

Des matériaux bio-inspirés pour la décontamination d'agents toxiques

Résumé Le traitement de surface et l'impression moléculaire sont des techniques dont les avancées permettent aujourd'hui de développer des matériaux doués de véritables propriétés actives et utilisables dans des applications dans le domaine de la dépollution chimique. L'immobilisation d'épurateurs sur support textile a conduit à accélérer la dégradation d'agents neurotoxiques organophosphorés dans des conditions douces, apportant une plus-value sur le plan de l'auto-décontamination comparativement à un simple matériau absorbant. La préparation de polymères imprimés débouche sur des matériaux capables de piéger sélectivement un contaminant, mais aussi de le détoxifier ou le dégrader, par exemple pour lutter contre les vésicants et les agents organophosphorés neurotoxiques de type V.

Mots-clés Chimie supramoléculaire, matériaux bio-inspirés, fonctionnalisation de surface, polymères imprimés, enzymes artificielles, neurotoxiques, vésicants.

Abstract **Bio-inspired materials for the decontamination of toxic agents**
Surface treatment and molecular imprinting are processes allowing the development of advanced materials endowed with real active in the case of chemical depollution. The immobilization of scavengers on a textile led to a support able to accelerate the degradation of organophosphorus nerve agents under mild conditions, providing high value in terms of self-decontamination compared to a simple absorbent material. The preparation of imprinted polymers opens the way to materials able to both selectively trap and detoxify a substrate. This is a promising approach to fight against vesicants and V agents.

Keywords Supramolecular chemistry, bio-inspired materials, surface functionalization, imprinted polymers, artificial enzyme, nerve agents, vesicants.

L'idée de la chimie bio-inspirée est de s'inspirer du monde biologique et de permettre par exemple d'accéder à de nouveaux catalyseurs susceptibles de reproduire le site actif d'enzymes (*figure 1a*) [1]. Cette approche présente l'avantage de s'affranchir de certains inconvénients liés à l'utilisation de protéines naturelles : les problèmes de taille des molécules, leur sensibilité aux conditions du milieu, et leur production souvent complexe et parfois coûteuse. Une enzyme artificielle est ainsi une molécule synthétique créée à partir d'un système « hôte » responsable de la liaison sélective avec le substrat. L'aménagement fonctionnel de cette structure « hôte » réalisé par l'introduction de groupements spécifiques peut lui conférer une activité catalytique. L'immobilisation d'une enzyme artificielle par traitement de la surface d'un support (*figure 1b*),

ou bien l'introduction d'un catalyseur dans le cœur même d'un matériau polymère (*figure 1c*), ouvre ainsi des possibilités vers de nouvelles applications. Si cette solution est à l'origine d'une interaction privilégiée entre le matériau et un substrat, ce type de procédé souffre parfois d'une faible stabilité en termes d'immobilisation de molécules [2]. La création de cavités au sein d'un polymère permet de renforcer la résistance de l'immobilisation, mais cette stratégie peut perdre en efficacité en raison d'un défaut d'accessibilité des cavités [3]. Le développement de catalyseurs artificiels nécessite de s'appuyer sur des plateformes capables de reconnaître le substrat, de diminuer l'énergie d'activation de la réaction chimique, et de permettre une libération aisée du produit obtenu à la fin du processus.

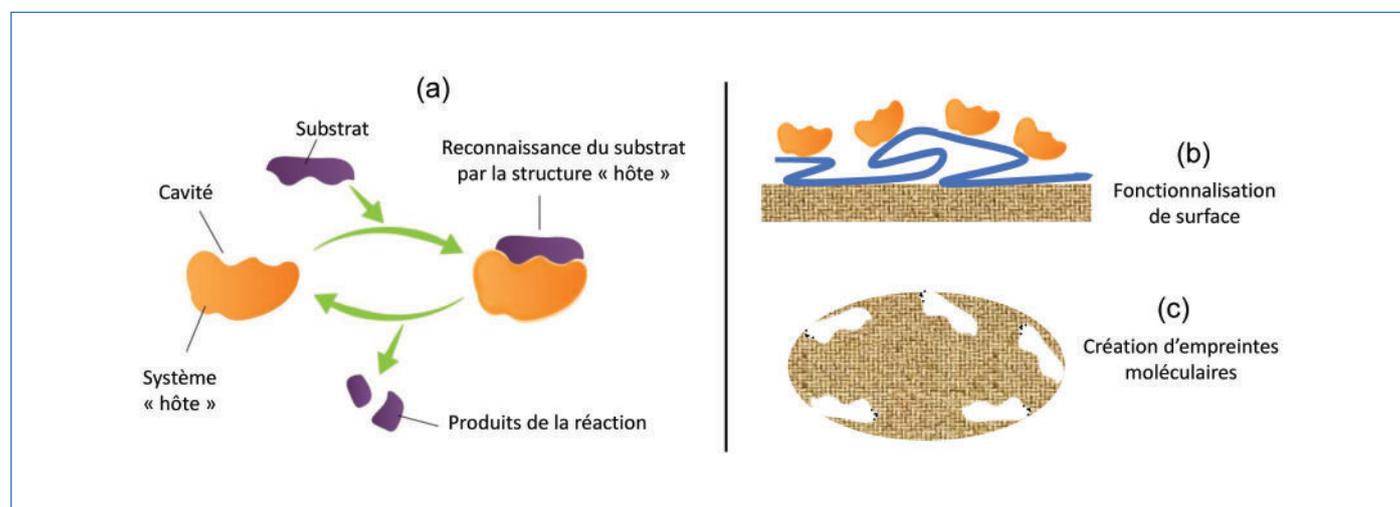


Figure 1 - Développement de matériaux bio-inspirés (a), par fonctionnalisation de surface (b), ou par création d'empreintes moléculaires (c).

