaque élément (figure 1).

Dessiner, peindre, coller, infographier, scanner, photocopier... à eux de choisir une ou plusieurs de ces techniques. Ils ont été invités à rendre leur production le 8 février 2019 afin de reconstituer l'intégralité du tableau de Mendeleïev dans le couloir de physique-chimie.



Figure 1 - Les élèves prêts à relever le défi.

Création numérique et mise en forme du tableau périodique

Conjointement, les deux groupes d'enseignement d'exploration informatique et création numérique (ICN) de seconde de l'établissement ont travaillé sur la création d'un site Internet afin de rendre le tableau interactif : un code QR a été apposé sur chaque case plastifiée une fois le travail d'illustration réalisé. Au final, en flashant un code, une page web avec plusieurs informations sur l'élément visé apparaît sur votre smartphone (figure 2).

L'aspect visuel final du tableau lui-même ainsi que la transformation du lieu de son implantation ont été imaginés par les groupes d'arts plastiques du lycée.

L'élément Hydrogène

Code QR

Hydrogène 1

- o combustible pour fusée
- o pile à combustible
- v agent de blanchiment, huile
- v ammoniac, eau

Auteur du dessin : Solène Issele.

Note de l'auteur : Nous sommes tous dans le coniveau, mais certains d'entre nous regardent les étoiles (Oscar Wilde).

Propriétés de l'élément

Numéro atomique : 1
 Nombre de nucléons de l'isotope le plus courant : 1
 Masse molaire atomique : 1,01 g.mol⁻¹
 Rayon atomique covalent : 38 pm
 Électronégativité (échelle de Pauling) : 2,2
 Découverte : en 1766 par Henry Cavendish

Figure 2 - Exemple de la page du site Internet dévoilée grâce au code QR.



Figure 3 - L'œuvre en place dans le couloir de physique-chimie.

Dans le cours de niveau terminale, l'élaboration du tableau périodique a notamment permis le questionnement de la présentation d'une œuvre. Il s'agissait ici d'inscrire le tableau de Mendeleïev dans l'espace d'un couloir sans dénaturer le classement des éléments chimiques (respect des colonnes, des périodes, des blocs) ; un travail *in situ* : le tableau nourrit le lieu, le lieu impose la forme au tableau.

L'élément 113, pressenti au départ pour s'appeler japonium, ainsi que la nature panoramique du tableau et du couloir ont été les éléments déclencheurs de la réflexion sur l'aspect visuel final. La référence artistique était toute trouvée : *La Grande Vague de Kanagawa*, une estampe de format 20 x 38 cm réalisée par l'artiste japonais Hokusai spécialiste de l'ukiyo-e, un mouvement artistique reposant sur l'idée « d'impermanence du monde ».

Le tableau devait donc prendre la forme d'une vague avec son amorce à gauche (hauteur correspondant à sept périodes) et se décliner par blocs et familles de la gauche vers la droite sur toute la longueur du couloir... dans l'attente d'éventuels autres éléments (idée d'impermanence) (figure 3).

Au final, les élèves ont fait référence à des champs disciplinaires très différents (scientifique, culturel, cinématographique, artistique...), comme par exemple (figure 4) :

- pour le sodium (Na) : des cristaux de sel et le doublet jaune des raies D ;
- pour le chlore (Cl) : une piscine ;
- pour le fer (Fe) : *Le Trône de fer* (titre de la série de romans de George R.R. Martin) ;
- pour le livermorium (Lv) : « Rien... en attendant », écrit en blanc sur fond noir en référence à Ben Vautier, plasticien français du mouvement Fluxus (École de Nice).



Figure 4 - Exemples de différents types d'inspiration.



Figure 5 - Inauguration de l'« Espace Mendeleïev » en présence de Jean-Marie Lehn.

Inauguration et visite de l'Espace Mendeleïev

Le 4 avril 2019, le nouveau couloir de physique-chimie rebaptisé « Espace Mendeleïev » était inauguré en présence de Jean-Marie Lehn. Après avoir coupé le ruban devant le buste à l'effigie de Mendeleïev réalisé par les élèves plasticiens, le lauréat du prix Nobel de chimie 1987 était invité à suivre la première visite guidée de l'Espace, rythmée par les exposés oraux de onze élèves de seconde sur quelques éléments et événements⁽²⁾ (figure 5).

Entre art et science, la création

L'intégralité de ce projet – le travail, le cheminement, le résultat – peut se résumer en une expression : « Entre Art et Science, la Création », titre d'une exposition à l'Institut de France, inaugurée en présence de Pierre-Gilles de Gennes, prix Nobel de physique 1991. Le scientifique, décédé en 2007, dessinait et disait : « *Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser, de proposer des idées neuves et ensuite de les vérifier.* »

Ce projet dans lequel se sont impliqués quatre professeurs – Joël Gies (informatique et création numérique), Éric Kern (arts plastiques), Stève Lazev et Christophe Rieber (physique-chimie) – a été mené dans le cadre de « 2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université » et a pris part au concours Mendeleïev 2019 organisé par l'Union des professeurs de physique et de chimie*.

* <https://national.udppc.asso.fr/index.php/81-documents-thematiques/829-bilan-et-resultats-du-concours-mendeleiev>

(1) Diaporama créé pour la séance de présentation : <https://drive.google.com/file/d/16XxmQNYVxYVioYsGRC025Y0JRJaMIaVb/view>

(2) Sujets des exposés : Le génie de Mendeleïev ; L'isolement de l'arsenic et de l'antimoine il y a 1 200 ans ; La découverte du phosphore il y a 350 ans ; Marie Curie dans la Grande Guerre ; La découverte du francium par Marguerite Perey ; L'élément 43 : « découverte » et utilisation ; Les terres rares dans les téléphones portables ; Les éléments super lourds.

Stève LAZEV,
Professeur de physique-chimie, Lycée Général Leclerc, Saverne.

* steve.lazev@ac-strasbourg.fr

45
Sc
21

Culture
iencesChimie



ENS



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE, DE
L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE



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

Site de ressources en **Chimie** pour les enseignants

Thèmes en lien avec les
**PROGRAMMES
D'ENSEIGNEMENT**

Contenu validé par des
CHERCHEURS

Articles, Vidéos, Diaporamas

AGENDA, ACTUALITÉS

événements, conférences, parutions
scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Toshiko Yuasa (1909-1980), une Japonaise chercheuse en France

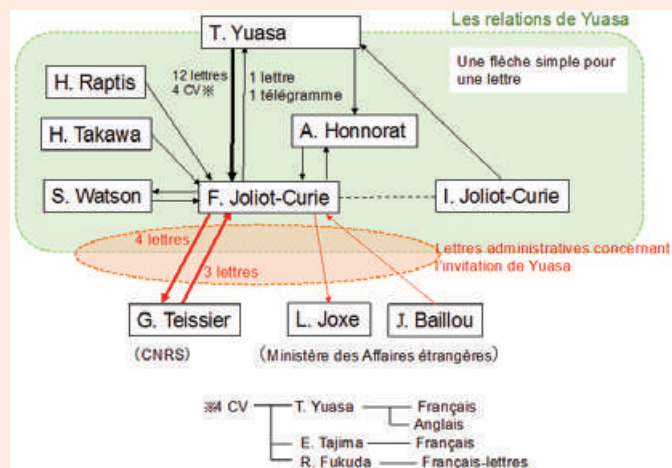
Correspondance avec Frédéric Joliot-Curie (1900-1958)



Toshiko Yuasa sur le toit du Collège de France (1941).

Encadré 1

Les correspondants de Toshiko Yuasa et Frédéric Joliot-Curie (1946-1949)



La correspondance comprend trente-cinq documents sur la période 1946-1949, soit trente lettres, un télégramme et quatre curricula vitae. **Sarah Watson** est directrice du Foyer international des étudiantes à Paris où Toshiko Yuasa habitait pendant son premier séjour en France. **Hiroshi Takawa** est ancien consul du Japon à Marseille et à Paris. **André Honorat** est fondateur de la Cité universitaire à Paris. **Madame H. Raptis** reste inconnue, mais est une des relations de Yuasa. **Georges Teissier** est directeur du CNRS. **Louis Joxe** est directeur général aux recherches culturelles au ministère des Affaires étrangères, et **Jean Baillou** est son collègue. Joliot négociait l'invitation de Yuasa avec ces trois derniers.

boursières japonaises pour étudier en France, mais Yuasa a passé le concours des bourses de la France. À l'époque, le gouvernement japonais avait tendance à ne décerner de bourses que sur des sujets dits « féminins » pour les femmes étudiant à l'étranger : gynécologie, diététique, pédagogie, musique, etc. [4].

C'est munie de cette bourse française qu'elle est devenue chercheuse au laboratoire de physique et chimie nucléaire du Collège de France sous la direction de Frédéric Joliot, au début de la Seconde Guerre mondiale, en 1940. Sous l'autorité de ce disciple de Marie Curie, que Yuasa admirait énormément, elle a préparé une thèse de doctorat ès sciences physiques qu'elle soutint à la Sorbonne en 1943 [5] (voir encadré 2). Grâce à l'appui d'André Honorat, directeur de l'Association franco-japonaise, elle obtint une subvention pour la publication de sa thèse [6] ; c'est donc assurée de ce dernier soutien qu'elle lui écrivit après la guerre.

Cependant, devant l'évolution du conflit en Europe, l'Ambassade japonaise à Paris donna l'ordre à tous les Japonais de quitter Paris pour Berlin en août 1944. Joliot ayant rejoint la

Cet article est basé sur la correspondance entre Toshiko Yuasa et Frédéric Joliot-Curie constituant une partie du fonds confié par ses enfants à la Bibliothèque nationale de France en 2007 et déposé aux archives du Musée Curie [1]. Ces documents concernent le projet de Yuasa de venir travailler en France après la Libération et témoignent non seulement des efforts intenses de la première disciple japonaise de Frédéric Joliot, qui voulait reprendre ses recherches interrompues à cause de la guerre et de l'aide active de son maître pour la rappeler en France, mais aussi des stratégies scientifiques du Japon, de la France et même des États-Unis dans cette époque d'après-guerre.

Toshiko Yuasa, la première physicienne japonaise ayant fait des études en France

La correspondance étudiée comprend trente-cinq documents couvrant la période 1946-1949, soit trente lettres, un télégramme et quatre curricula vitae (voir encadré 1).

Toshiko Yuasa a été la première femme admise à étudier la physique à l'université, puis la première physicienne à exercer au Japon [2]. Sa carrière scientifique s'est ensuite déroulée au CNRS en France où elle vécut jusqu'à son décès en 1980. C'est probablement le premier cas d'un scientifique japonais effectuant sa carrière en France.

Vers 1938, alors qu'elle est maître de conférences à l'École normale supérieure pour femmes de Tokyo, Yuasa a pris connaissance des mémoires des Joliot-Curie sur la radioactivité artificielle ; dès lors, elle n'a qu'un désir : aller étudier en France [3]. Le gouvernement japonais avait déjà doté des

Encadré 2

Toshiko Yuasa chez les Joliot-Curie à Sceaux en 1941



© Université d'Ochanomizu.

Cette photo a été prise par Frédéric Joliot à l'occasion de la première visite de Toshiko Yuasa chez les Joliot-Curie en 1941. Yuasa portait un kimono et Irène un vêtement de sport (tennis probablement). Pour les Joliot-Curie, le kimono de Yuasa devait paraître très exotique, d'où cette volonté de Frédéric de prendre une photo. Mais aux yeux des Japonais cependant, la combinaison des vêtements des deux femmes forme un ensemble des plus bizarres car ce kimono est un kimono de cérémonie très prestigieux. Yuasa a gardé ce kimono jusqu'à la fin de sa vie, et je l'ai vu aux Archives de Yuasa à l'Université d'Ochanomizu en 2009. Au dos du kimono sont représentées les armoiries de la famille de Yuasa ; c'est un « Mitsumon tuki Tomesode » (Tomesode avec trois armoiries ou blasons) en japonais ; un kimono si prestigieux qu'il ne peut être porté que pour une occasion exceptionnelle, jamais pour une invitation intime à la maison. Si on le compare à une tenue occidentale, cela équivaldrait à une robe de grande cérémonie. Nous avons donc ici une femme en vêtement de sport et une femme en vêtement de cérémonie. Quelle est la cause de ce contraste ? La raison principale est culturelle : la relation autoritaire et déférente entre le professeur et l'étudiant de l'époque au Japon. En 1941, Yuasa ne connaissait pas exactement la manière de vivre des Joliot-Curie, savants politiquement à gauche, qui n'aimaient pas les représentations mondaines. Yuasa n'aurait jamais pu imaginer que le but de l'invitation selon eux était la détente. La seconde raison tenait à l'immense respect que Yuasa leur vouait. Non seulement, ils étaient de grands scientifiques, mais ils avaient également fait preuve de générosité envers Yuasa, femme et Japonaise dont le pays s'était allié à l'Allemagne. La mère de Yuasa lui avait préparé plusieurs kimonos ; Yuasa avait donc plusieurs choix possibles, par exemple un kimono pour aller au théâtre ou dans un grand magasin, étant beaux sans être trop cérémoniaux. Elle a cependant choisi ce « Tomesode », marque de son respect à ce deuxième « couple Curie » qu'elle considérait comme son modèle.

clandestinité, Yuasa dut quitter la France sans pouvoir lui faire ses adieux. À Berlin, le professeur Gerthsen de l'Université Humboldt l'accepta dans son laboratoire en 1944-1945. En particulier, elle y fabriqua son propre spectromètre à double focalisation. En mai 1945, les Soviétiques, occupant Berlin, envoyèrent tous les Japonais à Moscou, avec ordre de les renvoyer au Japon *via* la Mandchourie. Le 30 juin 1945, elle était de retour dans un Tokyo gravement détruit par les bombardements, son spectromètre dans son sac. Sa mère décédait un mois après [7].

Yuasa après la fin de la guerre (1945-1949)

Suite aux bombardements d'Hiroshima et Nagasaki, la guerre s'arrêta au Japon le 15 août 1945. La situation du pays après la guerre et sous l'occupation américaine était particulièrement difficile. À ce titre, la carrière de Yuasa peut être considérée comme privilégiée dans le Japon d'après-guerre.

En octobre 1945, elle fut nommée professeure à l'École normale supérieure pour femmes de Tokyo. Dans le même temps, de 1945 à 1949, elle fut admise comme chercheuse à l'Institut de recherche physique et chimique (RIKEN), institut le plus avancé du Japon. Parallèlement, en 1948-1949, elle obtint un poste de lectrice à l'Université de Kyoto, où enseignait Hideki Yukawa, premier Japonais lauréat du prix Nobel de physique en 1949.

La réputation de Yuasa croissait comme scientifique connaissant parfaitement les recherches en radioactivité en Europe. Son bureau à l'École normale était devenu une sorte de salon académique pour les jeunes, non seulement scientifiques, mais aussi artistes, voulant que le Japon devienne une nation démocratique et scientifique. Yuasa était ainsi devenue une célébrité académique d'après-guerre qui avait publié plusieurs livres sur des sujets variés.

Malgré cette réputation et sa position privilégiée, elle est revenue en France en 1949, devenant ainsi la première scientifique à quitter le Japon après la guerre. Nous pouvons alors nous poser les questions suivantes : pour quelle raison a-t-elle décidé de rejoindre la France ? En 1949, avait-elle décidé de vivre en France jusqu'à la fin de sa vie, et si non, pourquoi aurait-elle changé d'idée ?

Une hypothèse a été présentée par Kenji Ito, un historien des sciences modernes au Japon, dans un article concernant la première question [8]. D'une part, selon lui, les recherches scientifiques japonaises s'apparentaient davantage au style allemand ou anglais qu'au style français auquel Yuasa s'était formée. D'autre part, Yuasa, disciple de Joliot, restait toujours dans l'esprit des Curie et de celui de l'École normale pour femmes, pour qui la science devait rester « pure ». Or depuis l'ouverture du Japon à la fin du XIX^e siècle, les sciences n'y étaient pas, en général, strictement distinctes de la technologie [9]. Après la guerre, Yoshio Nishina, directeur du RIKEN depuis 1946, avait entrepris des recherches orientées vers les applications. En effet, après la destruction du cyclotron du RIKEN par les autorités américaines et l'interdiction d'effectuer des recherches liées à la radioactivité, Nishina fit tout pour sauver l'Institut et ses employés en réorientant les recherches dans une autre direction [10]. La position ou l'idéalisme de Yuasa restait donc totalement minoritaire dans son pays. Les orientations de la recherche scientifique japonaise la frustraient. Cependant, étaient-ce les raisons les plus importantes pour elle ? N'y en avait-il pas d'autres ? Ito n'aurait-il

consulté que les documents sélectionnés par Yuasa elle-même et par ses proches ?

