

Prix et distinctions

Médaille de cristal du CNRS 2023

La médaille de cristal distingue des femmes et des hommes, personnels d'appui à la recherche, qui par leur créativité, leur maîtrise technique et leur sens de l'innovation, contribuent aux côtés des chercheurs et des chercheuses à l'avancée des savoirs et à l'excellence de la recherche française. Chimie, génie des procédés et matériaux sont ainsi mis en lumière :



© Ruben Checa.

• Chantal Lorentz

Entrée au CNRS en 1994 comme technicienne, Chantal Lorentz exerce désormais comme ingénieure de recherche à l'Ircelyon (CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1).

Après l'obtention de son diplôme d'ingénieure du CNAM en 2011, elle a gravi de nombreuses marches, tant administratives que techniques et scientifiques jusqu'à devenir responsable de la plateforme de caractérisation des matériaux catalytiques Ircatech. Co-auteurice d'une soixantaine d'articles scientifiques, elle a également contribué à des développements technologiques d'envergure. Elle a adapté différentes techniques analytiques pour la caractérisation de catalyseurs par résonance magnétique nucléaire permettant de comprendre et d'optimiser des procédés chimiques. Elle a également contribué au développement d'une technique séparative innovante permettant d'étudier des milieux chimiques complexes constitués de plusieurs centaines de molécules. En tant que membre du comité de direction de son laboratoire, Chantal Lorentz assure le suivi de l'ensemble des personnels de support à la recherche.



© Institut Jean Lamour.

• Jonathan Martens

Technicien en instrumentation, expérimentation et mesure, membre de l'équipe Procédé, d'élaboration, Jonathan Martens a rejoint en 2019 la chaire industrielle Métal liquide de l'Institut Jean Lamour (CNRS/Université de

Lorraine). Son activité porte sur le développement d'un four de fusion original dédié à l'étude des alliages métalliques à très hautes températures, comme par exemple les aciers ou les superalliages. L'objectif : maintenir une faible quantité de métal en lévitation grâce à l'émission d'ondes acoustiques, tout en assurant la chauffe et la fusion de l'échantillon par un laser. Dans ce cadre, Jonathan Martens a pris en charge le développement du système de lévitation, une activité sur laquelle aucun résultat n'avait été identifié dans la littérature auparavant. Ses nombreux développements ont permis au four de faire léviter des échantillons de tous types de métal et d'atteindre des températures supérieures à 1 500 °C. Cette première mondiale, concernant ce type de dispositif, a donné lieu à deux dépôts de brevet depuis fin 2022.



© Laurent Fleuchot.

• Gautier Schrodj

Entré en CNRS en 2001 en tant qu'assistant ingénieur, Gautier Schrodj est devenu en 2008 responsable de la plateforme Analyses mécaniques thermomécaniques et rhéologiques

de l'Institut de science des matériaux de Mulhouse (IS2M, CNRS/Université de Haute-Alsace). Il soutient alors de nombreux projets académiques et industriels. En vingt ans de carrière, il a acquis une expertise technique et scientifique unique de haut niveau en caractérisation des matériaux. Son savoir-faire en analyses mécanique, dynamique et thermique, en particulier, est largement reconnu à l'échelle nationale. En 2009, il met en place une démarche qualité pour les onze plateformes techniques de son laboratoire, une initiative alors rare pour un établissement de recherche qui s'est depuis généralisée et pour laquelle l'IS2M est souvent cité comme exemple. Jusqu'à ce jour, Gautier Schrodj mène d'une main de maître le fonctionnement et l'organisation des plateformes de son laboratoire et maintient leur haut niveau de technicité tout en s'appuyant sur l'expertise de ses collaborateurs.

Recherche et développement

Douze lauréats EMERGENCE@CNRSChimie2024

Pour la septième année consécutive, CNRS Chimie a renouvelé son soutien en faveur des jeunes chimistes en relançant l'appel à projet Emergence@CNRSChimie2024. L'objectif de cet appel consiste à mieux accompagner les chargé(e)s de recherche ou maîtres et maîtresses de conférences en finançant une bourse postdoctorale pour un projet novateur par rapport à l'état de l'art et en encourageant la prise de risque.