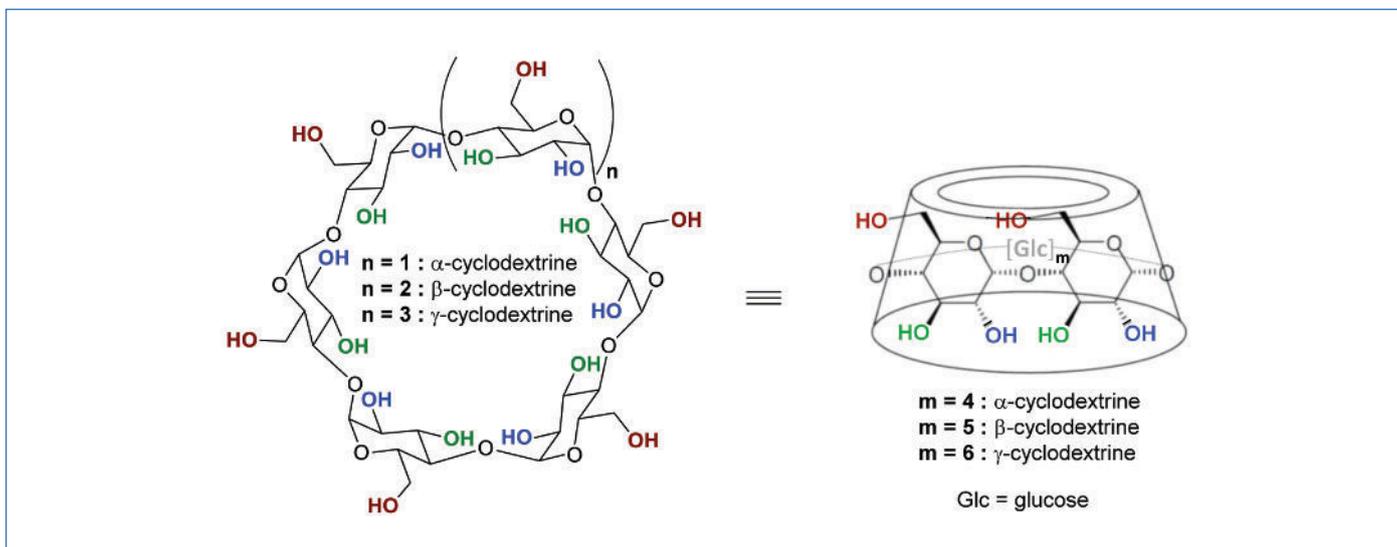


Figure 2 - Structure de cyclodextrines naturelles.

Apporter des fonctionnalités biomimétiques à un matériau par traitement de surface

Le greffage de molécules sur un support textile permet d'accéder à des matériaux présentant une haute valeur ajoutée. L'immobilisation de cyclodextrines sur une surface textile constitue à ce titre une voie d'intérêt originale pour développer des matériaux bio-inspirés [4].

Les cyclodextrines : des structures clés dans la chimie bio-inspirée

Les cyclodextrines sont des systèmes « hôtes » constitués d'une cage délimitant une cavité hydrophobe, ce qui les rend particulièrement attrayantes pour faciliter l'auto-assemblage entre espèces réactives, en particulier dans l'eau. Elles comptent parmi les premières structures utilisées pour les phénomènes de reconnaissance « hôte/invité ». Ces composés trouvent de nombreuses applications en pharmacie, en cosmétique, dans le domaine médical, de l'alimentaire, de l'hygiène, de la radiologie, de l'agrochimie, du secteur de l'emballage, ou encore du traitement des eaux [5].

Les cyclodextrines sont des molécules pouvant être obtenues par dégradation enzymatique de l'amidon. Les cyclodextrines dites natives correspondent à des macrocycles d'origine naturelle et de forme toroïdale constitués de plusieurs unités glucopyranose reliées entre elles par des liaisons osidiques α -1,4. Les structures les plus courantes comportent six, sept ou huit unités glucose et sont respectivement dénommées α -, β - et γ -cyclodextrines (figure 2). La variation de taille de la cavité interne confère à ces cyclodextrines une sélectivité de substrat, et la présence des groupements hydroxyles sur l'extérieur du cône leur assure une certaine hydrosolubilité.

La fonctionnalisation de ces cyclodextrines permet d'introduire différents groupements pouvant transformer ces oligosaccharides en de véritables catalyseurs synthétiques. Breslow fut le pionnier dans la conception d'enzymes artificielles à base de cyclodextrines. En introduisant deux motifs imidazole sur la face primaire de la β -cyclodextrine, il a pu mimer l'activité d'une ribonucléase impliquée dans l'hydrolyse de l'ARN [6]. Depuis, ces structures se sont montrées particulièrement efficaces pour accéder à des épurateurs d'agents organophosphorés neurotoxiques [7].

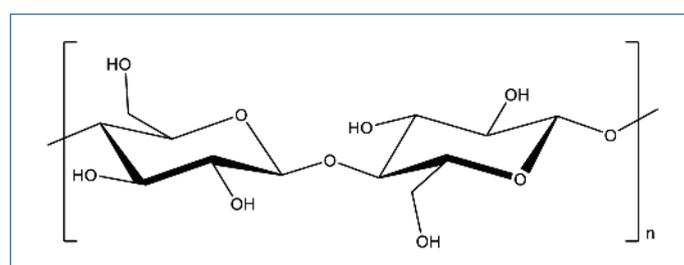


Figure 3 - Structure de la cellulose.

La cellulose, un support biosourcé pour des applications biomédicales

La cellulose est un composé organique issu de la biomasse. Elle est constituée d'une chaîne d'unités D-glucose reliées entre elles par une liaison glycosidique β -1,4 (figure 3). Des modifications chimiques sont possibles sur les fonctions alcools, et en premier lieu sur les fonctions alcools primaires. La cellulose est de plus en plus utilisée comme support technique pour des applications dans le domaine biomédical du fait de sa biocompatibilité. Par exemple, elle sert de support pour des biocapteurs (détections d'ADN, de l'activité de protéines), pour des systèmes de libération contrôlée de principe actif, comme filtre pour la purification du sang et la dialyse rénale.

Le haut poids moléculaire des chaînes, la cristallinité et la formation de nombreuses liaisons hydrogène entre les chaînes entraînent une faible solubilité dans les solvants usuels. En conséquence, les conditions utilisées sont souvent contraignantes et peuvent limiter le développement de ses applications. Dans le cas d'applications sur les fibres celluloseuses, la modification en phase hétérogène peut s'avérer intéressante à développer.