Pourquoi Ito n'a-t-il pas consulté les sources originales comme les manuscrits de Yuasa ? Parce que les journaux et la plupart des lettres originales de Yuasa au Japon restent encore inaccessibles aujourd'hui. Nous n'avons accès qu'à quelques documents choisis et publiés par son héritier ou par Yuasa elle-même ; donc Ito n'a pu consulter que ces documents à l'accès limité. Par conséquent, la correspondance, toujours inédite, que l'on examine ici se révèle-t-elle importante pour comprendre cette situation.

Une physicienne et biographe de Yuasa, Miwae Yamazaki, qui a connu Yuasa après la guerre, écrit dans la biographie qu'elle lui a consacrée que Yuasa a totalement caché sa propre angoisse de ne pouvoir faire de la recherche, ne livrant ses sentiments qu'à son journal intime, et que personne ne pouvait donc l'avoir imaginé [11]. Yamazaki elle-même était une personne qui ne connaissait que le côté positif de Yuasa lorsqu'elles se côtoyaient, et elle n'a trouvé cette « souffrance cachée » que dans ce journal intime lors du tri de ses affaires après son décès et avec la permission de son héritier.

L'apport de la correspondance

La vérité est que Yuasa n'a pas révélé ses soucis uniquement dans son journal. Elle écrivait ses angoisses à Frédéric Joliot et à ses intimes en France et essayait de résoudre les difficultés qu'elle rencontrait au Japon. La correspondance que nous examinons ici fournit la preuve de sa lutte pour recommencer ses recherches en France.

De Tokyo, gravement détruit, Yuasa écrivait à Joliot : « *Au Japon, la vie quotidienne est terrible; l'inflation est très grande – un costume tailleur de femme coûtera au minimum 10 milles francs, les repas très modestes (sans pain, sans riz) 1000 frs etc. Mais nous voudrions bien continuer les recherches de la physique nucléaire qui n'est pas encore tout à fait permise – il faut une permission de l'autorité américaine* » [12]. Et à André Honnorat, alors président de la Cité universitaire de Paris : « *Ma mère était morte par maladie. Les quatre maisons que je possédais avaient toutes été détruites par des bombes. Je me suis ainsi trouvé, seule, sans abri, ni aucun moyen de poursuivre mon travail scientifique* » [13].

De plus, la situation des recherches sur l'énergie nucléaire était plus sévère que celle des autres domaines. Yuasa raconte à Joliot une tragédie au RIKEN : « *Je n'ai plus rien d'espérer (sic) sauf les études, mais les études mêmes, elles ne marchent pas du tout à cause du manque des matériaux et surtout à cause de la perte du cyclotron chez M. Nisina avec lequel je travaille actuellement. Je prépare maintenant une espèce de spectroscope de masse des électrons pour vérifier directement s'il y a vraiment des électrons lourds* » [14].

Sans un cyclotron, Yuasa, qui voulait faire des recherches expérimentales, ne pouvait rien faire. Son spectromètre rapporté secrètement en vain au risque de sa vie dans le transsibérien était abandonné [15].

Une autre question la préoccupait : la réforme du gouvernement japonais sur l'éducation prônait l'égalité entre les hommes et les femmes dans la nouvelle constitution. C'était aussi sur ordre de l'autorité américaine. En réalité cependant, le gouvernement ne comprenait pas la signification exacte de l'égalité des sexes. Les professeurs de l'École normale supérieure pour femmes devaient donc faire des efforts extraordinaires pour que l'École soit au même niveau que

l'Université de Tokyo, essentiellement masculine [16]. Yuasa voulait sincèrement une réforme démocratique de l'éducation ; elle participait vivement aux discussions dans le cadre du comité de son école, mais elle voulait aussi faire ses recherches, dans le même temps. Dans ces circonstances, comment pouvait-elle concilier ses recherches avec son enseignement et sa lutte pour l'égalité des sexes au sein de son université ? Elle écrivait à Joliot : « *Je pense toujours aux jours où je pouvais travailler dans votre laboratoire si joyeusement, et je me demande sincèrement si c'est impossible de réaliser de nouveau mon désir (sic) d'aller travailler chez vous. Ici, j'enseigne 17 heures par semaine pour améliorer la situation des femmes, pour réorganiser la société, etc. etc. Je n'ai pas de temps pour aller au laboratoire. [...] Sans travailler la physique, je ne peux pas trouver la raison de vivre* » [17].

Puis elle lui demanda une invitation : « *Si c'est possible, je voudrais bien retourner chez vous pour travailler encore quelques ans, et je voudrais bien aider le Japon pour sa restauration. Si vous m'aidez pour retourner en France, je serais vraiment tout à fait reconnaissante* » [18].

En considérant ces lettres, nous pouvons supposer que son projet était initialement de passer quelques années en France avant de retourner travailler au Japon afin d'améliorer la situation des femmes et de contribuer à réorganiser la société japonaise.

En 1949, lorsqu'elle s'est embarquée sur un navire pour la France, Yuasa ne prévoyait pas d'y vivre jusqu'à la fin de sa vie. En effet, elle n'avait pas donné sa démission et était partie pour la France en gardant sa place à l'École normale. Joliot n'avait pas non plus imaginé que Yuasa resterait. En 1947, il répondait ainsi à sa fidèle disciple : « *Je serais très heureux de vous revoir à nouveau travailler avec nous [...] pour cela, je vais faire une demande au Centre National de la Recherche Scientifique pour tenter d'obtenir une bourse de recherche pour 1948/1949* » [19].

Donc Yuasa a changé d'avis, mais quand ? Quel obstacle, important pour elle, s'est opposé à son retour au Japon ?

Deux obstacles majeurs pour Yuasa au Japon

La position objective de Yuasa au Japon d'après-guerre est, comme nous l'avons dit, très privilégiée. Au RIKEN, il y avait moins d'inégalité entre les sexes que dans les autres instituts. À l'École normale, elle était attendue comme la personne importante qui interviendrait dans le processus de réforme pédagogique. En tant qu'enseignante, elle était appréciée et respectée par ses étudiantes. Dans le monde japonais, elle était regardée par tous comme « la Madame Curie au Japon ». Cependant, nous devons considérer ici ses sentiments personnels ou la façon dont elle se considérait subjectivement. Sa position vue à travers sa correspondance et ses essais montre qu'elle se sentait frustrée principalement par deux éléments, véritables obstacles pour elle : la condition misérable des recherches et l'inégalité des sexes au Japon.

Concernant le premier, il est facile de comprendre pourquoi Yuasa était frustrée : elle souffrait du manque de matériel, des ordres sévères de l'autorité américaine, du pragmatisme de Nishina, et du travail administratif et pédagogique excessif à l'École normale qui l'empêchait d'aller au laboratoire. Les autres scientifiques, notamment ceux du domaine de la physique nucléaire, devaient ressentir la même frustration. Mais surtout, il était difficile pour Yuasa, formée au Collège de France – ce qui était exceptionnel au Japon –, de trouver

une personne pouvant vraiment partager son état d'esprit, même parmi les femmes, ce qui constituait probablement une seconde et plus forte raison de frustration. Elle se sentait donc profondément isolée.

En 1947, Yuasa avait publié un article sur la situation difficile des femmes de sciences au Japon dans son essai, *Kagaku e no michi (La voie pour la science)* ; elle y exprimait son opinion sur les femmes. En effet, l'inégalité des sexes avait été un obstacle important pour elle dès sa jeunesse [20], et malgré la nouvelle constitution, elle considérait que cette inégalité persistait. Dans son article, elle comparait la situation des femmes à l'Institut du radium à Paris, dont l'attitude était naturelle et libre, avec celle des Japonais, dont l'attitude était conventionnelle. Selon elle, l'inégalité existait toujours au Japon et la considération des hommes envers les femmes revendiquant la liberté et l'égalité était très négative [21].

Nous pourrions considérer que Yuasa généralisait les conditions exceptionnelles de l'Institut du radium à celles de toute la France ; or objectivement, ce n'était pas le cas [22]. Avant la guerre, la France n'avait jamais été un paradis pour les femmes, comme le pensait Yuasa. Cependant, pour elle, formée uniquement dans le laboratoire de Joliot et visitant souvent l'Institut du radium dont la première directrice avait été Marie Curie, les femmes de sciences en France lui semblaient être presque parfaitement à égalité avec les hommes. En réalité, ces deux laboratoires étaient des établissements exceptionnels sur cette question et les autres instituts français n'étaient pas du tout au même niveau [23]. Yuasa est la première Japonaise qui a témoigné de cette situation exceptionnelle, mais aucune de ses compatriotes n'a exactement compris son embarras sur la question du genre. La comparaison de ces deux institutions avec tous les laboratoires japonais, ou même les autres laboratoires français, aurait dû la décourager.

À l'époque, de nombreuses chercheuses travaillaient au RIKEN et elles étaient satisfaites de cet environnement par rapport aux autres instituts japonais où la condition des femmes était misérable. Pour elles, c'était un institut extraordinaire où une femme pouvait discuter avec un homme. Dans cette situation, comment Yuasa pouvait-elle leur exprimer sa propre frustration ? Elle leur aurait semblé égoïste et exigeante. Il est vrai qu'elle embellissait la France ; son opinion sur le genre au Japon comme en France n'était pas impartiale [24], mais c'est ce qu'elle ressentait.

Même six ans après son retour en France, Yuasa gardait la même image du Japon. En effet, en 1955, année limite de son contrat avec son École normale, elle devait décider si elle retournait définitivement ou non au Japon. Après avoir demandé conseil à Joliot, elle répondit à sa collègue biologiste Kono Yasui [25] qui voulait la faire revenir : « Monsieur Joliot dit aussi que même si je revenais au Japon maintenant, ce ne serait pas possible pour moi de vraiment *changer les idées conservatrices des hommes japonais. Les conditions des recherches scientifiques au Japon ne seront pas devenues davantage favorables.* Il est donc préférable, autant pour moi que pour le Japon, que je reste ici [à Paris] pour étudier sérieusement, et que je reviendrai chez nous *dans 10 ans* » [26].

Ici encore, nous retrouvons les mêmes raisons qu'en 1949 : les conditions de recherche et la situation des femmes. Même si ces conditions ont évolué durant ces six années, elles restaient encore des obstacles pour Yuasa. De plus, elle ajoutait comme toujours « *dans dix [quelques] ans* ». Elle hésitait entre la nostalgie et la recherche. Quant à l'expression de Yuasa sur « *les idées*

conservatrices des hommes japonais », Yasui, qui avait trente ans de plus que Yuasa, était aussi d'accord. En effet, après avoir pris connaissance de la démission de Yuasa, Yasui lui écrivit : « *Les savants japonais, notamment ceux masculins, travaillaient avec un esprit ouvert et donnaient leur chance aux jeunes. Non seulement dans l'Université de Tokyo, mais aussi dans cette petite université pour femmes [Université d'Ochanomizu], ils formaient cependant un clan universitaire. Je comprends que s'ils le réalisent au sein de cette université, certains la regardent comme leur colonie* » [27].

Yasui, elle aussi pénalisée par l'inégalité des sexes depuis plus longtemps que Yuasa, voulait donc que celle-ci, ancienne étudiante de l'École normale (devenue Université d'Ochanomizu en 1949), revienne pour diriger cet établissement pour femmes, puisque depuis l'origine, et notamment en sciences, il était en réalité toujours dirigé par des professeurs masculins, anciens étudiants de l'Université impériale de Tokyo, qui avait longtemps refusé d'accepter toute femme, même si quelques autres universités impériales le faisaient [28]. Bien que Yuasa, comme Yasui, espérait le développement démocratique de son alma mater, et qu'elle comprenait la passion sincère de Yasui pour l'éducation des femmes, elle voulait avant tout faire de la recherche. Yuasa a donc choisi de rester en France.

Correspondance de Joliot, du CNRS et du ministère des Affaires étrangères

Revenons à l'après-guerre et à Joliot, à l'époque Haut-Commissaire à l'Énergie atomique. Qu'a-t-il entrepris pour cette disciple japonaise ? Dans la correspondance considérée ici, neuf lettres administratives témoignent de ses efforts pour lui obtenir un poste, même provisoire.

Le 21 septembre 1948, il écrivait à Georges Teissier, alors directeur du CNRS : « *Melle Yuasa a fait ses recherches de thèse à mon laboratoire du Collège de France à partir de 1940 et a achevé sa thèse pendant l'occupation.*

J'ai été extrêmement satisfait du travail de cette excellente scientifique. Elle présente de très grandes qualités morales qu'elle a pu mettre en évidence, en particulier, pendant la période difficile de l'occupation. Tous les travailleurs de mon laboratoire ainsi que Mme Joliot-Curie sont unanimes à ce sujet. C'est un élément d'esprit avancé, très amie de la France, qui peut rendre de notables services à notre pays » [29].

Teissier répondit : « *J'ai bien reçu ta lettre du 21 septembre concernant Melle YUASA. Je pense comme toi qu'il est souhaitable de lui donner la possibilité de travailler en France et je vais la désigner dès maintenant comme Chargée de recherche ; l'allocation lui sera versée dès son arrivée en France ; mais il n'est pas possible d'envisager de lui rembourser ses frais de voyage et je lui écrirai dans ce sens* » [30].

La négociation s'est poursuivie, le principal problème portant sur les frais du voyage plutôt que sur la bourse, comme répondit Teissier. Pour résoudre cette difficulté, Joliot s'est tourné vers Louis Joxe, directeur général des relations culturelles au ministère des Affaires étrangères. Il ne nous reste que deux lettres échangées avec ce ministère, mais peut-être y en a-t-il eu d'autres, ainsi que des appels téléphoniques, avant que toutes les conditions soient satisfaites.

De son côté, Yuasa, toujours frustrée, et sans connaissance des efforts déployés par Joliot, avait envoyé son CV aux États-Unis et reçu une réponse positive de l'Université de Chicago. Elle écrivit à Joliot ce même 21 septembre : « *J'ai reçu récemment une permission d'aller travailler à l'Institut des Recherches de*

la Physique Nucléaire de l'Université de Chicago, mais j'aimerais mieux aller en France, et je ne décide pas encore d'y aller, d'ailleurs il y a une difficulté du frais de voyage » [31].

Un de ses collègues du RIKEN, Eizo Tajima, écrivit dans son autobiographie que Yuasa lui avait proposé qu'ils aillent ensemble aux États-Unis pour poursuivre leurs recherches [32]. Il était lui également en difficulté à cause de la perte du cyclotron. Un CV de Tajima se trouve dans la correspondance considérée ici. Yuasa l'avait joint à une lettre à Joliot en expliquant qu'il voulait aussi faire ses recherches en France [33].

Donc, même si Yuasa insistait sur son amour pour la France dans la lettre citée ci-dessus – « *si vous trouvez qu'il est difficile d'aller maintenant en France, j'irais d'abord en Amérique et après j'irai en France. Mais je ne le veux pas du tout* » [34] –, il est clair que son désir le plus fort était avant tout de quitter le Japon, car les deux obstacles disparaîtraient tant aux États-Unis qu'en France. Notamment, les États-Unis présentaient les meilleures conditions matérielles de recherche au monde.

Choisir entre le désir de France et l'appel des États-Unis

Nous comprenons bien jusqu'ici pourquoi Yuasa voulait revenir en France, mais quel pouvait être l'intérêt pour la France d'accueillir cette spécialiste de l'énergie nucléaire à l'époque de Léon Blum et Vincent Auriol ?

Analysant la situation politique des États-Unis, Yuasa gardait la tête froide ; elle expliquait à son collègue Tajima qu'il y avait assez de chance d'être invités par les États-Unis : « *À cause de la dernière guerre, les États-Unis manquent de talents dont ils ont besoin* » [35]. Et effectivement, elle reçut une invitation à rejoindre Chicago [36]. La première pile atomique avait été mise au point dans cette ville en 1942. Si Yuasa allait à Chicago, le fruit des investissements de la France sur cette scientifique japonaise serait acquis par les États-Unis. Elle avait été formée à la physique nucléaire au Collège de France par Frédéric Joliot grâce à une bourse du gouvernement français et avait soutenu sa thèse à la Sorbonne avec Irène Curie dans son jury ; ses écrits avaient été publiés dans des périodiques français. C'était donc bien la France, avec son budget et sa culture, qui lui avait permis cette formation [37].