Les douze lauréats 2024 sont :

- **Édouard Badarau**, enseignant chercheur au laboratoire Chimie et biologie des membranes et des nanoobjets (CNRS/Université de Bordeaux/Bordeaux INP) pour le projet « Grob fragmentation as a tool for the design of new photo-immolative nano-materials (PhotoCHOP) » ;
- **Læticia Chausset-Boissarie**, chercheuse au laboratoire Chimie organique et bioorganique : réactivité et analyse (CNRS/Université Rouen Normandie/INSA Rouen Normandie) pour « Electrophotocatalytic trifluoromethylation with trifluoroacetic acid (TFA@EPC) » ;
- **Benoit Couturaud**, enseignant chercheur à l'Institut de chimie et des matériaux Paris-Est (CNRS/Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne) pour « Auto-assemblage induit par polycondensation utilisant des réactions multicomposants (McPISA) » ;
- **Émilie Delahaye**, chercheuse au Laboratoire de chimie de coordination (CNRS/Université Toulouse 3), pour le projet « Étude d'aimants moléculaires multiferroïques (AIMMOI) » ;
- **Marc Devillard**, chercheur à l'Institut des sciences chimiques de Rennes (ENSC de Rennes/Université de Rennes) pour « The missing link for olefin synthesis: 2-silyl-vinylaluminum (SILVA) » ;
- **Adrien Normand**, chercheur à l'Institut de chimie moléculaire de l'Université de Bourgogne (CNRS/COMUE UBFC) pour « Earth-abundant catalytic systems for the dehalogenation of polymers (DEHALOPOLY) » ;
- **Gauthier Rydzek**, enseignant chercheur à l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (CNRS/ENSC Montpellier/Université de Montpellier) pour « Electrodeposited hybrid mesoporous films (E-HYPOF) » ;

- **Johannes Schachenmayer**, chercheur à l'Institut de science et d'ingénierie supramoléculaires (CNRS/Université de Strasbourg) pour « Disorder-induced non-classical states in polaronic chemistry (DINOPARC) » ;

- **Lydia Sosa Vargas**, chercheuse à l'Institut parisien de chimie moléculaire (CNRS/Sorbonne Université), pour le projet « Supramolecular thermally-activated delayed fluorescence polymers for greener LED materials (SupraLED) » ;

- **Antoine Tissot**, chercheur à l'Institut des matériaux poreux de Paris (CNRS/ENS – PSL/ESPCI Paris – PSL) pour le projet « Solides poreux flexibles et commutables pour la détection de chocs (SPOCC) » ;

- **Laura Trapiella Alfonso**, enseignante chercheuse à l'Institute of chemistry for life and health sciences (CNRS/Chimie ParisTech – PSL) pour l'« Étude approfondie des propriétés structurales et physicochimiques des carbon dots dopés avec du fer en milieux physiologiques pour le diagnostic (App-CDFe) » ;

- **Domenico Truzzolillo**, chercheur au Laboratoire Charles Coulomb (CNRS/Université de Montpellier) pour le projet intitulé « Gelation and elastocapillarity in spinning beads (ELAS-TOSPIN) ».

• Source : CNRS Chimie, 22/12/2023.