Vers le développement de textiles « intelligents »

Ces dernières années ont vu véritablement s'accroître les applications de textiles de cellulose dits « intelligents ». Des textiles protecteurs ont notamment vu le jour en intégrant des principes actifs susceptibles de leur procurer des propriétés antimicrobiennes, anti-odeurs, anti-UV, antisalissures [8]. De surcroît, les cyclodextrines présentent un potentiel important pour l'industrie éco-textile avec l'accès à des produits

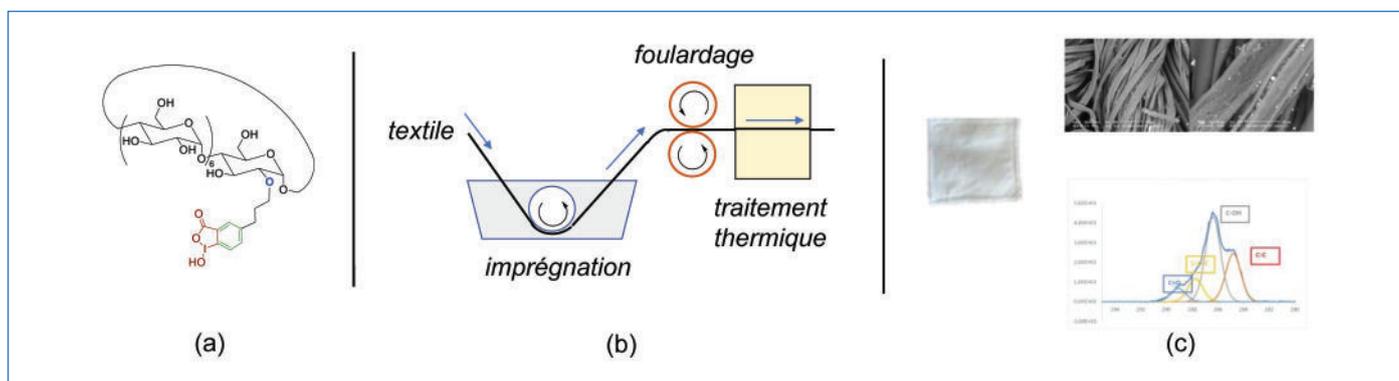


Figure 4 - Illustration de l'immobilisation d'un épurateur (a) par la technique de foulardage (b) et caractérisation du support fonctionnalisé (MEB et XPS) (c).

plus respectueux de l'environnement. Dans ce cadre, l'élaboration de textiles capables non seulement d'emprisonner les molécules d'agents polluants, mais également de les dégrader en métabolites non toxiques dans des conditions douces, constituerait une réelle avancée technologique. Différents procédés de traitement de surface demeurent envisageables, et l'établissement de liaisons covalentes entre certains groupements fonctionnels du support textile et de l'enzyme artificielle reste la méthode d'immobilisation de choix pour permettre une fixation suffisamment stable.

La cellulose, un support naturel pour une enzyme artificielle

La cellulose a été très souvent utilisée pour l'immobilisation de macromolécules naturelles, notamment des protéines. C'est également un support de choix pour la fixation de cyclodextrines [9]. En effet, la cellulose et les cyclodextrines présentent des caractéristiques complémentaires et particulièrement intéressantes pour le développement de textiles à haute valeur ajoutée en combinant les propriétés d'adsorption de la cellulose et la capacité des cyclodextrines à former des complexes d'inclusion avec une large gamme de molécules « invitées ». Un des verrous technologiques à relever lors d'une fixation covalente de cyclodextrines sur la surface de la cellulose reste le maintien d'une bonne accessibilité de la cavité oligosaccharidique aux molécules invitées. Les groupes hydroxyles présents dans la cellulose et les cyclodextrines peuvent ainsi réagir par estérification avec un acide polycarboxylique pour former des liens covalents suffisamment stables. De nombreux exemples sont décrits dans la littérature avec des cyclodextrines natives [10]. Un tel processus nécessite toutefois des températures relativement élevées, de l'ordre de 180 °C, auxquelles doivent résister les dérivés que l'on souhaite immobiliser, ce qui serait peu envisageable pour l'immobilisation d'enzymes artificielles basées sur le motif d'une cyclodextrine.

Transformation de la cellulose en textile biomimétique

Nous nous sommes ainsi intéressés à l'immobilisation d'un épurateur d'agents organophosphorés neurotoxiques, à base de cyclodextrine, que nous avons développé dans notre équipe (figure 4a). Ce composé avait montré une activité intéressante pour accélérer l'hydrolyse du soman en produit non toxique. La fonctionnalisation de la cellulose a été appréhendée sur la base d'un traitement de surface afin de pouvoir lier le dérivé de cyclodextrine sans modification de la structure de l'épurateur et a fait l'objet d'un dépôt de brevet [11]. La formation préalable d'un polymère de cyclodextrine par un

agent de réticulation n'ayant pas donné les résultats escomptés, le greffage chimique direct de la molécule d'intérêt sur la cellulose par la technique de foulardage (figure 4b) selon un procédé industrialisable a été mis en œuvre. L'acide 1,2,3,4-butanetétracarboxylique a été utilisé comme agent de pontage, celui-ci ayant donné de meilleurs résultats que l'acide succinique, ou bien encore l'acide citrique. Du fait de la sensibilité de l'épurateur à haute température et de sa dégradation partielle à partir de 120 °C, différents protocoles de traitement thermique ont été testés dans un cadre pré-industriel pour préserver la structure de l'enzyme artificielle. Une analyse préliminaire a consisté à évaluer la prise de masse après traitement thermique et à réaliser différentes étapes de rinçage pour éliminer les réactifs résiduels.