L'invitation de Chicago a-t-elle eu quelque influence sur la décision de la France, donc du CNRS ou/et du ministère des Affaires étrangères, d'inviter Yuasa ? Nous n'en avons pas la preuve. Cependant, il est vrai que Yuasa reçut une lettre d'accord du CNRS avant le 18 octobre 1948, moins d'un mois après qu'elle eut écrit la dernière lettre annonçant l'invitation de Chicago. L'invitation française lui garantissait la bourse, le poste, le logement et les frais de voyage. De plus, quand elle rencontra un problème au port de Singapour, Joliot lui fit envoyer un billet d'avion sur le budget du CNRS [38].

Nous n'avons pas le détail des négociations entre les différentes instances françaises en dehors de ces neuf lettres. Nous savons seulement que Yuasa est revenue en France avec une invitation du CNRS et qu'elle a pu y continuer ses recherches jusqu'à sa mort en 1980.

Aller en France encore une fois et devenir un modèle de scientifique japonaise

Après avoir reçu une lettre d'accord en octobre 1948, Yuasa écrit à Joliot : « *Je ne sais pas les mots à prononcer pour exprimer ma joie d'avoir reçu la permission de faire les recherches en*

France qui m'est arrivée avant-hier du Centre National des Recherches Scientifiques de France en me donnant l'allocation de chargée de recherche de troisième classe. [...] Je pourrai étudier toute la journée auprès de vous. Est-ce possible d'avoir une si grande joie ? » [39].

Après plusieurs démarches au Japon, elle a pu embarquer à bord d'un bateau britannique parti de Yokohama le 22 février 1949 [40]. Elle dut cependant attendre très longtemps à Singapour et s'est retrouvée à court d'argent ; finalement, Joliot a beaucoup œuvré pour résoudre cette dernière difficulté. Yuasa est arrivée à Paris le 5 mai et s'est présentée au laboratoire de Joliot le 7 mai 1949.

En réalité, la fin n'est pas toujours parfaitement heureuse. À Paris, Yuasa a été confrontée à la difficulté de retrouver le rythme de la recherche après cinq ans d'interruption, problème commun s'il en est pour qui avait vécu la guerre. Elle a retrouvé un collègue français, dont Joliot avait espéré beaucoup, mais gravement changé après ses années de résistance durant l'Occupation. Il avait travaillé à la libération de la France et perdu ses parents, son frère et sa jeunesse. Yuasa trouvait triste qu'un patriote comme lui rencontrât beaucoup de difficultés à effectuer des recherches pour sa thèse [41].

Ne renonçant jamais à être une scientifique créative, Yuasa a continué ses recherches en France, même après les décès des Joliot-Curie. Au laboratoire de l'Institut de la physique nucléaire (IPN) d'Orsay [42], elle est devenue spécialiste des systèmes à peu de nucléons [43] et a organisé une équipe franco-japonaise pour ce sujet à partir de 1967. Cela la conduisit à être la cheville ouvrière d'un accord de coopération scientifique et d'échanges de personnes entre le CNRS et la Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) en 1973.

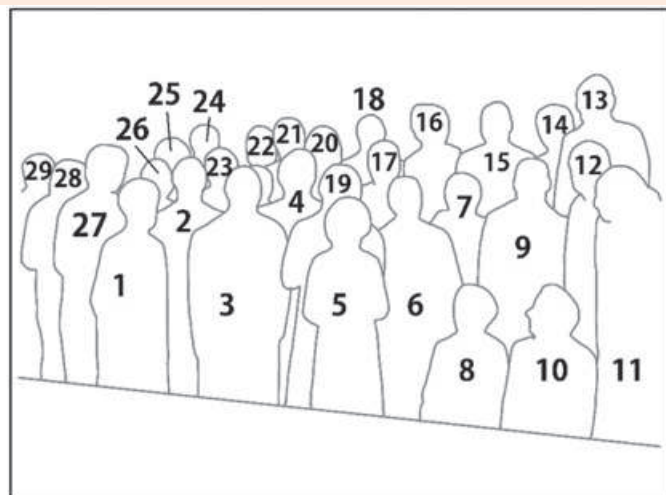
Yuasa, qui a passé sa vie en France et n'est revenue que deux fois au Japon après 1949, n'a cependant jamais oublié son pays. Au lieu de travailler directement « *pour améliorer la situation des femmes, pour réorganiser la société* » [44] au Japon comme elle l'écrivait en 1947, elle a contribué de façon majeure à l'échange culturel entre les deux pays qu'elle aimait autant l'un que l'autre. C'est pourquoi en 1976, à l'âge de 67 ans, le gouvernement japonais lui a décerné la médaille « *Shiju-Hosho* » [45] pour toutes ses activités en France. La remise de cette médaille fut l'occasion d'une fête à l'IPN d'Orsay qui montre combien elle était appréciée et estimée de ses collègues en France et respectée comme une authentique intellectuelle au Japon (voir *encadré 3*). À côté de son travail de physicienne, Yuasa a écrit plusieurs essais sur Paris à destination d'un public japonais. Ces écrits témoignent de sa constance à entretenir un lien étroit et académique entre les deux pays qui devait, espérait-elle, favoriser le développement culturel et scientifique du Japon [46].

Toshiko Yuasa reste un brillant modèle pour les jeunes Japonaises qui veulent devenir femmes de science au Japon. Fondé en 2006, le « *France Japan Particle Physics Laboratory* » (FJPPL) a été renommé « *Toshiko Yuasa Laboratory* » (TYL) en 2010 en l'honneur de cette remarquable scientifique, confirmant la relation constante entre l'Université Paris-Saclay et ce laboratoire international [47].

L'auteur remercie Danielle Fauque et le groupe d'Histoire de la chimie de la Société Chimique de France (GHC-SCF) pour lui avoir offert l'occasion de parler de Toshiko Yuasa une nouvelle fois, Natalie Pigéart-Micault pour son accueil et la mise à disposition des précieux documents conservés aux archives du Musée Curie, ainsi qu'Hélène Langevin-Joliot

Encadré 3

Fête suivant la remise de la médaille Shiju-Hosho à Toshiko Yuasa en 1976 (IPN, Orsay)



1. Nadine Marty (Ch, LPC, puis IPN) ; 2. André Ligonnière (I, LSA puis IPN) ; 3. Raymond Lozach (I, IPN), longtemps chauffeur de Frédéric Joliot ; 4. Marquette (?) ; 5. Toshiko Yuasa ; 6. Marie Nataf ; 7. André Berthelot (Ch, LPC puis CEA) ; 8. Hélène Langevin-Joliot (Ch, LPC puis IPN) ; 9. Claude Marty (IPN) ; 10. Henriette Farragi (Ch, LPC puis CEA) ; 11. Michel Riou (Ch, IR puis IPN, directeur de l'IPN) ; 12. Michel Vergnes (Ch, LPC puis IPN) ; 13. Michel Langevin (Ch, LPC puis IPN) ; 14. ? ; 15. Mitsuo Sakaï ; 16. Gisèle Vergnes (I, LPC puis IPN) ; 17. Pierre Radvanyi ; 18. Guy Laforgerie ; 19. ? ; 20. Monique Bordry (I, IPN) ; 21. J. Baixas (IPN) ; 22. Fernand Reide (I, LPC puis IPN) ; 23-26. ? ; 27. Jeanne Laberrigüe (Ch, LPC puis IPN) ; 28. ? ; 29. Jean-Paul Schapira.

Ch : chercheur ou enseignant-chercheur ; I : ingénieur ou technicien ; IR : ingénieur de recherche. IPN : Institut de physique nucléaire d'Orsay ; LPC : Laboratoire de physique et chimie nucléaire du Collège de France ; LSA : Laboratoire de synthèse atomique.

L'auteur remercie Hélène Langevin-Joliot pour l'identification des personnes de cette photo ainsi que Claude Cabot, Gisèle Vergnes et d'autres anciens de l'IPN qui ont validé certains noms proposés.

et Pierre Joliot pour leur aimable attention à ses travaux sur Toshiko Yuasa et ses relations avec la famille Joliot-Curie.

Notes et références

[1] Dans cet article, toutes les lettres de cette correspondance sont notées CYJ, abréviation qui désigne la correspondance de Yuasa-Joliot se trouvant dans les archives du Musée Curie. La référence de cote est : Bibliothèque nationale de France/Département des manuscrits, cote NAF 28161, déposée au Musée Curie, boîte 68. Dans les extraits cités, l'orthographe et la syntaxe de Yuasa ont été respectées. Faute de place, nous ne pouvons mettre l'ensemble des sources japonaises utilisées. Leur liste peut être obtenue sur simple demande auprès de l'auteure.

[2] Yuasa a débuté ses recherches au Japon, non pas en radioactivité, mais en spectroscopie moléculaire. Elle a publié six articles sur ce sujet avant d'aller en France. *Catalogue of Toshiko Yuasa's (1909-1980) Archives – Public Resources*, Tokyo, Institute for Gender Studies, Ochanomizu University, 2009, p. 27.

[3] Kawashima K., Deux savants japonais et la famille Curie, Nobuo Yamada et Toshiko Yuasa, *L'Act. Chim.*, 2012, 363, p. 51.

[4] Kotaro Kuroda, « Kuroda Chika no Syougai » (La vie de Chika Kuroda), *Kagakushi e no Shotai (Invitation à l'histoire de la chimie)*, Ohmu Sha, Tokyo, 2019, 178-188, p. 182-184.

[5] Cf. *op. cit.* [3], voir p. 53. Le premier travail de Yuasa avec Frédéric Joliot-Curie et son assistant André Berthelot portait sur la mesure de la désintégration alpha des ions lourds à l'aide de la chambre de Wilson à basse pression ; voir *C. R. Acad. Sci.*, 1941, 212, p. 895-897.

[6] Yuasa T., *Pari Zuiso (Essai de Paris)*, Misuzu Shobo, Tokyo, 1973, p. 12-13 ; *Idem.*, éd. par Miwae Yamazaki, *Yuasa Toshiko : Pari ni Ikite (Toshiko Yuasa : une vie à Paris)*, Misuzu Shobo, Tokyo, 1995, p. 359.

[7] In *op. cit.* [3].

[8] Ito K., Gender and physics in early 20th century Japan: Yuasa Toshiko's case, *Historia Scientiarum*, 2004, 14(2), p. 118-136.

[9] Par exemple, au Japon, l'université moderne incluait la faculté technologique dès sa création. Le pays a aussi fondé plusieurs instituts polytechniques aux XIX^e et début XX^e siècles.

[10] Nishina avait été formé à la faculté technologique, et non à celle des sciences. Au sein du RIKEN, il dirigea un groupe à partir de 1930. En 1937, un premier cyclotron (26 pouces) fut fabriqué sur sa direction. Même avant la perte du cyclotron, son style paraissait étrange

à Yuasa. Nishina dirigeait une recherche de groupe comme lorsqu'il était chez Bohr, mais Yuasa ne s'habitua pas à ce style. En France, notamment dans la tradition des Curie, la recherche était une chose plus individuelle. Voir Ito, *op. cit.* [10], p. 133. Nommé directeur en 1946, Nishina a réorganisé le RIKEN en 1948 pour le réorienter vers la recherche appliquée aux besoins de la société civile.

[11] Yamazaki M., *Pari ni Ikite Kagakusya Yuasa Tosiko (Toshiko Yuasa, une scientifique qui a vécu à Paris)*, Iwanami Shoten, Tokyo, 2002, p. 96.

[12] CYJ : Yuasa à Joliot, 8/10/1946.

[13] Copie par A. Honnorat, président de la Cité universitaire, jointe à sa lettre à Joliot, CYJ, 12/3/1947.

[14] CYJ : Yuasa à Joliot, 8/10/1946.

[15] Cf. *op. cit.* [2].

[16] Après-guerre, l'Université impériale de Tokyo est devenue l'Université de Tokyo, une université mixte avec une formation doctorale. Par contre, malgré les efforts de Yuasa et de ses collègues, si le gouvernement a converti l'École normale pour femmes en université (Université d'Ochanomizu) juste après le départ de Yuasa pour la France, ce fut sans formation doctorale ni même celle de maîtrise. Cette information a beaucoup déçu Yuasa. Yuasa, *Pari ni Ikite*, *op. cit.* [6], p. 360.

[17] CYJ : Yuasa à Joliot, 2/3/1947.

[18] CYJ : Yuasa à Joliot, 1/9/1947. Dans une autre lettre, elle renouvelle sa demande : « Mais ici, on manque trop : manque de matériaux, manque d'eau et de gaz, manque de temps et manque de liberté. Je pense que vous pouvez comprendre ce que c'est. Si vous pouvez me donner une invitation officielle de faire venir en France, j'irai tout de suite. » CYJ : Yuasa à Joliot, 16/8/1947.

[19] CYJ : Joliot à Yuasa, 5/11/1947.

[20] Yuasa T., *Pari Zuiso*, *op. cit.* [6], p. 197.

[21] Yuasa T., *Kagaku e no Michi (Voie pour la science)*, Tokyo Gakugeisya, Tokyo, 1948, 2^e éd., p. 23.

[22] Yuasa y montre comme modèles de femme de sciences non seulement Irène Curie, mais aussi Catherine Chamié, Sonia Cotelle et Marguerite Perey, *ibid.*, p. 45-48.

[23] Pour l'Institut du radium pendant l'époque de Marie Curie, voir par exemple Pigeard-Micault N., *Les femmes du laboratoire de Marie Curie*, Édition Glyphe, Paris, 2013.

[24] Yuasa louait non seulement les femmes de sciences en France, mais aussi des hommes, en particulier Joliot. Il est vrai qu'il était bien aimé et respecté par ses disciples, mais

COLLECTION DE MINÉRAUX

EXPOSITION

DU MYTHE À LA CLASSIFICATION DE MENDELÉËV

La quête des éléments

DU 4 NOV 2019
AU 10 JUL 2020

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

SORBONNE UNIVERSITÉ

M.I.S. Association des amis de la collection de minéraux de Sorbonne Université

E2 = exe

l'admiration de Yuasa est extrême (CYJ, Yuasa à Joliot, 22/2/1949). Considérée du point de vue du genre, cette admiration pour Joliot pourrait signifier aussi son désappointement profond des scientifiques masculins japonais.

[25] Kono Yasui est la première femme qui a obtenu un doctorat au Japon. Comme Yuasa, elle avait étudié à l'École normale pour femmes. Voir http://archives.cf.ocha.ac.jp/en/researcher/yasui_kono.html?grid=imglink

[26] Lettre de Yuasa à Yasui in Yamazaki M., *Butsurigakusya Yuasa Tosgiko no Syozo (Portrait de Toshiko Yuasa, une physicienne)*, Goto Shoin, Tokyo, 2009, p. 258. Les italiques sont de l'auteur de cet article.

[27] Yuasa T., « Yasui Kono Sensei » (éloge à Mme Kono Yasui), *Sizen (Nature)*, juin 1973, 74-82, p. 77-78, voir p. 78.

[28] Quand Yuasa avait vingt ans, parmi neuf universités impériales, celles de Tohoku, Hokkaido, Kyusyu ouvraient leurs portes aux étudiants.

[29] CYJ : Joliot à Teissier, 21/9/1948.

[30] CYJ : Teissier à Joliot, 25/9/1948.

[31] CYJ : Yuasa à Joliot, 21/9/1948.

[32] Tajima E., *Aru Genshi Buturigakusha no Shougai (Autobiographie d'un physicien de l'énergie atomique)*, Shinjinbutu Ohraisy, Tokyo, 1995, p. 120.

[33] CYJ : Yuasa à Joliot, 16/8/1947.

[34] CYJ : Yuasa à Joliot, 21/9/1948.

[35] Tajima, *op. cit.* [32], p. 120.

[36] CYJ : Yuasa à Joliot, 21/9/1948.

[37] Cf. *op. cit.* in [3].

[38] À Singapour, le bateau que Yuasa aurait dû prendre pour la France avait un retard énorme, et les dépenses occasionnées par cette attente la menaçaient de devoir renoncer à son voyage. Au dernier moment, un autre bateau est arrivé et elle n'a finalement pas utilisé le billet d'avion préparé par Joliot et le CNRS. CYJ : Yuasa à Joliot, 20/3/1949, Joliot à Teissier 29/3/1949, Teissier à Joliot 6/9/1948, Joliot à Teissier, 11/4/1949.