La recherche académique française en chimie par temps de crise

Qu'il s'agisse de concevoir, synthétiser et caractériser des molécules ou matériaux nouveaux ou bien de nouveaux procédés, pour des applications d'aujourd'hui et de demain, la chimie se trouve au carrefour de plusieurs des dix-sept objectifs de développement durable (ODD) définis par l'ONU. Ces ODD visent à ce que les sociétés de l'ensemble des pays du monde atteignent un stade de développement durable à la fois sur les plans environnemental et sociétal. La chimie développe des interfaces avec la physique, la biologie, la santé, le génie des procédés et, aujourd'hui, aussi avec la « science des données » en plein essor. Les objets d'étude de la chimie couvrent toutes les échelles entre les molécules et les matériaux, les plus avancés étant souvent inspirés de la nature et pouvant présenter une structuration hiérarchique multi-échelles. Les rapports dits « de prospective » de chaque Conseil scientifique d'institut (CSI) du CNRS sont demandés en fin de mandature et se présentent sous forme d'une publication d'une vingtaine de pages, constituant un rapport pour une période de trois ans⁽¹⁾. Pour 2019-2023, Olivier Sandre, président du CSI de l'Institut de chimie (INC, dorénavant CNRS Chimie), a proposé à *L'Actualité Chimique* un article résumant son rapport de mandature et intitulé « La recherche académique française en chimie par temps de crise ». Le rapport de prospective de la mandature 2019-2023 du CSI-INC est consultable en ligne⁽²⁾ et sa version résumée accessible sur le site de *L'Actualité Chimique*⁽³⁾. Ce rapport de prospective résulte des discussions menées lors des séances du CSI de l'Institut de chimie du CNRS qui se sont déroulées de janvier 2019 à septembre 2023. Les premières parties du rapport visent à dépeindre le paysage de la recherche française en chimie et ses sous-disciplines, depuis la chimie moléculaire à la science des matériaux et la physico-chimie analytique. Cependant, comme toute représentation, elle sera forcément partielle et résultant du point de vue de ses auteurs, qui ne revendiquent pas d'embrasser l'entièreté des sujets de recherche actuels, mais simplement de donner une vision de la discipline à travers le prisme des connaissances,

de l'expertise et des orientations de recherches des membres du CSI. Les propos exposés dans la suite du rapport résultent des débats et des réflexions des membres du CSI au sujet de grandes questions sociétales auxquelles les chimistes peuvent apporter des réponses par leurs travaux en lien avec l'énergie, les ressources durables, la santé, etc., et grâce à la chimie en flux et aux nouveaux outils de l'intelligence artificielle. Ils ont été suscités, d'une part, par la présentation régulière devant le CSI des actualités de l'INC par sa direction, d'autre part, par des exposés de personnalités invitées pour leur expertise (et sur suggestion du Bureau) sur des questions précises sur lesquelles la direction de l'Institut a demandé au CSI de réfléchir, soit desquelles le CSI s'est auto-saisi, en fonction de l'actualité, pouvant concerner les membres des laboratoires rattachés à l'INC. Le rapport aborde ensuite les questions de l'emploi des docteurs en chimie, de la science ouverte, des questions d'intégrité et des financements de la recherche – notamment ceux des programmes et équipements prioritaires de recherche (PEPR) – et se conclut par une série de recommandations élaborées de manière collégiale et votées en séance.

⁽¹⁾<https://rapports-du-comite-national.cnrs.fr/rapports-de-prospective>

⁽²⁾<https://hal.science/hal-04307872v1>

⁽³⁾www.lactualitechimie.org (page liée au sommaire de ce numéro).

RMN et IRM : un duo magnétique pour comprendre les cancers du cerveau

Les gliomes représentent 50 % des cancers du cerveau et constituent les tumeurs cérébrales les plus fréquentes. Les altérations moléculaires impliquées dans ces cancers affectent principalement les récepteurs membranaires à activité tyrosine kinase, qui agissent comme des « interrupteurs » d'activation ou d'inhibition de nombreuses fonctions comme la division ou la migration cellulaire. En particulier, on observe une amplification et/ou des mutations du récepteur du facteur de croissance épidermique (EGFR) et des voies de signalisation qui lui sont associées. Ceci induit une division cellulaire incontrôlée et, à terme, l'apparition de tumeurs. Plusieurs thérapies ciblées ont été développées, mais les traitements actuels restent inefficaces contre les glioblastomes, les formes les plus graves de ces cancers du cerveau. Il est donc primordial d'identifier de nouvelles cibles thérapeutiques pour traiter ces cancers.