Afin de prendre en compte les conditions d'usage, des tests de frottement (selon des procédés utilisés dans le domaine textile) ont été mis en œuvre pour évaluer la résistance de l'immobilisation. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB) a permis la détermination de la composition chimique de la surface examinée avant et après frottements, et de révéler notamment la présence d'iode qui est un élément que l'on retrouve spécifiquement dans la structure de l'enzyme artificielle. Ces études ont été complétées par une analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) qui a prouvé non seulement la présence du dérivé de cyclodextrine sur le support, mais également l'absence de réactifs résiduels utilisés lors du greffage (figure 4c). Toutefois, l'ensemble de ces analyses ne permettait pas de présager de la quantité d'épurateur actif déposée sur la surface textile, ni de sa capacité à dégrader un agent neurotoxique une fois greffé sur le support. Une caractérisation plus fine a ainsi reposé sur la détermination du taux de dérivé oligosaccharidique immobilisé sur le support textile et dont la cavité reste accessible (« taux de sites accessibles ») pour permettre une bonne efficacité de l'épurateur contre l'agent organophosphoré (activité OPasique). Afin de valider la preuve de concept, nous avons réalisé des prototypes d'éponge par assemblage de deux épaisseurs de textile fonctionnalisé. Nous avons évalué en premier lieu l'activité OPasique sur un pesticide organophosphoré, le méthyl paraoxon, étape nécessaire avant le passage sur arme chimique (figure 5a). Cependant, il n'y avait pas de possibilité d'effectuer un suivi cinétique en continu après immobilisation de l'épurateur sur le support textile, conformément au protocole d'évaluation en solution [12]. La technique a consisté à plonger l'éponge dans une solution contenant le pesticide organophosphoré, puis à effectuer des prélèvements à intervalles de temps réguliers pour mesurer l'absorbance

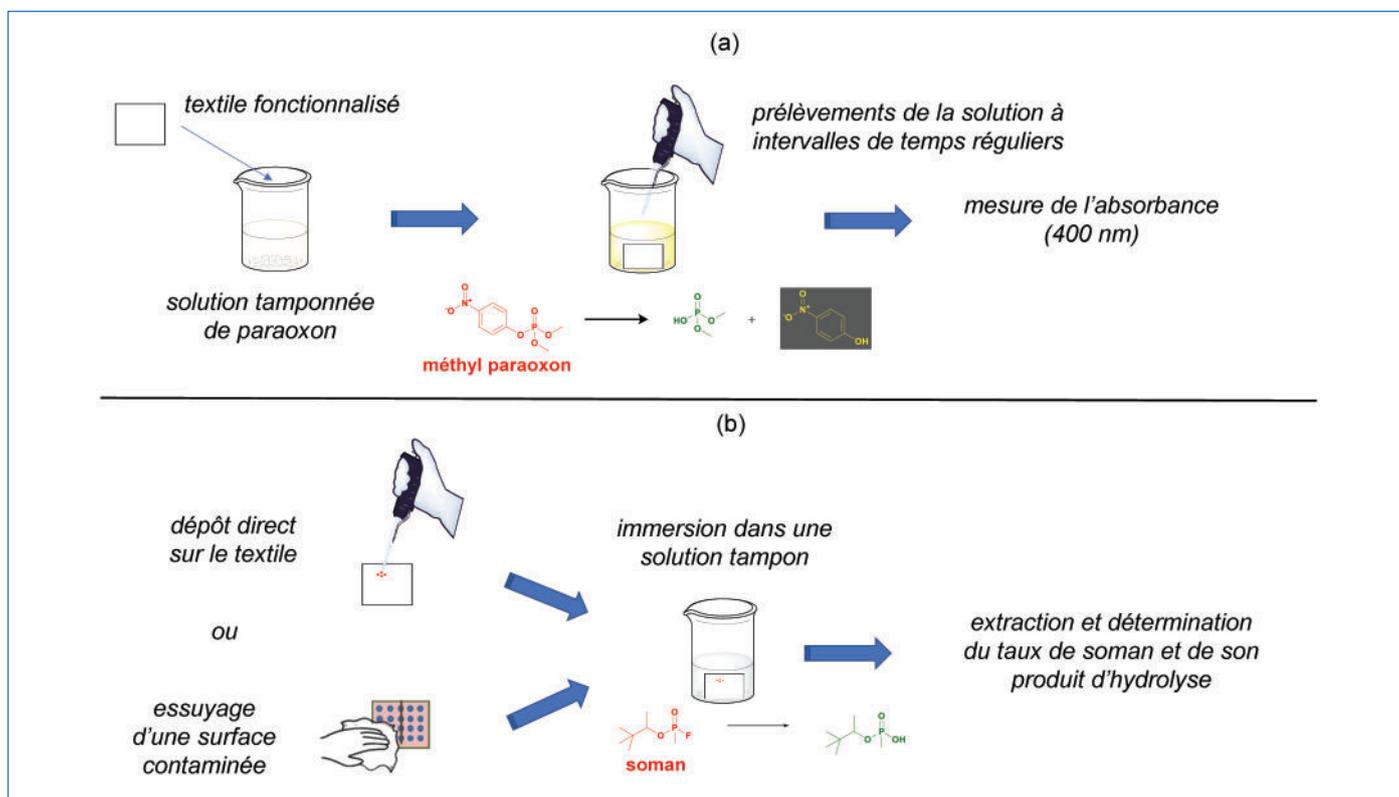


Figure 5 - Évaluation de l'efficacité du support textile fonctionnalisé dans l'hydrolyse du paraoxon (a) et dans la neutralisation du soman (b).

du *para*-nitrophénol libéré lors de l'hydrolyse du paraoxon. Sur la base des résultats précédemment obtenus avec l'épurateur en phase homogène, nous avons pu déterminer un taux moyen d'immobilisation en sites « accessibles et actifs ». Des protocoles visant à évaluer le potentiel de ces éponges contre des armes chimiques ont été mis en place en centre agréé (figure 5b).