[39] CYJ : Yuasa à Joliot, 18/10/1948.

[40] CYJ : Yuasa à Joliot, 22/2/1949.

[41] Yuasa, *Pari ni Ikite, op. cit.* [6], p. 171-172. Ce français est probablement Léopold Vignerot (1915-1986), dont la thèse a finalement été soutenue en 1952. Il est devenu professeur de l'Université de Rennes. Cf. Yuasa, *Pari Zuiso, op. cit.* [6], p. 267-268.

[42] En 1949, Yuasa a été acceptée comme chargée de recherche au Laboratoire de physique et chimie nucléaire au Collège de France comme pendant la guerre, puis en 1959, son laboratoire a déménagé à Orsay (Institut de physique nucléaire), aujourd'hui Université Paris-Saclay.

[43] Des noyaux comme ceux des isotopes de l'hélium constituent un exemple de « few nucleon systems » liés, voir aussi dans l'étude de réactions nucléaires entre noyaux dits très « légers » (les forces à trois corps entre trois nucléons jouant un rôle plus spécifique que dans les noyaux plus lourds). Je remercie vivement Mme Langevin-Joliot pour l'aide apportée sur ce sujet.

[44] CYJ : Yuasa à Joliot, 2/3/1947.

[45] « Shiju Hoshō » est une médaille japonaise donnée à la personne qui fait des travaux remarquables dans le domaine des sciences et des arts. Kono Yasui avait aussi obtenu cette médaille en 1955.

[46] Cf. *op. cit.* [6].

[47] www.actu.u-psud.fr/fr/international/actualites-2014/laboratoire-international-franco-japonais.html

Keiko KAWASHIMA,

Historienne et philosophe des sciences au Nagoya Institute of Technology, Japon.

*kawashima.keiko@nitech.ac.jp

Recherche thérapeutique et modèles animaux

Faut-il supprimer l'expérimentation animale ?

Pendant des siècles, la recherche d'agents thérapeutiques s'est faite à partir de plantes ou de produits minéraux, disponibles dans la nature, par essais et erreurs directement sur les humains. De cette époque lointaine, nous avons en mémoire les résultats positifs de ces essais (de nombreux médicaments sont issus de produits d'extraction de plantes médicinales). Par contre, les erreurs des temps anciens n'ont pas été comptabilisées.

Au XX^e siècle et au fur et à mesure de la découverte de nouveaux médicaments, la méthode empirique essai-erreur sur les patients a été fort heureusement abandonnée au profit d'une approche systématique, s'appuyant sur des essais préalables sur des animaux destinés à évaluer les propriétés pharmacologiques et à connaître les risques de toxicité avant les premiers essais chez l'homme. La phase préclinique, celle qui précède les premiers essais chez les volontaires sains et les patients, est maintenant strictement encadrée sur le plan réglementaire et sous le contrôle d'agences nationales ou internationales qui s'appuient sur un ensemble complet de textes établis tout au long des quatre-vingts dernières années et améliorés au fur et à mesure de la construction de l'arsenal thérapeutique dont nous bénéficions actuellement.

L'amélioration de l'évaluation réglementaire de candidats-médicaments sur des modèles animaux, selon des protocoles contrôlés par des comités d'éthique, s'est imposée, très souvent après une succession d'accidents très graves survenus chez des patients traités avec de nouveaux médicaments sans que toutes les précautions aient été prises lors des essais de toxicologie préclinique, et, hélas, de la pratique par l'Allemagne nazie d'expérimentations humaines monstrueuses.

Rappelons quelques-uns de ces jalons historiques :

- 1937 : qui se souvient aujourd'hui des 105 décès survenus aux États-Unis cette année-là après avoir traité des personnes avec un sulfamide, le prontosil, dilué dans du diéthylène-glycol, un produit utilisé habituellement comme antigél ?

Si cette formulation avait été testée chez l'animal avant d'être utilisée chez des patients, il est évident que sa toxicité aurait été immédiatement révélée. Avant la Seconde Guerre mondiale, les sulfamides étaient les seules molécules capables de traiter certaines infections bactériennes. Cet accident dramatique est à l'origine d'une loi fédérale américaine de 1938, la « Federal Food, Drug and Cosmetic Act », renforçant considérablement le rôle de la FDA (Food and Drug Administration) pour la mise sur le marché de médicaments et de cosmétiques [1]. C'est à partir de cette date que l'encadrement réglementaire de l'évaluation des candidats-médicaments a été mise en place de manière efficace pour protéger les patients.

- 1933 : bannissement de l'expérimentation humaine en Allemagne. De nombreux pays vont s'aligner sur la législation

de la FDA, sauf l'Allemagne nazie qui promulgue en novembre 1933 une loi interdisant la vivisection d'animaux de laboratoire, bannissant de fait l'utilisation d'animaux pour des essais précliniques (*Reichstierschutzgesetz*, loi portant la signature d'Herman Goering, ministre à cette époque) [2]. Nous avons tous en mémoire la pratique des médecins nazis avec les déportés dans les camps d'extermination.

- 1947, le code de Nuremberg, et 1954, la déclaration d'Helsinki : lors du procès de ces médecins par le tribunal de Nuremberg en 1947, vingt d'entre eux seront condamnés. Mais surtout, les attendus de ce procès sont à l'origine d'une liste de dix recommandations pour les règles éthiques et juridiques dans la pratique des expériences médicales [3]. Cette liste, connue sous le nom de code de Nuremberg, sera à la base de tous les textes sur ce thème au cours des décennies suivantes, et en particulier de la déclaration d'Helsinki adoptée en 1964 par l'Association médicale mondiale [4]. La règle n° 3 du code de Nuremberg précise les conditions permettant aux médecins de procéder à des expérimentations de nouveaux médicaments : « *L'expérience doit être construite et fondée de façon telle, sur les résultats de l'expérimentation animale et de la connaissance de l'histoire naturelle de la maladie ou autre problème à l'étude, que les résultats attendus justifient la réalisation de l'expérience* » [5]. Cette règle de 1947 a clairement établi que tout essai de nouveaux médicaments doit être précédé d'une expérimentation sur des modèles animaux validés pour protéger, dans la limite des connaissances scientifiques et médicales, les patients. Il est clair que toute remise en cause de cette phase d'expérimentation sur des animaux de laboratoire par une nouvelle législation serait une remise en cause du code de bonnes pratiques établi à Nuremberg en 1947.

- 1954 : en France, cette année a été marquée par le décès de 98 patients ayant été traités avec du stalinon pour des infections de type furoncles. Le stalinon était composé de diiodo-diéthyl-étain et de vitamine F (nom donné à l'époque aux acides polyinsaturés oméga-3 et oméga-6). À la suite d'essais très limités chez l'animal, huit patients avaient été traités dans un hôpital avec des capsules formulées à 3 mg apparemment sans effets toxiques. Le traitement ayant été ensuite lancé avec des capsules dosées à 15 mg (soit cinq fois la dose du premier essai), près de cent patients décédèrent d'une neurotoxicité cérébrale [6]. Ce drame conduisit à une réglementation renforcée pour la mise sur le marché des médicaments en France (décret du 4 février 1959).

- 1957 et le thalidomide : en Allemagne, la société Grünenthal met sur le marché cette année-là un nouveau traitement pour l'anxiété, les insomnies et les nausées du matin chez les femmes enceintes, le thalidomide. Sa vente dans plus de 46 pays entrainera la naissance de plus de 10 000 enfants avec des malformations dramatiques au niveau des membres,

produisant une des plus grandes catastrophes liée à un médicament [7]. L'absence de tératogénicité avait été constatée uniquement chez la souris dans l'étude initiale. Des études ultérieures, chez les lapines en particulier, ont mis en évidence les effets fortement tératogènes du thalidomide. Au moment où des études proposent d'utiliser l'énantiomère non tératogène dans le traitement de certains myélomes, il serait important de se souvenir de la tragédie de l'année 1958, sachant qu'une épimérisation du thalidomide est probablement possible *in vivo*. Il est regrettable que des sites web proposent cette molécule à la vente directe, pouvant conduire à de nouveaux accidents.

Ces faits historiques sont là pour nous rappeler que sans expérimentation chez l'animal dans la phase préclinique de l'élaboration d'un futur médicament, on doit légitimement craindre à nouveau des catastrophes médicales. Il n'est pas possible de demander d'un côté un niveau de sécurité maximale pour un médicament – revendication parfaitement légitime – et de l'autre la disparition, par loi ou décret, des essais de pharmacologie et de toxicologie sur animal de laboratoire (près de 95 % des essais sont effectués sur des souris). Légiférer ne consiste pas à donner raison à tout le monde en même temps, y compris en suivant des propositions issues de groupes d'opinion ayant des méthodes trop souvent éloignées du raisonnement scientifique. Trois arguments sont souvent utilisés par les associations demandant la suppression des essais préliminaires chez l'animal : nous avons assez de molécules pour satisfaire les besoins en médicaments ; la toxicité doit être évaluée sur cellules (*in vitro*) ; et les progrès de l'informatique vont permettre d'évaluer la toxicité (*in silico*). Sur le premier point, on peut remarquer que nous avons un besoin réel en nouvelles molécules pour traiter des infections par des pathogènes devenus résistants aux médicaments connus. Par ailleurs, aucun pharmacologue responsable n'accepte l'idée que les données sur la toxicité cellulaire sont suffisantes pour documenter une toxicité au niveau de l'organisme entier. Quant aux progrès de l'informatique, ils vont permettre de faire évoluer les méthodes de modélisation, mais il faut toutefois rappeler qu'un organisme humain est composé de plus de 20 000 protéines, sans compter les protéines modifiées (par glycation par exemple) et que ces protéines sont organisées dans plus de 10 000 milliards de cellules, ce qui implique des quantités gigantesques de paramètres à partir du moment où toutes les modélisations devront être faites au niveau moléculaire pour prendre en compte les effets toxiques, dont on sait qu'ils sont souvent dus à une interaction précise entre tout ou partie d'un médicament avec une protéine ou un récepteur particulier. Il serait illusoire de penser que les moyens de modélisation numérique actuels ou futurs permettraient de s'affranchir des étapes réglementaires actuelles chez l'animal pour faire des patients les premiers cobayes de la recherche thérapeutique.

Nous devons garder en mémoire les drames créés chez des patients par la prescription d'agents thérapeutiques dont l'évaluation préclinique chez l'animal a été déficiente. Bien souvent, on se trouve dans une situation semblable à celle décrite au sujet du thalidomide : non pas trop d'expérimentations animales, mais pas assez, en les ciblant

sur des points essentiels. Toutes les recherches *in silico*, *in vitro* ou avec des organoïdes doivent être encouragées ; elles permettront de limiter l'utilisation dans les phases précliniques. Par contre, même relayées par des associations antispécistes très actives, elles ne doivent pas laisser croire que l'interdiction d'utiliser des animaux de laboratoire pour la mise au point de nouveaux médicaments est un objectif atteignable. Certaines lignes ont été franchies dans le passé ; veillons à ne pas les franchir à nouveau au nom de la protection des animaux. Il est important de noter qu'aucune association de médecins ne milite pour la suppression des études de toxicologie ou de pharmacologie chez l'animal avant l'utilisation des nouvelles thérapies chez les patients. De même, aucun groupe de juristes ne demande l'abolition du code de Nuremberg. Par ailleurs, n'oublions pas que l'absence de modèles pharmacologiques prédictifs chez l'animal bloque la création de nouveaux médicaments. Faut-il rappeler qu'en l'absence de tels modèles animaux prédictifs, nous n'avons pas réussi à mettre au point de nouveaux médicaments efficaces pour traiter la maladie d'Alzheimer au cours des quinze dernières années [8-9] ? Les modifications de nos comportements vis-à-vis des animaux ne se feront pas au détriment du respect des règles de déontologie établies dans le domaine de la création de nouveaux médicaments, dont nous avons tant besoin dans de nombreux domaines thérapeutiques.

N.B. : ce texte fait suite à la conférence donnée par l'auteur lors du colloque de l'Académie des sciences « Recherche thérapeutique et modèles animaux » le 10 avril 2018.
www.youtube.com/watch?v=WWnSiuR7HKI

- [1] William C.T., Food and drug administration drug approval process: a history and overview, *Nurs. Clin. North Am.*, **2016**, 51, p. 1 ; https://fr.wikipedia.org/wiki/Federal_Food_Drug_and_Cosmetic_Act
- [2] https://fr.wikipedia.org/wiki/Protection_de_la_nature_et_des_animaux_sous_le_Troisième_Reich
- [3] Halioua B., Le procès des médecins de Nuremberg, *La Revue du Praticien*, **2010**, 60, p. 734 ; https://fr.wikipedia.org/wiki/Procès_des_Médecins
- [4] Durand G., Duplantie A., Laroche Y., Laudy D., *Histoire de l'éthique médicale et infirmière*, Presse de l'Université de Montréal, **2000** ; https://fr.wikipedia.org/wiki/Déclaration_d%27Helsinki
- [5] Amiel P., Vialla F., La vérité perdue du « code de Nuremberg » : réception et déformations du « code de Nuremberg » en France, *Revue de droit sanitaire et social*, Dalloz, **2009**, p. 673 (HAL-00845957).
- [6] Bonah C., L'affaire du Stalinon et ses conséquences réglementaires, 1954-1959 « Sécurité sanitaire » et innovation thérapeutique en France il y a 50 ans, *La Revue du Praticien*, **2007**, 57, p. 1501.
- [7] Vargesson N., Thalidomide-induced teratogenesis: history and mechanisms, *Birth Defects Res. C*, **2015**, 105, p. 140.
- [8] Meunier B., Alzheimer : quand allons-nous avoir des médicaments efficaces ?, *L'Act. Chim.*, **2018**, 433, p. 7.
- [9] Li Y., Nguyen M., Baudoin M., Vendier L., Liu Y., Robert A., Meunier B., Why is tetradentate coordination essential for potential copper homeostasis regulators in Alzheimer's disease?, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 44, p. 4712.

Bernard MEUNIER,

Membre de l'Académie des sciences et de l'Académie nationale de pharmacie.

*bernard.meunier@lcc-toulouse.fr

Recherche et développement

Prix Solvay pour la chimie du futur 2020



© American Chemical Society.

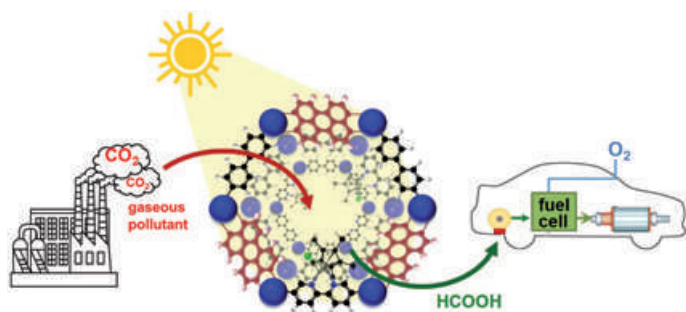
Le prix est attribué à **Carolyn Bertozzi**, professeure de chimie à l'Université de Stanford (États-Unis), pour l'invention de la **chimie bioorthogonale**, des réactions chimiques pouvant être réalisées à l'intérieur de cellules et d'organismes vivants sans les altérer. Ces réactions permettent de marquer certaines molécules à l'intérieur des cellules, ce qui s'avère utile pour l'imagerie médicale, l'identification de cibles médicamenteuses,

ainsi que pour la création de nouvelles générations de produits thérapeutiques qui pourront contribuer au diagnostic et au traitement à long terme de pathologies comme des cancers ou des maladies infectieuses.

Carolyn Bertozzi est une scientifique pionnière, reconnue pour ses recherches dans les domaines de la biologie chimique et de la glycoscience. Elle a créé le terme « chimie bioorthogonale » pour qualifier les réactions de couplage chimique qui peuvent survenir dans des cellules vivantes en préservant leur intégrité. Elle a mis en œuvre la chimie bioorthogonale pour examiner la glycosylation de la surface cellulaire, ainsi que pour développer de nouvelles thérapies et diagnostics pour des besoins médicaux non satisfaits.