Des scientifiques du CNRS, au Centre de biophysique moléculaire et au laboratoire Conditions extrêmes et matériaux haute température et irradiation, ont étudié un modèle de ces cancers du cerveau chez la drosophile pour mieux comprendre les perturbations métaboliques qui lui sont associées. La surexpression des récepteurs de l'EGF et d'une enzyme (la phosphoinositide 3-kinase, PI3K) dans les cellules gliales, ces cellules du système nerveux central qui soutiennent et protègent les neurones, induit une hypertrophie du cerveau nettement visible par IRM et l'apparition d'une cachexie (fonte du tissu adipeux et des muscles). Ils ont ensuite exploré l'altération du métabolisme cellulaire en utilisant la RMN à angle magique haute résolution (HR-MAS) et la RMN liquide 2D. Ils ont ainsi pu mettre en évidence des modifications des voies métaboliques dans le gliome, en particulier des modifications caractéristiques de la cachexie.

Si l'intérêt de cibler le récepteur 5-HT7 de la sérotonine pour le traitement de maladies neurologiques et psychiatriques est bien décrit, son rôle dans le contrôle de la prolifération tumorale reste peu exploré. Pour tenter de répondre à cette question, les scientifiques ont génétiquement modifié les

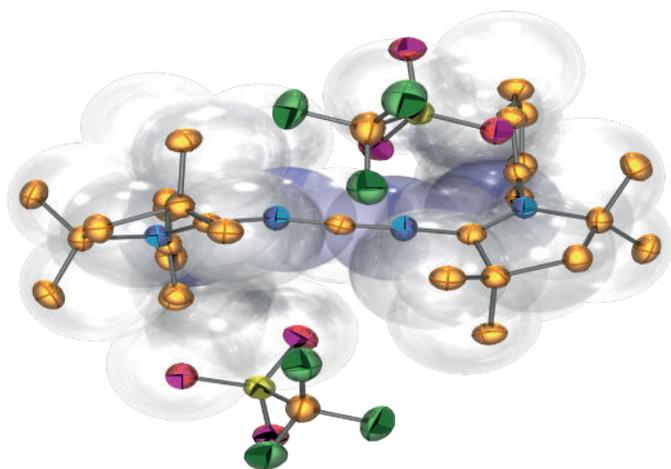
drosophiles porteuses du gliome pour qu'elles expriment à la surface des cellules gliales le récepteur R5-HT7 humain. Ils ont ainsi pu montrer que l'expression de ce récepteur de la sérotonine atténue plusieurs effets qui sont associés au développement du gliome, comme l'hypertrophie du cerveau, observable par IRM, et la cachexie.

La combinaison des techniques d'analyses RMN utilisées ici se révèle être un outil efficace pour mieux comprendre les mécanismes biochimiques de certains cancers du cerveau, étape cruciale pour développer de nouvelles thérapies ciblées.

• Source : CNRS Chimie, 09/01/2024.

Réf. : M. Bertrand, F. Szeremeta, N. Hervouet-Coste, V. Sarou-Kanian, C. Landon, S. Morisset-Lopez, M. Decoville, An adult *Drosophila* glioma model to highlight metabolic dysfunctions and evaluate the role of the serotonin 5-HT7 receptor as a potential therapeutic target, *The FASEB Journal*, 2023, DOI: 10.1096/fj.202300783RR.

Un atome de carbone avec seulement quatre électrons de valence...



© Mohand Melaimi.

Les carbènes sont des espèces chimiques organiques dont un atome de carbone possède seulement six électrons de valence au lieu des huit dans sa forme stable prédite par la célèbre règle de l'octet*. Ce défaut d'électrons rend les carbènes très instables et donc ultra réactifs. Pour cette raison, ils ont longtemps été considérés comme des intermédiaires réactionnels fugaces, curiosités de laboratoires faisant uniquement l'objet d'études très fondamentales. Depuis que les équipes de Guy Bertrand et Anthony Arduengo ont isolé les premiers carbènes stables, ces espèces ont connu des développements considérables. Elles sont en particulier devenues incontournables en chimie de synthèse, précisément en raison de leur réactivité singulière. Les carbènes se comportent aussi comme des catalyseurs organiques à part entière, aussi bien en synthèse moléculaire qu'en chimie des polymères.