Des mesures de décontamination de plaques inox ont montré des résultats de décontamination très intéressants dans le cas du soman, avec de faibles transferts de contamination lors de l'essuyage d'autres plaques initialement non contaminées. Les cinétiques de dégradation du toxique ont par ailleurs été déterminées soit après dépôt direct de l'agent organophosphoré sur le support textile fonctionnalisé, soit après essuyage d'une ou plusieurs plaque(s) inox préalablement contaminée(s) par le soman. Quelle que soit la méthodologie mise en œuvre, comparativement à l'efficacité d'un textile non fonctionnalisé (référence) ou un échantillon sur lequel a été immobilisée la β -cyclodextrine native, le textile fonctionnalisé par l'épurateur à base de cyclodextrine a montré une efficacité incontestable des molécules greffées pour accélérer l'hydrolyse du toxique en métabolite non toxique.

Vers des matériaux capables de mimer les processus naturels de reconnaissance

Afin d'accéder à des matériaux synthétiques présentant une stabilité accrue, il est possible de créer des cavités artificielles au cœur même de la matière. Les polymères à empreinte moléculaire constituent à ce titre des supports de reconnaissance, laquelle peut être assimilée au concept « clé-serrure » qui avait été initialement utilisé pour caractériser l'interaction d'une enzyme avec son substrat. Cette notion d'empreinte moléculaire basée sur des matrices polymères a été introduite par Wulff et Mosbach [13]. Comparés aux systèmes

protéiques naturels, ces systèmes macromoléculaires synthétiques présentent notamment des stabilités physiques et chimiques plus importantes, et l'avantage de pouvoir être préparés avec des procédés plus simples que les approches biotechnologiques. Le principe de cette technique est défini par l'impression d'une molécule « gabarit » (appelé aussi « template ») dans une matrice polymère. Cela est rendu possible par l'introduction du gabarit dans le mélange de monomères et dans un solvant approprié avant polymérisation par voie radicalaire en présence de l'amorceur et du réticulant. Après polymérisation, le gabarit est extrait et libère alors une cavité artificielle qui présente une complémentarité de forme avec celui-ci. Ainsi, l'utilisation d'un gabarit dont la structure est proche de celle de la molécule cible destinée à interagir avec le polymère permet d'obtenir des sites vacants doués de propriétés de reconnaissance vis-à-vis du composé d'intérêt, mimant ainsi l'aptitude d'une enzyme à se lier spécifiquement avec son substrat naturel.

Du phénomène de reconnaissance moléculaire à une véritable activité biomimétique

L'environnement protéique autour du site actif d'une enzyme naturelle joue un rôle déterminant dans l'orientation du substrat et dans la transformation chimique qui en résulte. Ainsi, la création de cavités autour d'un catalyseur dans un polymère permet de diriger le substrat vis-à-vis du groupement réactif susceptible de faciliter la réaction. L'approche des polymères à empreintes moléculaires constitue une stratégie intéressante pour permettre aux mimes d'enzymes de pouvoir catalyser des réactions avec des substrats qui n'existent pas dans la nature d'une part, et d'étendre ainsi le spectre d'activité à une gamme plus large de substrats d'autre part [14]. Même si ce protocole apparaît relativement simple et efficace, plusieurs paramètres sont déterminants pour avoir une efficacité catalytique : la rigidité de la matrice polymère,

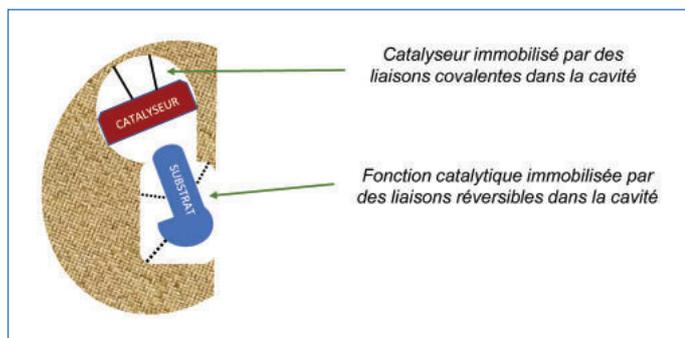


Figure 6 - Illustration de l'approche permettant d'immobiliser un catalyseur dans la cavité d'un polymère à empreinte moléculaire.

la morphologie du matériau imprimé, et la nature des liaisons qui s'établissent entre les molécules du monomère fonctionnel et le gabarit. Dans la technologie d'empreinte moléculaire, les sites de reconnaissance spécifiques s'organisent spatialement grâce à des interactions covalentes et/ou non covalentes [15]. D'abord, l'approche covalente se distingue par une ou plusieurs liaisons covalentes entre le gabarit et les groupes polymérisables, ce qui nécessite le clivage de ces liaisons lors de l'extraction du gabarit après polymérisation, généralement par réaction d'hydrolyse. Pour interagir avec le polymère imprimé, la molécule cible devra elle-même se lier à nouveau de façon covalente. Or les liaisons covalentes réversibles sont rares et l'hydrolyse de celles-ci nécessite généralement des conditions expérimentales assez drastiques, ce qui limite la portée d'une telle approche, notamment pour des applications à l'interface chimie/biologie. L'approche non covalente fait appel uniquement à des interactions réversibles de faible énergie entre le monomère fonctionnel et le gabarit pendant la polymérisation, il peut s'agir de liaisons hydrogène ou d'interactions ioniques, du phénomène de π - π stacking, ou encore des liaisons de van Der Waals. Ainsi, l'étape de reconnaissance se fait également de manière non covalente, ce qui facilite très largement sa mise en œuvre. Afin de tirer parti des avantages de ces deux approches, la stratégie dite semi-covalente apparaît la plus judicieuse, puisqu'elle s'appuie sur des liaisons covalentes entre le gabarit et les monomères lors de la polymérisation, alors que seules des interactions réversibles entre la molécule cible et le polymère imprimé sont par la suite requises. Dans le cas où une activité catalytique est recherchée, la cavité artificielle, créée autour du gabarit, doit permettre une orientation adéquate du catalyseur et du substrat. Deux voies sont alors possibles pour atteindre cet objectif : la première s'appuie sur un positionnement spécifique entre le catalyseur et la molécule cible au sein de la cavité ; la deuxième exploite la reconnaissance spécifique du composé cible au sein de la cavité où se trouve immobilisé le catalyseur.