Le prix Solvay pour la chimie du futur (doté de 300 000 €) a été créé par Solvay en 2013 à l'occasion de son 150^e anniversaire afin de perpétuer l'engagement de son fondateur Ernest Solvay, fervent défenseur et visionnaire engagé pour la recherche scientifique. Ce prix est décerné tous les deux ans pour récompenser une découverte scientifique majeure au service du progrès humain, susceptible de servir de base à la chimie de demain, sans lien particulier avec les activités commerciales de Solvay. Les précédents prix avaient été décernés en 2013 au professeur Peter G. Schultz, en 2015 au professeur Ben Feringa (prix Nobel de chimie 2016) et en 2017 au professeur Susumu Kitagawa.

• Source : Solvay, 20/01/20.

CO₂ et piles à combustible

Le dioxyde de carbone réduit en acide formique, puis utilisé pour propulser une voiture grâce à une pile à combustible, en présence de dioxygène. © J. Canivet.

Des techniques existent pour transformer le CO₂ en acide formique (HCO₂H), prisé pour alimenter des piles à

Des femmes qui font avancer la chimie

À la suite de la Journée internationale des femmes et des filles de science le 12 février dernier, l'Institut de chimie du CNRS propose en ligne sept portraits et parcours de femmes chimistes étonnantes : Julia Chamot-Rooke qui fait « parler les protéines » ; Anne-Marie Delort, « entre ciel et neige » ; Deborah Jones et les piles à combustible ; Florence Mahuteau-Betzer, « l'archiviste moléculaire » ; Reiko Oda, une Japonaise aguerrie à « l'art du ruban » ; Pauline Poinot, « des origines de la vie jusqu'à la médecine » ; Sophie Sacquin-Mora, la « sociologue des protéines engagée ».

• <https://inc.cnrs.fr/inc/inc/inc/inc/inc/fr/cnrsinfo/ces-femmes-qui-ont-avance-la-chimie>

combustible. Malheureusement, ces réactions emploient des systèmes catalytiques solubles difficiles à séparer à la fin de l'opération et qui se désactivent rapidement. Des scientifiques de l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON, CNRS/Université Lyon 1), du Laboratoire de chimie des processus biologiques (LCPB, CNRS/Collège de France), du Laboratoire avancé de spectroscopie pour les interactions, la réactivité et l'environnement (LASIRE, CNRS/Université de Lille) et de l'Université d'Aix-la-Chapelle ont mis au point un catalyseur solide, capable de maintenir la réaction pendant plusieurs jours, à la seule aide de la lumière visible [1]. Il est également facile à extraire et à réutiliser une fois l'opération terminée.

Ce catalyseur est fabriqué à partir de polymères poreux tridimensionnels, dont la structure connecte ensemble les éléments catalytiques et ceux chargés d'alimenter la réaction grâce à l'énergie lumineuse. La conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique se produit *via* des transferts d'électrons nécessaires à la réduction du CO₂, particulièrement rapides et efficaces dans ces systèmes. Ces performances sont à la fois vérifiées par des expériences et des calculs théoriques. Là où les systèmes précédents s'épuisaient en moins de six heures, le catalyseur maintient la réaction pendant quatre jours. Il peut également être déposé en films, ce qui faciliterait une éventuelle utilisation de même type que les panneaux solaires, à laquelle les chercheurs réfléchissent.

• Source : INC/CNRS, 17/02/20.

[1] Wisser F.M., Duguet M., Perrinet Q., Ghosh A.C., Alves-Favaro M., Mohr Y., Lorentz C., Quadrelli E.A., Palkovits R., Farrusseng D., Mellot-Draznieks C., de Waele V., Canivet J., Molecular porous photosystems tailored for long-term photocatalytic CO₂ reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.201912883 ; Wisser F.M., Mohr Y., Quadrelli E.A., Canivet J., Porous macroligands: materials for heterogeneous molecular catalysis, *ChemCatChem*, Concept Paper, DOI: 10.1002/cctc.201902064 ; voir aussi : Canivet J., Wisser F.M., Des solides poreux comme macroligands solides : un lien entre catalyse homogène et catalyse hétérogène, *L'Act. Chim.*, **2020**, 447, p. 19.

Feu vert de la Commission européenne au projet européen sur les batteries coordonné par la France

La Commission européenne a validé en décembre dernier le projet d'intérêt européen commun sur les batteries. C'est une bonne nouvelle pour l'emploi, mais aussi pour la souveraineté économique et technologique européenne. Toutes les conditions sont maintenant réunies pour faire naître la filière « batteries électriques » en France et en Europe.

Nouveaux élus à l'Académie des technologies

Afin d'élargir ou d'approfondir son champ de réflexion et d'action, l'Académie recrute chaque année de nouveaux membres, prenant en compte l'excellence des personnes et le rayonnement de leurs travaux en Europe et à l'international.

Quatorze nouveaux membres ont ainsi rejoint l'Académie en décembre dernier, portant le nombre d'académiciens à 339. Parmi eux : **Valérie Masson-Delmotte**, climatologue, membre du Haut Conseil pour le climat et co-présidente du groupe de travail n° 1 du GIEC, directrice de recherche au CEA, et **Régis Réau**, directeur scientifique R & D chez Air Liquide.

Sur une initiative lancée avec Peter Altmaier, ministre de l'Économie allemand, la France et l'Allemagne ont rassemblé la Belgique, la Finlande, l'Italie, la Pologne et la Suède pour relancer l'ambition de la politique industrielle européenne.

En rassemblant le savoir-faire de différents acteurs européens, toute la chaîne de valeur de la filière des batteries pourra se déployer sur le sol européen, permettant ainsi d'y maintenir une production industrielle solide.

Grâce à ce projet, qui allie développement industriel et croissance verte, l'émergence de la filière européenne de batteries contribuera à la réalisation de l'objectif fixé par l'Union européenne de devenir le premier continent neutre en carbone d'ici à 2050. L'industrie automobile européenne ne sera en effet plus contrainte d'importer des batteries produites à l'autre bout du monde et pourra offrir aux Européens des véhicules électriques véritablement verts. Ce projet est un exemple de coopération européenne efficace et ambitieux qui fera de l'Europe la première puissance industrielle verte de demain.

La France et l'Allemagne se sont engagées à accompagner le financement des travaux de recherche, de développement et d'innovation (RDI) des entreprises Saft et PSA concernant de nouvelles générations de batteries lithium-ion ainsi que leur premier déploiement industriel avec une usine dans chacun des deux pays.

En France, la première pierre de l'usine pilote sera posée à Nersac, en Nouvelle-Aquitaine début 2020 et un site de production sera lancé en 2022. Ce projet de plus de cinq milliards d'euros devrait permettre de créer plusieurs milliers d'emplois directs et indirects.

Dans le cadre de l'Alliance européenne des batteries initiée par la Commission européenne et le vice-président Maroš Šefčovic, les gouvernements français, allemand, belge, finlandais, italien, suédois et polonais soutiennent les initiatives de dix-sept

industriels européens du secteur de la batterie, positionnés sur toute la chaîne de valeur : de l'extraction des minerais au recyclage, en passant par la fabrication des batteries.

Cet engagement, coordonné par la France, a abouti à la notification à la Commission européenne en octobre 2019 d'un projet d'intérêt européen commun (PIIEC) sur les batteries. Le Président de la République avait annoncé en février 2019 que la France investirait 700 millions d'euros. Les sept pays mobiliseront 3,2 milliards d'euros pour soutenir l'émergence de la filière européenne des batteries.

• Source : Communiqué du Ministère de l'Économie et des Finances, 09/12/19.

Prix André Guinier

Appel à candidatures

Le prix « André Guinier » de l'Association Française de Cristallographie (AFC) récompense une personnalité francophone, ou ayant effectué une grande partie de sa carrière en France, qui a contribué de façon exceptionnelle à la cristallographie. La contribution primée peut être de nature purement scientifique ou concerner la promotion de la cristallographie, y compris l'implication dans l'enseignement, l'administration, l'organisation d'événements ou la médiation scientifique.

Le prix sera remis lors du congrès de l'AFC en juillet prochain.

• www.afc.asso.fr/l-association/afc-news/1416-appel-a-proposition-pour-le-prix-andre-guinier-01-2019?highlight=WjndWluaWVYllo

Industrie

Prix Pierre Potier 2021

Appel à candidatures



Sous le patronage du ministère de l'Économie et des Finances, la Fondation internationale de la Maison de la Chimie et France Chimie organisent la 14^e édition du prix scientifique et technologique Pierre Potier pour « l'innovation en chimie en faveur du développement durable ».

Les candidatures sont ouvertes à toutes les entreprises (grands groupes, ETI, PME/PMI, startups), et avec le même dossier, il est possible de participer également à la troisième édition du Prix Pierre Potier des lycéens, inspiré du « Goncourt des lycéens »*.

Date limite d'envoi des dossiers : 30 avril 2020.

• Dossier et informations :

www.francechimie.fr/prix-pierre-potier

www.francechimie.fr/le-prix-pierre-potier-des-lyceens

Dans les Carnets de Léonard avec Sagascience

Pour marquer les 500 ans de la disparition de Léonard de Vinci, le CNRS propose un nouveau dossier en ligne sur la vie du célèbre savant de la Renaissance, inventeur génial, peintre et infatigable observateur de la nature.

Vous partirez à la découverte de quelques recherches actuelles qui découlent de ses fameux Carnets ; qu'elles en reproduisent les principes ou en soient les évolutions logiques, l'esprit de Léonard y est encore bien présent.

• <http://sagascience.com/leonard-de-vinci>



Résultats de l'enquête socioéconomique UNAFIC de 2019

Les points mis en avant ici sont extraits de la synthèse effectuée par l'Union Nationale des Associations Françaises d'Ingénieurs Chimistes (UNAFIC) à partir de l'enquête annuelle de la Société des Ingénieurs et Scientifiques de France à laquelle ont participé 3 852 ingénieurs chimistes en mars 2019.

L'enquête confirme une féminisation du métier d'ingénieur chimiste (44 %).

L'insertion professionnelle des diplômé.es des dernières promotions s'avère plus longue que celle des autres ingénieurs.es, avec cependant une légère embellie (21 % sont en recherche d'emploi, contre 27 % en 2017). Le diplôme d'ingénieur est plus souvent complété par des doctorats et des poursuites d'études spécialisées (54 %).

Concernant l'emploi, 86,5 % sont en CDI (4,6 % en CDD) ; 78 % des moins de 30 ans sont en CDD. Ils occupent des postes dans l'industrie (57 %, la chimie et la pharmacie représentant plus de la moitié des emplois), le tertiaire (23 %, dont plus d'un tiers consacré à l'enseignement-recherche), les services (10 %). 44,5 % sont employés dans des entreprises de plus de 5 000 salariés, 37,4 % dans des entreprises de moins de 250 salariés et 11,8 % dans la fonction publique. Ils exercent leurs fonctions dans les études (35 %), la production (23 %), le commercial (12 %), le conseil (8 %), la direction générale (6,6 %) et les systèmes d'information (4 %). 17 % sont en poste à l'étranger (67 % en Europe, 16 % aux Amériques, 11 % en Asie), 55 % en province, 27 % en Ile-de-France. Environ 30 % ont connu une ou plusieurs périodes de chômage.

Le salaire médian (≤ 65 ans) atteint 58 900 € en France et 90 000 € à l'étranger. Concernant le salaire des jeunes, s'il est moindre que les autres ingénieurs un an après le diplôme, l'écart diminue rapidement après quatre-cinq ans.

Au bilan, 76 % des ingénieurs chimistes sont satisfaits de leur emploi, 62 % sont confiants envers l'entreprise et 52 % enthousiastes.

• Retrouvez l'intégralité de l'enquête :

www.unafic.org/wp-content/uploads/sites/15/2020/02/Enqu%C3%AAt%20UNAFIC-2019.pdf

Faire sa thèse avec l'ADEME



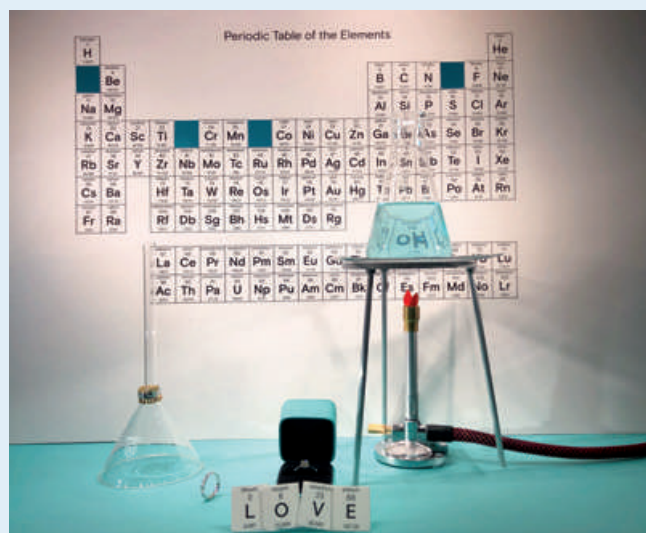
L'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) soutient des projets de thèse sur les thématiques suivantes : Villes et territoires durables, Économie circulaire, Énergie durable, Forêt, agriculture et bioéconomie, Pollutions (air intérieur et extérieur, sites pollués) et impacts, Énergie, ressources, environnement et société.

Chaque année, une cinquantaine de projets sont retenus et cofinancés par l'agence.

Date limite de dépôt des dossiers : 31 mars 2020 (17 h).

• <https://appelsprojets.ademe.fr/aap/AAC%20Th%C3%A8ses2020-22#resultats>

Le jeu des trois erreurs...



© J.-F. Rousseau, 2019.

En 2019, nous fêtons le 150^e anniversaire du tableau de Mendeleïev permettant la classification périodique des éléments, et pourtant... Dans les vitrines du joaillier Tiffany du quartier de Ginza à Tokyo, l'information semble avoir été oubliée. L'esthétique prendrait-il le dessus sur l'information scientifique ?

Une stratégie marketing paraissant bien rodée avec un sens du détail pourtant négligé. Méfiez-vous, l'erreur est à tous les coins de rue !

#marketing #chemistry #fakeinformation #Tokyo

Jean-François Rousseau



Women in their element Selected women's contributions to the periodic system

A. Lykknes, B. Van Tiggelen (eds)
556 p., 115 £
World Scientific, 2019

Si de nombreuses manifestations ont été organisées et de nombreuses publications ont été produites dans le cadre de l'Année internationale du tableau périodique des éléments, peu concernaient les femmes. C'est pour cela qu'Annette Lykknes (Norwegian University of Science and Technology, Norvège) et Brigitte Van Tiggelen (Science History Institute, E.-U.) se sont attachées, avec plus de trente coauteur.es, à une autre approche, elle aussi d'une grande actualité : le rôle des femmes dans cette belle aventure qu'a été la chimie des éléments.

La belle introduction que les auteures livrent sur les éléments, les classifications et le rôle des femmes donne déjà un avant-goût appréciable du contenu du livre.

S'ensuivent plus d'une quarantaine de portraits de femmes en sept parties. Des grands noms (Marie Curie et Lise Meitner bien sûr) voisinent avec des femmes moins connues. Après avoir présenté notamment Émilie du Châtelet, Marie-Anne Paulze-Lavoisier et Jane Marcet (connue pour ses travaux de vulgarisation scientifique), les auteures classent les suivantes selon leurs spécialités en chimie. Ainsi, les deuxième et troisième parties sont consacrées à la chimie analytique et instrumentale, les quatrième et cinquième à la radioactivité et la sixième à la chimie industrielle. Le livre se termine sur le thème de l'activisme social.

Aux approches historique, scientifique, humaine et sociale richement documentées, s'ajoutent des informations moins connues. On découvrira qui a introduit le terme d'isotope, ou travaillé sur le para et l'ortho-hydrogène, les différentes facettes de Clara Immerwahr, l'épouse de Fritz Haber, ou

ce que d'autres ont apporté à la chimie stellaire, la couche d'ozone, l'empoisonnement au plomb...

Ce très beau livre, dont l'édition est également de grande qualité – sommaire, index, références bibliographiques, iconographie en couleur – est une nouvelle vraie référence à utiliser pour de multiples usages : montrer les multiples apports des femmes dans les sciences, mais aussi découvrir (et certains chapitres sont remarquablement écrits sur ce point) leur démarche dans la pratique de leur spécialité.