Dans la première approche, la molécule gabarit doit intégrer dans sa structure un analogue du catalyseur ainsi qu'un analogue du substrat dans une position réactive pour les deux entités, afin de permettre la catalyse au sein de la cavité après extraction du gabarit. La difficulté réside dans des développements synthétiques parfois fastidieux pour accéder à une structure qui doit ressembler à l'état de transition de la réaction catalysée. La deuxième solution consiste à envisager la structure du gabarit uniquement sur la base de la molécule cible. Dans ce cas, le gabarit doit interagir par des liaisons faibles avec le catalyseur portant des bras polymérisables pour

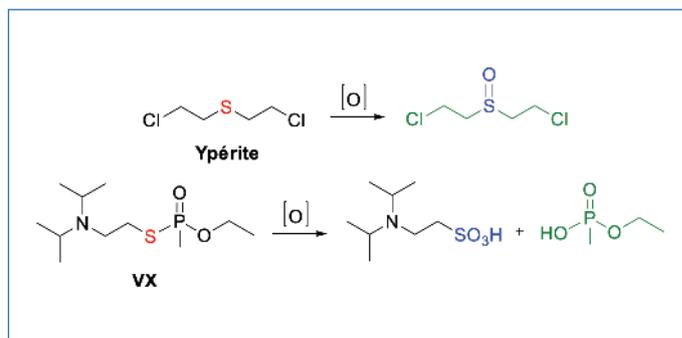


Figure 7 - Détoxification de l'ypérite et du VX par voie oxydative.

être immobilisé au sein de la cavité lors de la polymérisation (figure 6). L'extraction du gabarit libère ainsi une cavité susceptible d'accueillir la molécule cible alors que le catalyseur reste quant à lui confiné au sein de la cavité. Une telle voie s'est avérée particulièrement fructueuse dans le développement de polymères à empreinte moléculaire basée sur des dérivés de porphyrine.

Des polymères à base de porphyrines pour réaliser des oxydations biomimétiques

Les porphyrines constituent la structure clé du site actif des enzymes à cytochrome P450. Ces protéines sont notamment capables de catalyser la biotransformation des xénobiotiques, et elles sont particulièrement impliquées dans les processus oxydatifs visant à renforcer l'hydrosolubilité des métabolites pour favoriser leur élimination [16]. De nombreux processus de préparation des porphyrines ont été mis au point. Aussi, la création de cavités contenant une porphyrine dans un polymère est très attractive pour mimer le site actif de protéines naturelles en permettant d'orienter le substrat qui est à oxyder vers l'ion métallique [17]. Il est à noter que l'immobilisation de métallo-porphyrines dans un matériau support est aussi de nature à augmenter la stabilité du catalyseur. Sur cette base, nous avons développé un polymère à empreinte moléculaire capable de catalyser en phase hétérogène l'oxydation de dérivés soufrés en présence de peroxyde d'hydrogène. L'utilisation de faibles doses d'oxydant permettrait en outre de protéger la structure porphyrinique d'une dégradation tout en maintenant le substrat à oxyder à proximité de l'ion métallique du macrocycle. La preuve de concept a été apportée sur des substrats soufrés modèles permettant d'envisager l'utilisation du polymère à des fins de décontaminations d'agents vésicants tels que l'ypérite ou d'agents organophosphorés tels que le VX (figure 7).

La création des cavités appropriées s'est avérée délicate, l'ypérite ou le VX ne pouvant être utilisés comme gabarit en raison de leur dangerosité et de la stricte réglementation. Nous avons donc développé des analogues non toxiques d'organophosphorés susceptibles d'apporter des contraintes stériques similaires à celles des substrats et capables de se complexer à l'ion métallique de la porphyrine. En particulier, nous avons choisi un dérivé d'imidazole portant un groupe diisopropylamine par l'intermédiaire d'un bras espaceur à trois carbones. Ainsi, la coordination avec le synthon porphyrinique polymérisable permettait d'accéder à un complexe de pré-polymérisation. Ce dernier a été utilisé pour mettre en œuvre une polymérisation radicalaire en masse en présence de divinylbenzène comme agent réticulant et d'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur. Après extraction du gabarit, broyage

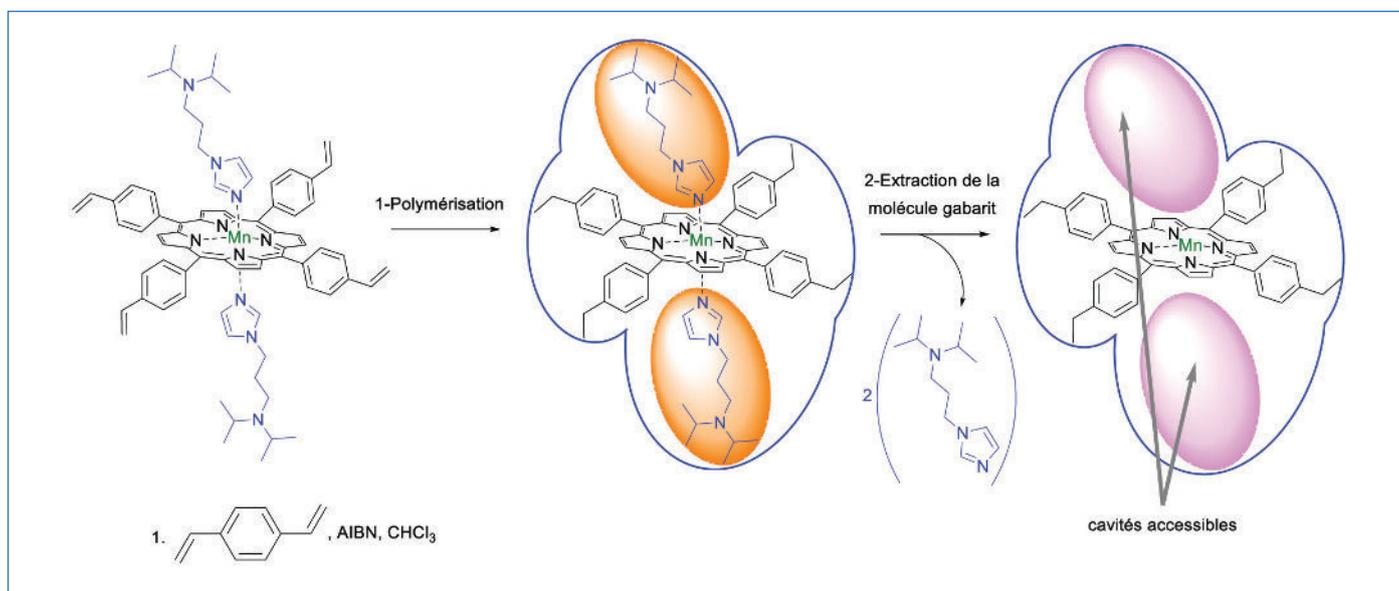


Figure 8 - Exemple de préparation d'un polymère imprimé susceptible de reconnaître le VX. Le catalyseur à base de porphyrine peut catalyser en présence d'un agent oxydant la réaction de neutralisation du toxique.