Des portraits de femmes dans leur vie de femme, de scientifique, de fondatrice, de militante, souvent spoliées par les hommes ou leur patron de leurs découvertes et inventions, de leurs conclusions, de leurs techniques ou de leurs recommandations, de leurs apports dans les champs théoriques, conceptuels et expérimentaux : voilà ce que ce magnifique livre nous offre.

Xavier Bataille



Ma thèse en 2 planches 33 thèmes de recherche à la portée de tous !

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

« Et ta thèse, c'est sur quel sujet ?

- l'oxydation des hydrocarbures aromatiques polycycliques et de leurs sous-produits par injection de ferrate de potassium dans la zone saturée.
- certes... »

Il faut bien l'avouer, même pour un.e chimiste de métier, la réponse est quelque peu obscure. Le concours « Ma thèse en 180 secondes » l'a bien compris et invite depuis 2012 les doctorant.es de toutes disciplines à raconter au grand public leurs travaux dans un format elliptique.

La BD de Peb & Fox, un duo d'illustrateurs habitués à dessiner sur des sujets scientifiques, va encore plus loin en nous plongeant dans trente-trois sujets de recherche de l'Université de Lorraine.

Chaque sujet est illustré par une courte histoire en deux planches, teintée de la personnalité de son protagoniste principal : le ou la doctorant(e) candidat(e) du célèbre concours de pitch... C'est ainsi que sous la plume et le pinceau de Peb & Fox, les hydrocarbures aromatiques polycycliques rencontrent un sympathique ver de terre-chevalier Jedi (mais oui) qui commente le succès relatif de quatre oxydants forts (KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 et K_2FeO_4 pour les plus curieux) pour la dégradation des goudrons résiduels dans les nappes phréatiques d'anciens sites industriels. Cette heureuse combinaison d'humour et de précision magnifique de la même manière les trente-deux autres sujets, de l'agronomie à l'économie, de l'écologie aux mathématiques.

L'ensemble est informatif, drôle, et s'apprécie à plusieurs niveaux de lecture en fonction du bagage théorique de chacun. La BD ouvre ainsi une porte dérobée vers « la science en train de se faire » dans les laboratoires lorrains. À consommer sans modération.

Sophie Carenco



Physique de la matière molle Cours, exemples d'application

F. Brochard-Wyart, P. Nassoy, P.-H. Puech
224 p., 29 €
Dunod, Collection Sciences Sup, 2018

Ce livre expose de manière très pédagogique à destination des étudiants d'aujourd'hui la discipline fondée naguère par Pierre-Gilles de Gennes, prix Nobel de physique 1991. Son style de recherche et d'enseignement ne pouvait être mieux restitué que par les témoins très directs et acteurs de son école de pensée que sont les trois auteurs.

Il est organisé en vingt-six « leçons » qui exposent de manière claire et progressive les résultats théoriques, complétés par des encarts les illustrant avec des exemples d'application. Ces leçons sont regroupées en six chapitres qui couvrent les divers champs de la matière molle qu'ont défrichés de Gennes et ses collaborateurs : généralités sur la

matière molle (leçons 1-5), interfaces (leçons 6-13, dont capillarité, mouillage et démoillage), cristaux liquides (leçons 14-15), surfactants (leçons 16-18), polymères (leçons 19-24), et enfin quelques « réalisations prodigieuses » (peinture, tissus iridescents). Les références bibliographiques essentielles sur chaque sujet traité sont regroupées en fin d'ouvrage, classées et numérotées par chapitres. Un index des termes et des noms propres complète cet outil de travail très maniable. Les illustrations sont nombreuses et le plus souvent inspirées par la schématisation concise, la « patte » esthétique qui caractérisait les cours et exposés de P.-G. de Gennes. S'y ajoutent de nombreuses microphotographies très démonstratives des phénomènes évoqués. Des connaissances solides en physique et physico-chimie de la matière molle sont devenues incontournables pour tout chimiste professionnel, chercheur ou ingénieur, qui ne peut plus concevoir ni caractériser un matériau ou une molécule de synthèse sans se préoccuper de ses propriétés collectives aux interfaces, de sa rhéologie ; ce livre apporte enfin une synthèse de la contribution exceptionnelle de Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochart-Wyart et leurs nombreux collaborateurs dans le domaine. Un cours praticable, mais aussi un patrimoine intellectuel.

Signalons qu'une traduction en anglais est parue en 2019 chez CRC Press sous le titre *Essentials of Soft Matter Science*, laquelle devrait trouver un écho en rapport avec le rayonnement scientifique international de l'école française.

Hervé Toulhoat



25 vraies/fausses idées en sciences

Sciences pour tous
65 p.*

Syndicat national de l'édition, 2018

Cet ouvrage de petit format, aux couleurs vives et à la graphie soignée, a été conçu et offert à l'occasion de la Fête de la science 2018.

Généreusement illustré de photographies en pleine page, il regroupe

vingt-cinq affirmations courantes et en examine la véracité. « Les vaccins sont dangereux », « Nous n'utilisons que 10 % de notre cerveau », « Les ordinateurs nous supplanteront un jour », ou encore « La science est plutôt une affaire d'hommes » sont autant de portes d'entrée qui permettent aux auteurs, le groupe Sciences pour tous, d'apporter des éléments historiques, scientifiques, et des données chiffrées pour non seulement répondre à la question par un simple « vrai ou faux », mais surtout de donner au lecteur des pistes de réflexion et d'approfondissement. Le texte est rédigé dans un langage simple et précis, lisible par tout public. Les réponses sont appuyées.

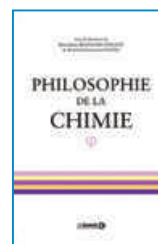
Pour chaque thème, deux ou trois ouvrages, astucieusement présentés en marge du texte par les miniatures de leurs couvertures, sont référencés. Pour les plus jeunes, chaque thème peut aussi être découvert par le biais ludique d'un disque à énigme, inclus dans l'ouvrage papier, une roue cartonnée qui permet de jouer aux questions-réponses et de découvrir la solution encodée dans l'ouvrage.

Ce petit livre constitue une belle invitation à la discussion en famille ou entre amis sur des idées reçues qui méritent d'être revisités dans un contexte où les « fake news » mettent en péril l'accès à une information fiable et non partisane. Il se grignote par chapitre ou se lit d'une traite, et mérite l'intérêt d'un très large panel de lecteurs et lectrices.

Sophie Carenco

*En téléchargement libre : www.sne.fr/app/uploads/2018/10/25-vraies-fausses-idees-en-sciences.pdf

À signaler



Philosophie de la chimie

B. Bensaude-Vincent,
R.-E. Eastes (dir.)

368 p., 39 €

De Boeck Supérieur,
2020

Ce livre, qui réunit les contributions d'une trentaine de spécialistes français et étrangers, présente en vingt et un chapitres l'état de la recherche actuelle dans les principaux domaines de la philosophie de la chimie, avec une forte composante d'histoire de la discipline.

Réalisé sous la forme d'une anthologie, il présente les concepts, problèmes et inquiétudes que les chimistes nous obligent à penser à travers leurs pratiques et réflexions quotidiennes (académiques ou industrielles) et s'attache à décrire les rapports de la chimie à la matérialité et à la société.

L'originalité du livre tient à son organisation, qui combine l'anthologie de textes clés – classiques ou modernes – avec des présentations synthétiques sur chaque thème abordé. Au-delà de sa dimension académique, il s'adresse aussi bien aux étudiants de licence et de master (en philosophie comme en chimie), qu'aux enseignants, techniciens, ingénieurs et chercheurs en chimie.

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° 1019 (décembre 2019)

- Allocution prononcée lors du 67^e congrès national de l'UdPPC, par M.-T. Lehoucq.
- Systèmes de grandeurs (1.2 : Autour du Système international d'unités), par M. Melzani.

Concours « Mendeleïev 2019 »

- Le rêve de Dimitri, par K. Lemée.



N° 1020 (janvier 2020)

- Quelle école voulons-nous ?, par M.-T. Lehoucq.
- Systèmes de grandeurs (2 : Structure des théories et des systèmes d'unités), par M. Melzani.

Concours « Mendeleïev 2019 »

- Tabs'up, par M. Chuto.
- Jeu de cartes « ATOMOS », par S. Hirel.

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

Agenda

24 mars 2020

Symposium Edmond Becquerel

Paris

Voir p. 65.

www.ipvf.fr/edmond-becquerel-symposium

30-31 mars 2020

J2C 2020

Journées Jeunes chercheurs

Orléans

Voir p. 66.

<https://j2c.sciencesconf.org>

31 mars 2020

Avancées en chimie des polymères

Paris

www.college-de-france.fr

5-8 avril 2020

MSB 2020

36th International symposium on

microscale separations and bioanalysis

Saint-Malo

www.msb2020.com

7-8 avril 2020

JFIC 2020

X^e Journées franco-italiennes de la chimie

Toulon

Voir n° 448, p. 57.

<https://jfic2020.univ-tln.fr>

9 avril 2020

Journée DCO-Frances Arnold@Sorbonne

Paris

Voir n° 448, p. 57.

<https://dco-su-spring20.sciencesconf.org>

14-16 mai 2020

Chimie & Terroir

Guéret

Voir p. 65.

www.chimieetsociete.org/chimie-et-terroir.html

16-19 mai 2020

FIM 2020

17^e Forum international de la météo et du climat

Paris

<https://forumeteoclimat.com>

19 mai 2020

Journée scientifique en mémoire de François Couty

Versailles

Voir p. 66.

<https://francoiscouty.sciencesconf.org>

26-27 mai 2020

Food contamination and traceability summit

Munich (Allemagne)

<https://contaminationsummit.com>

27-28 mai 2020

5th Biopesticides Europe conference

Bruxelles (Belgique)

www.wplgroup.com/aci/event/biopesticides-europe

27-28 mai 2020

CO₂ reuse summit

Bruxelles (Belgique)

<https://reuseco2.com>

27-28 mai 2020

Drug delivery 2020

Londres (Royaume-Uni)

<https://drugdelivery.pharmaceuticalconferences.com>

7-11 juin 2020

FACS XVIII

18th French-American Chemical Society meeting

Charleston (SC, États-Unis)

<http://facs-symposium.unistra.fr>

10-12 juin 2020

MEMPRO 7

Intégration des membranes dans les procédés

Montpellier

<http://mempro7.fr>

15-19 juin 2020

EMPOC

European meeting on physical organic chemistry

Karpacz (Pologne)

<http://ces.chem.uni.wroc.pl>

22-26 juin 2020

ECCM 19

European conference on composite materials

Nantes

www.eccm19.org

23-26 juin 2020

21st Tetrahedron symposium

Göteborg (Suède)

www.elsevier.com/events/conferences/tetrahedron-symposium/about

29 juin-1^{er} juillet 2020

HTCD 2020

1st International symposium

on high-throughput catalysts design

Villeneuve d'Ascq

www.htcd2020.eu

30 juin-3 juillet 2020

Current trends in electrochemistry

Paris

Voir p. 66.

<http://cte-gerseq2020.org>

1-3 juillet 2020

RICT 2020

56th International meeting of medicinal chemistry

Bordeaux

www.sct-asso.fr/next-riect.html

5-9 juillet 2020

MACRO 2020

48th World polymer congress

Jeju (Corée du Sud)

www.macro2020.org

5-10 juillet 2020

ISOS 2020

19th International symposium on silicon chemistry

Toulouse

<http://isos2020.enscm.fr>

6-10 juillet 2020

RCTF 2020

Rencontre des chimistes théoriciens francophones

Bordeaux

Voir p. 66.

<https://rctf2020.sciencesconf.org>

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

La parité à la SCF

L'égalité entre les femmes et les hommes est une question récurrente dans nos sociétés développées. Elle est une priorité de l'UNESCO pour atteindre ses objectifs de développement durable à travers le monde. Sous l'impulsion des différents acteurs et actrices (associations, etc.), de nouvelles lois en faveur de l'égalité ont été promulguées. Dans l'enseignement supérieur et la recherche (ESR), de plus en plus d'établissements créent de nouvelles structures, services ou missions égalitaires, pour la mise en place de plans d'action afin de se doter d'une réelle politique égalitaire.

À la Société Chimique de France, qu'en est-il ? En tant que société savante, elle a un rôle essentiel à jouer. Le Conseil d'administration s'est saisi de cette question et lors du dernier séminaire, qui s'est tenu en décembre dernier, un atelier consacré à la question de la parité a été proposé à l'ensemble des participants qui ont travaillé en trois groupes. L'objectif de cet atelier était de faire un premier bilan et d'analyser la situation pour ensuite proposer des actions.

Un premier constat peut être fait. **À l'automne 2019, les femmes représentaient 35 % du total des sociétaires.** Ce chiffre est en deçà de ceux que l'on trouve dans les écoles de la Fédération Gay Lussac où les élèves femmes représentent 42 % de la population totale. Dans les universités, les étudiantes constituaient 55 % de l'effectif global en 2018, mais seulement 39 % pour les disciplines scientifiques. Mais où se place la chimie ? S'il est aisé d'obtenir des chiffres pour les écoles, les parcours universitaires, de licence en particulier, sont de manière générale plus complexes à analyser dans la mesure où nombreux sont les parcours pluridisciplinaires. Néanmoins, il pourrait être intéressant de faire cette analyse.

Au CNRS (données 2017), les femmes représentent 43 % de la population, mais les chiffres diffèrent selon que l'on considère le corps de techniciens, ingénieurs ou chercheurs [1]. Une analyse comparable peut se faire pour les personnels des universités. Ainsi dans le corps des enseignants-chercheurs relevant du groupe 7, disciplines de la chimie (sections 31 à 33), les femmes représentent 38 % de l'effectif total [2].

Un autre point qui nous interroge concerne l'attribution des prix décernés par la SCF pour lesquels on constate une nette surreprésentation des hommes. En 2018 et 2019, les Grands Prix et Prix binationaux ont été décernés à des hommes. En dix ans, huit femmes ont été lauréates sur une quarantaine de prix décernés [3]. Le jury d'experts indépendants s'est dit sensibilisé à la question de la parité mais s'est ému de ne recevoir que des listes quasiment masculines de lauréats potentiels. Mais où sont les femmes chimistes ?

Ce constat n'est pas nouveau et, au printemps 2019, il a été décidé de demander aux entités opérationnelles (sections régionales, divisions scientifiques) de porter une attention particulière aux candidatures féminines.

Les subventions de la SCF aux congrès et colloques sont maintenant dépendantes de la constitution de comités d'organisation prenant en compte la dimension de la parité.

Ces premières mesures, qui visent à montrer que la SCF est une société savante qui s'adresse à l'ensemble de la communauté des chimistes, femmes et hommes, représentent un premier pas et ne sont certainement pas suffisantes.

Au regard de ces analyses, il apparaît que **la SCF devrait se doter d'un plan d'action égalité entre les femmes et les hommes**, à l'instar de ce qui se fait dans les établissements de l'ESR, au sein des organismes (Mission pour la place des femmes au CNRS [4]) ou des universités (Conférence Permanente des chargé.e.s de mission Égalité et Diversité, CPED [5]).

Plusieurs pistes d'action sont envisagées : travailler avec les acteurs et actrices de la question de l'égalité tels que l'association Femmes & Sciences, inciter les candidatures pour les prix l'Oréal-UNESCO *Pour les Femmes et la Science*, organiser des événements mettant en réseau les femmes chimistes tels que les « Global Women's Breakfast » de l'IUPAC [6], qui ont eu lieu le 12 février dernier dans plus de 200 villes et 44 pays avec plus de 5 000 participantes, et d'autres actions que nous devons imaginer, comme par exemple encourager l'alternance à la présidence des sections et des divisions.

À l'issue du séminaire, il a été décidé de constituer un groupe thématique, « **Femmes en chimie** »*, en charge de la question de la parité à la SCF.

Narcis Avarvari, Françoise Conan, Dominique Luneau et Geneviève Pourroy
Groupe de travail « Parité »*

*Contacts : atelier-parite@societechimiquedefrance.fr ; atelier-gt-fem-chim@societechimiquedefrance.fr

[1] *Rapport de situation comparée entre les femmes et les hommes*, CNRS, 2017.

[2] *Vers l'égalité femmes-hommes ?*, *Rapport de l'Enseignement supérieur, Recherche et Innovation, Chiffres clés*, 2019.

[3] Données de la SCF.

[4] www.cnrs.fr/mpdf

[5] www.cped-egalite.fr

[6] <https://iupac.org/global-womens-breakfast>

Cérémonie de remise des Prix SCF 2019

La cérémonie de remise des Grands Prix et Prix binationaux*, organisée par la section régionale Auvergne, se tiendra le mardi **12 mai** à Clermont-Ferrand.

Seront remis le Prix Joseph-Achille Le Bel à Patrick Couvreur, le Prix Pierre Süe à Patrice Simon, le Prix franco-américain à Robert H. Crabtree, le Prix franco-britannique à Jonathan P. Clayden, le Prix franco-italien à Vincenzo Barone et le Prix franco-polonais à Marek Samoc.

Cette journée sera aussi l'occasion de remettre les diplômes aux Membres distingués 2019.

*Voir *L'Act. Chim.*, n° 443, p. 65.

La campagne des Prix 2020 est lancée

Comme chaque année, la SCF lance sa campagne d'appel à propositions afin de décerner ses Grands Prix – Prix Joseph-Achille Le Bel, Prix Pierre Süe, Prix Félix Trombe – et 2020 étant une année paire, les Prix binationaux franco-allemand, franco-chinois, franco-espagnol et franco-portugais.

Pour rappel, les Prix Achille Le Bel et Pierre Süe récompensent des chimistes reconnus pour leurs travaux à l'international qui s'inscrivent dans le cadre des activités de la SCF. Le Prix Félix Trombe est attribué à une personne ayant réalisé un développement remarquable au service de la chimie. Ceci peut concerner une innovation technologique concrétisée par une réalisation industrielle, mais aussi un parcours exceptionnel.

Toutes les propositions de candidatures doivent transiter obligatoirement par les Bureaux des divisions scientifiques et sections régionales qui les transmettront **avant le 14 mai** au siège de la SCF⁽¹⁾. Pour le Prix Félix Trombe, les candidatures présentées par les Bureaux des sections ou divisions doivent être adressées à la division Chimie industrielle **avant le 31 mai**⁽²⁾.

Les lauréats seront connus à l'issue de la réunion du Conseil d'administration prévue en juin prochain.

(1) www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/prix-scf-2020_procedure-3.pdf

(2) www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/prix-felix-trombe_description-et-procedure_2020-3.pdf

Création de groupes de travail

Les réflexions menées lors du séminaire en décembre dernier ont donné lieu à la création de plusieurs groupes de travail dont la mission est de concrétiser des pistes d'actions sur quelques thèmes débattus : la **parité**, avec par exemple le projet de **création d'un groupe thématique « Femmes en chimie »** (voir encadré p. 63), l'insertion professionnelle, les relations avec les sociétés savantes sœurs, la conception et la diffusion d'objets et « goodies » à l'effigie de la SCF.

Tout membre de la SCF est invité à leur faire part de ses réflexions et suggestions*. Les groupes rendront leurs premières conclusions au printemps, lors du prochain Conseil d'administration.

*Contacts : atelier-parite@societechimiquedefrance.fr ; atelier-gt-fem-chim@societechimiquedefrance.fr ; atelier-inser-pro@societechimiquedefrance.fr ; atelier-soc-sœurs@societechimiquedefrance.fr ; atelier-goodies@societechimiquedefrance.fr

Prochain congrès de la SCF

La prochaine grande manifestation trisannuelle de la SCF, **SCF21**, à laquelle sera intégrée la cérémonie de remise des Prix SCF 2020, se tiendra à **Nantes, du 28 juin au 1^{er} juillet 2021**.

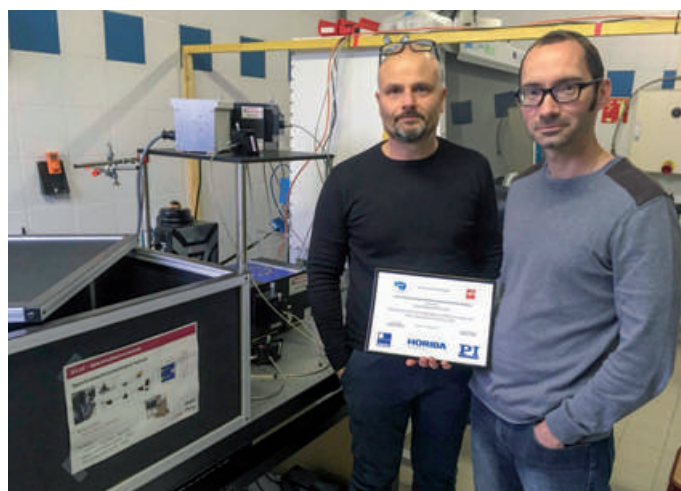
Le congrès s'ouvrira les 26 et 27 juin par un week-end grand public au Muséum de Nantes, sur le thème « Chimie, lumière et couleurs ». S'ensuivront quatre jours d'échanges scientifiques à la Cité des congrès, placés sous l'égide des divisions scientifiques. Le programme comprendra également une demi-journée thématique sur le thème « Chimie, lumière et couleurs ». Ce thème, transversal à la plupart des divisions de la SCF, correspond à une thématique de recherche bien établie en Bretagne-Pays de la Loire et se prête également à la mise en place d'animations attractives pour le week-end grand public.

Prix des divisions

Chimie physique

Prix Instrumentation 2019

• Olivier Alévêque et Éric Levillain



De gauche à droite : Éric Levillain et Olivier Alévêque, Laboratoire Moltech-Anjou.

Ce prix est décerné conjointement par la SCF et la SFP (Société Française de Physique). Les deux lauréats ont été récompensés pour la mise au point d'un banc de mesures spectroélectrochimiques surpuissant dédié à l'étude, en temps réel et en fonction du potentiel appliqué, des caractéristiques optiques d'une molécule électroactive au voisinage d'une électrode ou d'une électrode modifiée par une couche électroactive. Les applications d'un tel système de mesures sont multiples : capteurs, électronique organique, traitement de surfaces...

Ingénieur de recherche au CNRS, diplômé de l'ESIREM (Université de Bourgogne Dijon/Le Creusot), Olivier Alévêque a soutenu une thèse de doctorat spécialité chimie physique en 2011 à Angers. Il est actuellement responsable du plateau CARMA de la Structure Fédérative de Recherche Matériaux (SFR Matrix) de l'Université d'Angers.

Éric Levillain a soutenu une thèse de doctorat de « Spectrochimie, molécules, solides, réactivités » en 1992 (Université de Lille 1). Outre le prix qui lui a été décerné en 2019, il a reçu le prix d'Électrochimie analytique de la SFC (1997) et le prix de la division Chimie physique (1999). Il est responsable de l'un des

cinq groupes du laboratoire Moltech-Anjou (ERDySS), dont fait partie Olivier Alévêque, et directeur de SFR Matrix.

Prix 2020 : appel à candidatures

La campagne des prix 2020 – prix de thèse, prix Jeune chercheur, prix Chercheur confirmé – de la division Chimie physique (DCP) est lancée⁽¹⁾. Les candidats s'engagent à présenter une conférence lors de la Journée de la DCP qui aura lieu à Paris le 15 octobre prochain et à rédiger un article sur leurs travaux qui paraîtra dans *L'Actualité Chimique*.

Date limite pour candidater : 15 avril 2020.

L'appel à candidatures pour le prix Instrumentation est également ouvert. Le lauréat recevra son prix lors de la Journée d'instrumentation qui se tiendra le 14 octobre à Paris.

Date limite pour candidater : 15 juin 2020.

• Pour en savoir plus :

<https://divchimiephysique.wixsite.com/sitedcp/prix>

<https://divchimiephysique.wixsite.com/sitedcp/prix-dinstrumentation>

Polymères

Prix 2020 : appel à candidatures

Les deux prix des divisions Polymères SCF/GFP et SFP/GFP sont attribués tous les deux ans, en alternance avec le Grand Prix du Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP), à des chercheurs jusqu'à 40 ans (année civile) ayant présenté des résultats scientifiques ou techniques originaux et importants dans le domaine des polymères. Il ne s'agit ni d'un prix de thèse, ni du couronnement des travaux d'un chercheur renommé, mais d'une distinction qui permettra d'aider des chercheurs de talent lors d'une étape dans leur carrière.

Les candidats doivent adresser au GFP* un CV (4 pages max.) comprenant leurs titres, le résumé de leurs activités principales et la liste de leurs publications et brevets. Ils devront y joindre les cinq publications les plus marquantes.

Date limite de dépôt du dossier : 20 juin 2020.

*gfp@gfp.asso.fr

Manifestations

24 mars 2020

Symposium Edmond Becquerel

Paris

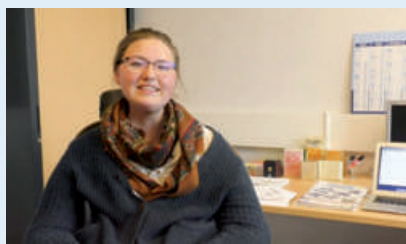
Né le 24 mars 1820, Edmond Becquerel fut membre puis président de l'Académie des sciences. Il a mené ses recherches et ses enseignements au Muséum d'histoire naturelle et au Conservatoire national des arts et métiers. Il est à l'origine d'avancées majeures dans l'étude des effets de la lumière sur les matériaux, avec en particulier la découverte de l'effet photovoltaïque, l'invention du premier procédé de photographie en couleur, l'étude de la phosphorescence. Bien que ses travaux soient reconnus dans le monde entier, il est resté largement méconnu en France, au contraire de son père Antoine et surtout de son fils Henri, découvreur de la radioactivité.

Ce colloque international célébrera le 200^e anniversaire de sa naissance, rendant hommage à un grand savant oublié, à la source de grandes applications du XXI^e siècle.

Inscription en ligne gratuite (dans la limite des places disponibles).

• www.ipvf.fr/edmond-becquerel-symposium

Témoignages de chimistes : la série continue !



Pauline Bacle est postdoctorante à l'Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC) à Sorbonne Université (Paris)

dans le domaine de la chimie théorique appliquée à la géologie. Au cours de sa thèse, elle a suivi une formation en médiation scientifique au Palais de la découverte, où elle a monté un exposé « Chimie virtuelle » avec l'équipe de chimie. Elle nous raconte son parcours et comment sa mobilité réduite ne l'a pas empêchée de s'engager dans la voie qui la passionne.

• <https://youtu.be/gmXhHgZBf8Q>



Benedikt Lassalle est chimiste et scientifique de ligne au synchrotron SOLEIL, un grand accélérateur de particules basé sur le plateau de

Saclay qui accueille des chercheurs pour réaliser des analyses dans de nombreux domaines couvrant la chimie, la biologie et la physique. Il accueille ici une équipe de chercheurs du Laboratoire de chimie de la matière condensée (Sorbonne Université/Collège de France) : Sophie Carencu (chargée de recherche au CNRS), Rémi André (doctorant), Alexy Freitas (postdoctorant), Thi Kim-Chi Le (doctorante) et Cyprien Poucin (doctorant). Nous assistons à une stimulante journée au sein du synchrotron, où l'équipe travaille quasiment jour et nuit afin de réaliser le maximum d'analyses sur la ligne de lumière qui fonctionne 24 heures sur 24.

• <https://youtu.be/njGJ3J2MQiY>

Retrouvez l'ensemble des vidéos sur la chaîne YouTube de la SCF :

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



14-16 mai 2020

Chimie & Terroir

Guéret

En mai prochain, la ville de Guéret (Creuse) accueillera la **douzième édition des rencontres « Chimie & Terroir »** de la Commission Chimie et Société de la Fondation de la Maison de la Chimie.

Ateliers, démonstrations, discussions... mettront en lumière de nombreux thèmes liés principalement au terroir creusois et limousin : agroressources, tapisserie, gastronomie, environnement, céramiques...

Les classes seront accueillies les 14 et 15 mai (inscription obligatoire) et la journée du 16 mai sera ouverte à tous.

Venez rencontrer et échanger avec les animateurs autour d'expériences et d'ateliers pour tous les âges.

Entrée libre et gratuite.

• www.chimieetsociete.org ; @ChimieEtSociete

30-31 mars 2020

J2C 2020

Journées Jeunes chercheurs

Orléans

Ces journées scientifiques ont pour vocation de créer un moment de partage et d'échange entre les étudiants et les jeunes chercheurs, principalement de la Région Centre-Val de Loire. Il s'agit d'un événement promouvant la recherche scientifique, organisé par des étudiants pour les jeunes chercheurs, qu'ils soient stagiaires, doctorants, jeunes ingénieurs, assistants ingénieur, postdoctorants... L'objectif est de se mettre en situation de conférence dans un climat moins formel pour s'entraîner à la prise de parole ou à la présentation d'un poster, et de mettre en avant l'avancement scientifique de la Région.

La rencontre s'effectue sur deux jours afin de laisser l'opportunité aux participants d'assister à un large panel de présentations (conférences, posters), de partager leur savoir et leurs opinions sur toutes les thématiques abordées. Ces journées permettent également de mettre en avant les différents laboratoires représentés par les jeunes et de découvrir leurs techniques et savoir-faire.

Évènement entièrement gratuit.

• <https://j2c.sciencesconf.org>

19 mai 2020

Journée scientifique en mémoire de François Couty

Versailles

En partenariat avec la division Chimie organique, ce symposium rassemblera des chimistes de renom que François Couty appréciait humainement et scientifiquement. Conférenciers invités : Janine Cossy (ESPCI, Paris), Olivier David (Institut Lavoisier, Versailles), Pierre Deprez (Galapagos, Romainville), Gwilherm Evano (Université libre de Bruxelles, Belgique), Sami Lakhdar (LCMT, Université de Normandie, Caen), Jacques Maddaluno (COBRA, Université de Normandie, Rouen), Ilan Marek (Technion-Israel Institute of Technology, Israël), Pierre Mialane (Institut Lavoisier, Versailles), Anna Proust (Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Paris), Nicolas Rabasso (Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay).

Inscription gratuite mais obligatoire (nombre de places limité).

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

30 juin-3 juillet 2020

Current trends in electrochemistry

41th Meeting of the Electrochemistry Group of the Spanish Royal Society of Chemistry & 1st French-Spanish workshop on electrochemistry

Paris

Cette réunion, organisée conjointement par la subdivision Électrochimie de la SCF et le groupe Électrochimie de la Société royale espagnole de chimie (RSEQ), réunira des scientifiques académiques travaillant dans différents domaines de l'électrochimie autour de deux événements couplés. L'objectif est de couvrir un large éventail de recherches et de créer une atmosphère propice à l'échange, ce qui devrait contribuer à encourager l'interaction et à renforcer les collaborations entre les communautés électrochimiques française et espagnole.

Un atelier programmé le 3 juillet sera exclusivement consacré aux contributions orales invitées de jeunes chercheurs récompensés en électrochimie des deux pays.

Principaux thèmes abordés : électrochimie analytique, bio-électrochimie, stockage et conversion d'énergie électrochimique, électrochimie des matériaux, technologie et ingénierie des processus électrochimiques, électrochimie moléculaire, théorie et électrochimie fondamentale.

• <http://cte-gerseq2020.org>

6-10 juillet 2020

RCTF 2020

Rencontre des chimistes théoriciens francophones

Bordeaux

Cette manifestation biennale du Réseau français de chimie théorique (RFCT) a pour vocation de réunir l'ensemble des acteurs de la recherche dédiée à la chimie théorique. La subdivision Modélisation et simulation s'associe à cette manifestation qui couvrira un large panel de thématiques allant des développements méthodologiques de pointe aux applications repoussant les limites des méthodes les plus modernes de la chimie théorique et computationnelle : réactivité, dynamique réactionnelle, spectroscopie, systèmes biologiques, solvation, liquides, méthodologie en structure électronique, relativité, matière condensée, interfaces, matériaux et propriétés, états excités, photochimie, transport, cinétique, thermodynamique.

• <https://rctf2020.sciencesconf.org>

Nouvel article de « L'Actualité Chimique Découverte »

**l'actualité
chimique**
Découverte



Découvrez le nouvel opus dédié au synchrotron SOLEIL, basé sur l'article de Sylvain Clède paru en novembre dernier*.

Les articles de la rubrique web « AC Découverte » – *L'Actualité Chimique* revisitée pour les lycéens, étudiants et enseignants – sont enrichis par des supports pédagogiques animés et interactifs, guidés par la pieuvre chimiste Molie. Des quiz permettent aux élèves de contrôler l'acquisition des nouvelles notions et d'enrichir leur culture générale autour de la chimie.