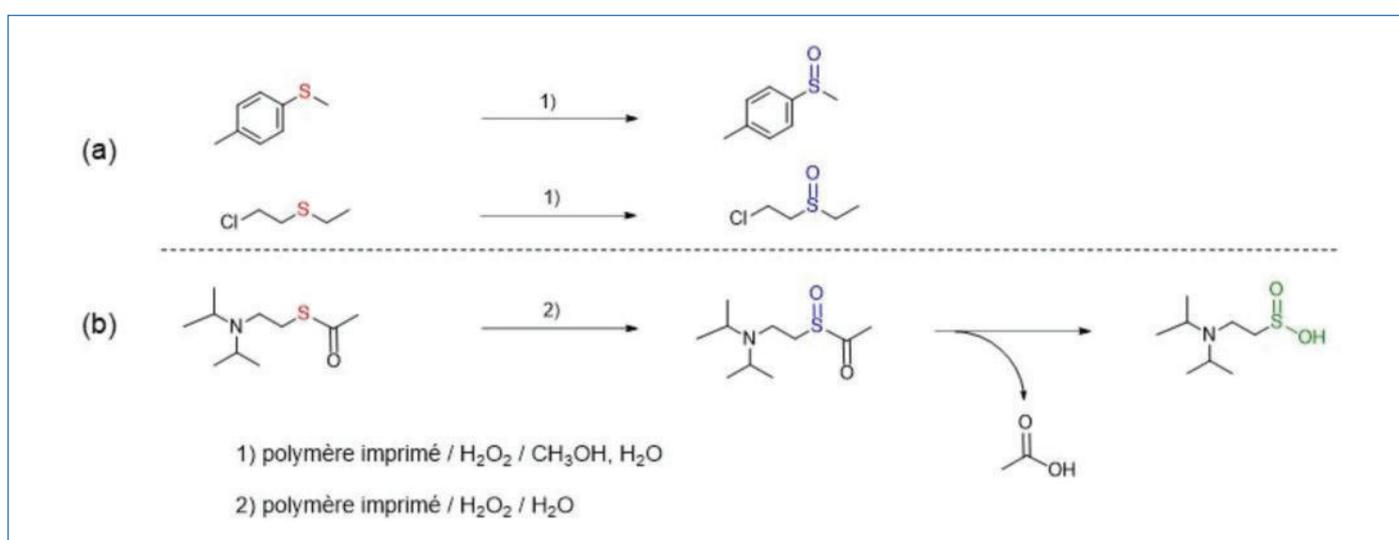


Figure 9 - Exemples d'utilisation du polymère imprimé pour catalyser l'oxydation (a) de composés simulant l'ypérite en sulfoxyde et (b) de coupure sélective d'une liaison C-S après oxydation du soufre.

et tamisage du polymère obtenu, nous avons évalué la capacité de reconnaissance du polymère imprimé (figure 8). Par comparaison avec le polymère non imprimé, nous avons ainsi pu prouver une répartition homogène des différents sites de liaison de la molécule gabarit, avec une affinité spécifique pour l'empreinte dans le cas du polymère imprimé. L'activité catalytique du polymère a ensuite été testée (figure 9a). Nous avons d'abord sélectionné le 4-méthylthioanisole, le thioanisole lui-même étant fréquemment utilisé comme simulant de l'ypérite dans des essais d'oxydation sélective, puis un dérivé présentant un fragment similaire à celui de l'ypérite. Ainsi, dans le cas du 4-méthylthioanisole, l'efficacité catalytique du polymère imprimé lors de l'oxydation en sulfoxyde a été estimée sur la base de paramètres cinétiques. Ceux-ci ont permis d'évaluer le rapport entre la constante catalytique (k_{cat}) et la pseudo-constante de Michaelis (K_s^*) qui était presque 4,5 fois plus élevé que celui du polymère non imprimé. La position benzylique n'a pas été affectée par le processus. Par ailleurs, nous avons pu relever d'excellents

rendements en sulfoxyde (supérieurs à 99 %) sans qu'aucun sous-produit de type sulfone ne soit formé. L'absence d'oxydation en sulfone constitue un réel avantage en raison de sa toxicité tandis que le sulfoxyde reste inoffensif. Ainsi, le polymère imprimé a pu montrer son potentiel pour neutraliser la toxicité des agents vésicants tels que l'ypérite. Cette approche s'est également avérée fructueuse pour promouvoir l'hydrolyse de la liaison C-S dans le cas d'un dérivé thioester après oxydation du soufre (figure 9b), permettant d'envisager son utilisation ultérieure pour la détoxification du VX.

Rendre les matériaux actifs pour répondre à des problématiques quotidiennes

La préparation de matériaux aux propriétés fonctionnelles bio-inspirées permet d'accéder à des solutions technologiques de dépollution plus respectueuses des écosystèmes grâce à des procédés actifs en milieu aqueux. Dans le domaine

textile, on assiste ainsi à une véritable révolution dans les approches de protection individuelle et collective avec l'élaboration de nouveaux outils de décontamination. De façon complémentaire, la technologie des polymères à empreinte moléculaire permet de concevoir des matériaux incluant des sites récepteurs susceptibles de lier sélectivement des composés cibles. L'aménagement fonctionnel de ces cavités par l'introduction d'entités catalytiques permet certes le piégeage du substrat toxique, mais aussi sa transformation au cœur même du matériau en métabolite non toxique. Bien que de nombreux progrès restent encore à effectuer, les résultats encourageants obtenus à ce jour par ces différentes approches laissent entrevoir un futur prometteur avec des applications industrielles diversifiées sur des marchés marqués par l'innovation. Ainsi, le développement de lingettes pour la décontamination, de vêtements protecteurs « auto-décontaminants », ou bien encore la mise au point de solutions utilisables sur du matériel sensible pour dégrader l'agent toxique sont autant de pistes à explorer en utilisant ces technologies.

Ce travail a été soutenu par l'Université de Rouen Normandie, l'INSA Rouen Normandie, le Centre national de la recherche scientifique (CNRS), le Fonds européen de développement régional (FEDER), le Labex SynOrg (ANR-11-LABX-0029), l'Institut Carnot I2C, l'école doctorale de recherche XL-Chem (ANR-18-EURE-0020 XL CHEM), par la Région Normandie, par l'Agence de l'Innovation de Défense et la Direction Générale de l'Armement, par l'ANR (ANR-20-CE39-0016, MIPEnz-Decontam). Les recherches portant sur la fonctionnalisation de supports textiles ont été récompensées par l'attribution du 47^e prix AAT - Ingénieur général Chanson.

- [1] O. Bistri, O. Renaud, Supramolecular control of transition metal complexes in water by a hydrophobic cavity: a bio-inspired strategy, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, p. 2849-65.
 [2] K.F. Adekunle, Surface treatments of natural fibres - A review, Part 1, *Open J. Polym. Chem.*, **2015**, *5*(3), p. 41-46.
 [3] Y. Ge, A.P.F. Turner, Too large to fit? Recent developments in macromolecular imprinting, *Trends Biotechnol.*, **2008**, *26*(4), p. 218-224.
 [4] C.D. Radu, O. Parteni, L. Ochiuz, Applications of cyclodextrins in medical textiles - review, *J. Control. Release*, **2016**, *224*, p. 146-157.
 [5] N. Morin-Crini, S. Fourmentin, E. Fenyvesi, E. Lichtfouse, G. Torri *et al.*, *Environ. Chem. Lett.*, **2021**, *19*, p. 2581-2617.
 [6] E. Anslyn, R. Breslow, Proton inventory of a bifunctional ribonuclease model, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, p. 8931-32.

- [7] S. Letort, S. Balieu, W. Erb, G. Gouhier, F. Estour, Interactions of cyclodextrins and their derivatives with toxic organophosphorus compounds, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2016**, *12*, p. 204-228.
 [8] A. Salunke, O. Raje, A. Shelke, S Raskar, Functionalised textiles: an overview, *Eur. J. Biomed. Pharm. Sciences*, **2021**, *8*(9), p. 328-338.
 [9] A. Meye Biyogo, L. Hespel, V. Humblot, L. Lebrun, F. Estour, Cellulose fibers modification through metal-free click chemistry for the elaboration of versatile functional surfaces, *Eur. Polym. J.*, **2020**, *135*, 109866.
 [10] F.M. Bezerra, M.J. Lis, H.B. Firmino, J.G. Dias da Silva, R. de Cassia Siqueira Curto Valle *et al.*, The role of β -cyclodextrin in the textile industry - Review, *Molecules*, **2020**, *5*, 3624.
 [11] F. Estour, B. Cornelio, M. Vandesteene, I. Ferreira, Method for modifying a yarn or textile fabric, Brevet FR 3100547 A1 20210312, extension PCT Int. Appl., **2021**, WO2021048309 A1 20210318.
 [12] N. Masurier, F. Estour, P. Masson *et al.*, Synthesis of 2-substituted β -cyclodextrins derivatives with a hydrolytic activity against the organophosphorylester paraoxon, *Eur. J. Med. Chem.*, **2005**, *40*(7), p. 615-623.
 [13] G. Wulff, A. Sarhan, K. Zabrocki, Enzyme-analogue built polymers and their use for the resolution of racemates, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, *14*, p. 4329-32.
 [14] F. Mirata, M. Resmini, Molecularly imprinted polymers for catalysis and synthesis, *Adv. Biochem. Engin./Biotechnol.*, **2015**, *150*, p. 107-129.
 [15] J.U. Klein, M.J. Whitcombe, F. Mulholland, E.N. Vulfson, Template-mediated synthesis of a polymeric receptor specific to amino acid sequences, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, p. 2057-60.
 [16] B. Testa, A. Pedretti, G. Vistoli, Reactions and enzymes in the metabolism of drugs and other xenobiotics, *Drug Discov.*, **2012**, *17*, p. 549-560.
 [17] S. Mohamed, S. Balieu, E. Petit, L. Galas, D. Schapman *et al.*, A versatile and recyclable molecularly imprinted polymer as an oxidative catalyst of sulfur derivatives: a new possible method for mustard gas and V nerve agent decontamination, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, p. 13243-246.

François ESTOUR^{*1}, professeur, **Benedetta CORNELIO**¹, postdoctorante, **Capucine CHAAR**¹, doctorante, **Louise HESPEL**², maître de conférences, **Laurent LEBRUN**², professeur, et **Rachid BAATI**³, directeur de recherches au CNRS.

¹Laboratoire COBRA (Chimie Organique Bioorganique : Réactivité et Analyse), UMR CNRS 6014, Université de Rouen.

²Laboratoire PBS (Polymères, Biopolymères, Surfaces), UMR CNRS 6270, Université de Rouen.

³ICPEES (Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé), UMR CNRS 7515, Université de Strasbourg.

*francois.estour@univ-rouen.fr

Congrès SCF2023
 26 au 28 juin 2023
 Cité des Congrès de Nantes
 Chimie, Lumière, Couleur
 Week-end Grand Public
 au Muséum de Nantes : 24 et 25 juin 2023

<http://scf2023.fr/> | contact@scf2023.fr

- Ouverture des inscriptions et des soumissions : 1^{er} septembre 2022
- Fermeture des soumissions : fin février 2023