Nous vous invitons à diffuser largement autour de vous ces articles en ligne, en particulier auprès des lycéens, étudiants (bac + 1-2) et enseignants.

*Clède S., Un classe prépa au synchrotron SOLEIL, *L'Act. Chim.*, 2019, 444-445, p. 93.

www.lactualitechimique.org/Ressources/AC-Decouverte/Une-visite-au-synchrotron-SOLEIL

Des nanomatériaux composites à libération de médicaments sous lumière infrarouge

Émergence de la nanomédecine théranostique

Aujourd'hui, des milliers de groupes de recherche dans le monde travaillent aux interfaces de la physique, la chimie, la biologie et la médecine. Ces travaux posent les jalons d'une nouvelle discipline nommée nanomédecine, qui permet de mettre en application des nanomatériaux à des fins thérapeutiques [1-3]. Ainsi, les nanoparticules magnétiques permettent déjà un traitement en clinique par l'hyperthermie magnétique couplée à l'imagerie de résonance magnétique (IRM). Les nanoparticules d'or sont envisagées pour la photothérapie et l'imagerie aux rayons X. De même, les silices mésoporeuses apparaissent comme des outils très prometteurs en nanomédecine pour l'encapsulation de très grandes quantités de médicaments, libérables en fonction de stimuli locaux physiologiques (pH, redox, enzymes) ou actionnés à distance par des ondes applicables en clinique (champs magnétiques, ultrasons, lumière).

Des matériaux carbonés pour la photothérapie et l'imagerie

Parmi les nanomatériaux théranostiques innovants, les matériaux carbonés tels que les nanotubes de carbone (NTC) ou les feuillets de graphène (FG) ont émergé de manière significative dans de nombreuses recherches au cours des deux dernières décennies [4-5]. La propriété des NTC d'absorber la lumière dans la région du proche infrarouge (IR) (plage de 700-1 300 nm), où les tissus biologiques sont relativement transparents, et de convertir ces photons en chaleur locale les rend très intéressants pour la photothérapie. Plusieurs travaux ont notamment montré l'utilisation de NTC comme supports pour le chargement d'agents thérapeutiques. Ainsi, des NTC stabilisés par un polymère ont permis notamment le chargement du médicament par empilement de type π -stacking (interactions π - π entre cycles aromatiques) [6-7].

Concernant leur utilisation en tant qu'outils d'imagerie, certains types de NTC, notamment les mono-parois, ont également été étudiés comme agents de contraste pour les imageries de fluorescence infrarouge, photo-acoustique et de spectroscopie Raman [8]. Ainsi, ces modalités d'imagerie pourraient être combinées à l'IRM et à la manipulation magnétique par l'encapsulation de nanoparticules magnétiques à l'intérieur de la cavité des NTC [9] dans le but d'apporter à ces matériaux un incroyable panel de modalités médicales.

Compte tenu de leurs dimensions (plusieurs microns en longueur pour les NTC), une application comme agents circulant dans le système sanguin est peu envisageable. Cependant, ils présenteraient un énorme potentiel en tant que composants de matériaux implantables, en particulier dans le domaine des biomatériaux intelligents.

Des nouvelles propriétés seraient ainsi apportées en les incorporant dans des matrices polymères implantables. Ils permettraient d'améliorer la stabilité mécanique de la matrice polymère implantable, de favoriser l'adhésion cellulaire grâce à l'administration locale de principes actifs, et de suivre l'évolution de l'implant par imagerie.

Enjeux du revêtement et de la fonctionnalisation des matériaux carbonés

Un problème clé et inhérent des matériaux carbonés est leur hydrophobicité intrinsèque. Compte tenu de la nature hydrophobe des NTC nus, il est nécessaire de développer des stratégies de revêtements biocompatibles dans le but de limiter les effets indésirables tels que la toxicité, l'adsorption de protéines du milieu physiologique ou la réaction inflammatoire. De telles stratégies sont indispensables pour assurer la dispersion des NTC dans les solutions aqueuses, en utilisant soit l'adsorption non covalente des polymères amphiphiles à leur surface, soit un greffage covalent de polymères hydrophiles. Cependant, ces deux approches peuvent poser des problèmes du fait de la désorption de polymères faiblement ancrés à la surface pour la première, et d'une hydrophilicité limitée en raison d'un taux de greffage trop faible du polymère pour la seconde.

Une solution alternative est de revêtir la surface de NTC par de la silice mésoporeuse (« mesoporous silica », MS), car celle-ci apporte de nombreux avantages tels qu'une bonne biocompatibilité, une modification chimique de surface très polyvalente et un procédé peu coûteux. Le revêtement de MS induit une augmentation importante de la surface spécifique du matériau composite, allant de plusieurs dizaines de $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ pour le NTC sans silice jusqu'à $1\,000 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ avec essentiellement des mésopores ayant une taille de 2 à 3 nm. Ces caractéristiques rendent ces matériaux composites particulièrement intéressants pour la délivrance de médicaments.

Nanocomposites à libération de médicaments sous lumière infrarouge

Dans le cadre de nos travaux de recherche (développés dans les unités CNRS de l'IPCMS et l'ICPEES à Strasbourg et en collaboration avec l'Inserm), nous avons élaboré une nouvelle classe de matériaux composites théranostiques à base de matériaux carbonés et de silices poreuses (figure 1). Un premier objectif a été d'appliquer des stratégies de revêtements de MS autour de NTC et FG avec un contrôle de l'épaisseur de la coque de silice. Un deuxième objectif a été d'optimiser la charge en médicaments (doxorubicine dans notre cas, DOX)

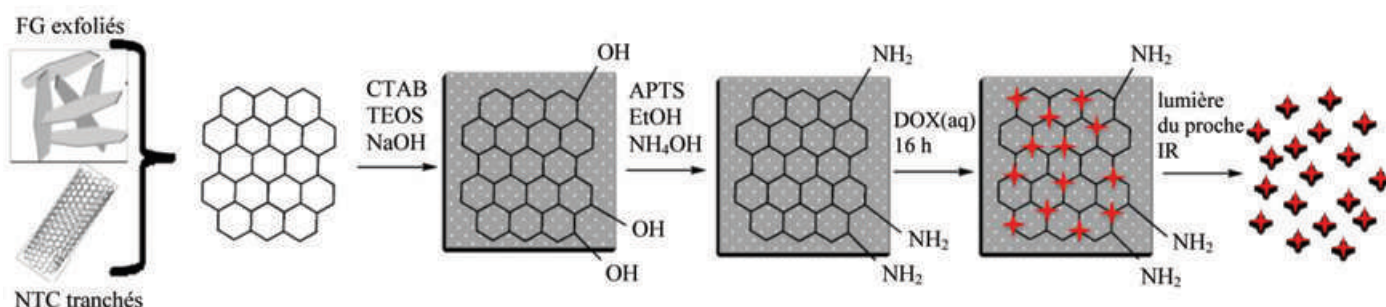


Figure 1 - Schéma représentant le dépôt de couches de silices poreuses autour de matériaux carbonés. Adapté de [10] avec autorisation, © Wiley, 2018. FG : assemblage de feuillets de graphène avec un nombre de couches inférieur ou égal à 5 ; CTAB : cétyl triméthylammonium bromide ; APTS : polysiloxane ; DOX : doxorubicine.

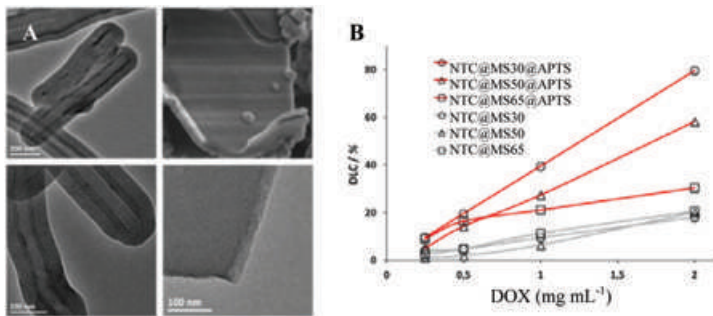


Figure 2 - A) Images TEM de NTC@MS et FG@MS ; B) profils de chargement de doxorubicine (DOX) sur différents NTC@MS. Adapté de [10] avec autorisation, © Wiley, 2018.

dans de tels composites. Le troisième objectif a consisté à étudier la libération de médicaments sous lumière du proche infrarouge.

Revêtement des NTC et FG par de la silice poreuse

Les NTC ont d'abord été traités dans un mélange d'acides (nitrique et sulfurique) sous ultrasons dans le but de les raccourcir et de limiter l'effet « fibre d'amiante ». Les FG ont été obtenus par exfoliation du graphène sous ultrasons et en présence d'un surfactant en milieu aqueux dans le but de permettre un dépôt de silice plus homogène. Puis une procédure adaptée de type « sol-gel » en présence de surfactant micellaire (cétyle triméthylammonium bromide, CTAB) a été utilisée pour recouvrir les NTC et les FG d'une coquille de MS uniforme. La figure 2A présente les images en microscopie électronique de deux composites (NTC@MS et FG@MS). L'épaisseur de la coque de silice poreuse est ajustable, avec des dimensions allant de 8 à 60 nm en fonction de la durée de l'étape de la condensation et de la quantité de précurseurs de silice utilisée. De plus, ces nanocomposites présentent une surface spécifique autour de 800 m² g⁻¹ avec une distribution de taille de pores monomodale de l'ordre de 2,5 nm.

Chargement de médicaments antitumoraux

Dans cette étude, pour chacun des deux systèmes étudiés, nous avons montré que la modification de surface des différents composites avec des couches de polysiloxane (APTS) a permis d'améliorer de façon très importante la quantité de médicaments chargés par rapport aux surfaces non modifiées. La figure 2B présente les profils de chargement de médicaments (« drug loading capacity », DLC) obtenus avec [DOX] pour différents NTC@MS. Par exemple, avec une concentration en DOX de 2 mg mL⁻¹, le NTC@MS30@APTS présente une capacité de charge en médicaments de près de 80 %, alors que la surface du support non modifié, NTC@MS30, ne présente une charge que de 18 %. Pour comprendre cet effet, des études d'imagerie MET ont été réalisées et ont montré que la couche de polysiloxane agissait comme une sorte d'éponge attirant les molécules de DOX qui s'auto-assemblent à la surface de la nanoparticule.

Étude de la libération de médicaments sous la lumière infrarouge

Nous avons ensuite étudié la libération de médicaments induite sous lumière IR, qui permet de convertir l'onde photonique en chauffage localisé, à partir de ces deux nanocomposites (figure 3). Dans une première expérience, deux échantillons NTC@MS et FG@MS ayant des charges très élevées en DOX (1,6 et 3,2 fois la masse en composites CNT@MS) ont été testés avec une exposition d'une heure à la lumière IR; les résultats montrent une libération de DOX dans les deux cas (188 et 44 µg mL⁻¹ vs. 12 et 13 µg mL⁻¹ pour les contrôles sans IR). D'autre part, nous avons également appliqué

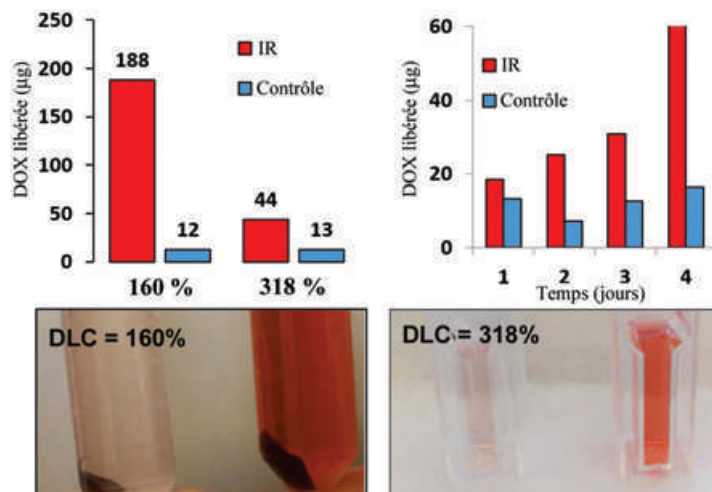


Figure 3 - Expériences de libération de doxorubicine (DOX) sous lumière infrarouge (IR). Adapté de [10] avec autorisation, © Wiley, 2018.

des rayonnements IR sous pulses présentant un intérêt certain en nanomédecine, car cela permet une libération contrôlée du médicament à différents moments programmés. Nous avons ainsi testé des séquences pulsées d'irradiation de 15 minutes avec une pause d'une heure, une fois par jour et pendant quatre jours. Pour ces mêmes échantillons, une augmentation substantielle et régulière de la quantité de DOX libérée a été observée après chaque jour consécutif d'exposition à la lumière IR pour atteindre jusqu'à plus de 60 µg mL⁻¹ de DOX libérée en solution, ce qui correspond à une quantité quatre fois plus importante par rapport au contrôle sans illumination IR (16 µg g mL⁻¹ de DOX libérée).

La conception de « nanoconstructions » encapsulant une charge élevée de médicaments, présentant une interface biocompatible et capable de libérer le médicament *via* des stimuli externes est devenue un défi dans le domaine des futurs matériaux pour la santé. Dans le cadre de nos travaux, nous avons montré que les matériaux carbonés composites revêtus de silice poreuse sont des matériaux prometteurs permettant de relever ce type de défi.

[1] Mura S., Couvreur P., Nanotheranostics for personalized medicine, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2012**, *64*, p. 1394.
 [2] Lammers T., Aime S., Hennink W.E., Storm G., Kiessling F., Theranostic nanomedicine, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, p. 1029.
 [3] Mertz D., Sandre O., Bégin-Colin S., Drug releasing nanoplatfoms activated by alternating magnetic fields, *Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj.*, **2017**, *1861*, p. 1617, doi: 10.1016/j.bbagen.2017.02.025.
 [4] Cha C., Shin S.R., Annabi N., Dokmeci M.R., Khademhosseini A., Carbon-based nanomaterials: multifunctional materials for biomedical engineering, *ACS Nano*, **2013**, *7*, p. 2891.
 [5] Kostarelos K., Bianco A., Prato M., Promises, facts and challenges for carbon nanotubes in imaging and therapeutics, *Nat. Nanotechnol.*, **2009**, *4*, p. 627.
 [6] Ali-Boucetta H., Al-Jamal K.T., McCarthy D., Prato M., Bianco A., Kostarelos K., Multiwalled carbon nanotube-doxorubicin supramolecular complexes for cancer therapeutics, *Chem. Commun.*, **2008**, *4*, p. 459.
 [7] Madani S.Y., Naderi N., Dissanayake O., Tan A., Seifalian A.M., A new era of cancer treatment: carbon nanotubes as drug delivery tools, *Int. J. Nanomedicine*, **2011**, *6*, p. 2963.
 [8] Gong H., Peng R., Liu Z., Carbon nanotubes for biomedical imaging: the recent advances, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2013**, *65*, p. 1951.
 [9] Liu X. et al., Design of covalently functionalized carbon nanotubes filled with metal oxide nanoparticles for imaging, therapy, and magnetic manipulation, *ACS Nano*, **2014**, *8*, p. 11290.
 [10] Wells C., Völlin-Bringel O., Fiegel V., Harlepp S., Schueren B.V. der, Bégin-Colin S., Bégin D., Mertz D., Engineering of mesoporous silica coated carbon-based materials optimized for an ultrahigh doxorubicin payload and a drug release activated by pH, T, and NIR-light, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*, 1706996, doi: 10.1002/adfm.201706996.

Cette fiche a été réalisée par **Damien MERTZ**, chargé de recherche au CNRS à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS, UMR 7504 CNRS-Université de Strasbourg, damien.mertz@ipcms.unistra.fr), et **Dominique BÉGIN**, directeur de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES, UMR 7515 CNRS-Université de Strasbourg, dominique.begin@unistra.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**	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 145 €	<input type="checkbox"/> 160 €	Particuliers <input type="checkbox"/> 55 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 160 €	<input type="checkbox"/> 175 €	Lycées <input type="checkbox"/> 70 €
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 245 €	<input type="checkbox"/> 260 €	Institutions <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 et Alexandrie dans l'Antiquité (janv. 2020) : 25 €
- 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



CHIMIE & TERROIR

Osez l'expérience !

Ateliers, animations, rencontres

14 - 16 mai 2020

Espace André LEJEUNE, GUÉRET

Entrée libre et gratuite
www.chimieetsociete.org