Les chimistes de l'équipe de Guy Bertrand au laboratoire international du CNRS « Joint Research Laboratory » (Department of Chemistry and Biochemistry, University of California - San Diego) viennent de franchir un nouveau pas en isolant le tout premier composé stable dans lequel on ne compte plus que quatre électrons de valence sur le carbone. Pour réussir cette première, les chimistes ont introduit des substituants volumineux en périphérie du carbène afin de stabiliser électriquement cette espèce autrement instable. Cette stratégie a également rendu possible sa caractérisation par cristallographie des rayons X, apportant la preuve de cet état de valence atypique.

En étudiant sa réactivité, ils ont également pu mettre à jour sa forte acidité de Lewis attribuable à la double oxydation du carbone carbénique. Cette espèce est suffisamment réactive pour former des anions tels que le méthoxyde (CH_3O^-), le chlorure (C^-) et même le cyanure (CN^-). Une découverte publiée dans la revue *Nature*, qui, si elle met à mal un des fondements de la chimie organique, devrait ouvrir des nouvelles perspectives en termes de catalyse.

• Source : CNRS Chimie, 04/12/2023.

Réf. : Y. Kai Loh, M. Melaimi, M. Gembicky, D. Munz, G. Bertrand, A crystalline doubly oxidized carbene, *Nature*, 2023, www.nature.com/articles/s41586-023-06539-x.

* Formulée par Gilbert Lewis en 1916, la règle de l'octet est une règle chimique simple qui énonce que les atomes avec un numéro atomique $Z \geq 4$ comme le carbone tendent à se combiner de façon à avoir huit électrons dans leur couche de valence, ce qui leur donne la même structure électronique qu'un gaz noble.

Du nouveau dans la réaction de Diels-Alder grâce aux organocatalyseurs

Depuis le prix Nobel décerné à Benjamin List et David MacMillan en 2021 pour leurs travaux en organocatalyse, la réputation de ce domaine de recherche n'est plus à faire. Petites molécules carbonées, les organocatalyseurs ont séduit de nombreux chimistes organiciens en mal d'alternatives efficaces aux métaux largement utilisés, mais souvent connus pour leur toxicité et leur coût élevé. Ils permettent non seulement d'accélérer certaines réactions mais aussi et surtout de contrôler la géométrie des molécules synthétisées. Parmi le large champ d'applications de l'organocatalyse, la réaction de Diels-Alder est un cas d'école. Transformation iconique en chimie organique, elle permet la synthèse de molécules cycliques en transformant, en une seule étape, deux doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ en simples liaisons $\text{C}-\text{C}$. Au cours de cette réaction dite de cycloaddition, plusieurs isomères peuvent souvent se former, molécules de même formule chimique mais dont l'arrangement des atomes dans l'espace diffère. On appelle stéréosélectivité l'art de contrôler cette géométrie et l'utilisation d'un organocatalyseur chiral est un puissant levier pour atteindre ce contrôle.

Une équipe de chimistes de l'Institut des substances naturelles (CNRS/Université Paris Saclay) a étudié une famille de tels organocatalyseurs chiraux à base d'acide phosphorique. Avec ces catalyseurs, ils ont pu réaliser des réactions de Diels-Alder asymétriques qui permettent d'introduire dans le cycle une liaison $\text{N}-\text{O}$. Les molécules ainsi obtenues, appelées oxazines, sont des hétérocycles à six atomes dont quatre de carbone, un atome d'azote et un atome d'oxygène. Ces molécules, que l'on retrouve dans de nombreux produits naturels comme le preismide aux propriétés antimicrobiennes, présentent un grand intérêt, notamment en chimie thérapeutique. Comme il est aisé de jouer sur la liaison $\text{N}-\text{O}$, elles sont des briques de choix pour la préparation rapide de produits plus complexes.

D'habitude, les cycloadditions de Diels-Alder utilisent comme réactifs de départ des molécules qui possèdent deux doubles liaisons consécutives, appelés diènes. Des chimistes de l'ICSN se sont penchés sur une question simple mais pourtant jamais étudiée jusqu'ici : qu'advient-il si ces réactifs possèdent non pas deux mais trois doubles liaisons (triènes) ? Sur quel couple de liaisons se fait la cycloaddition ? L'organocatalyseur parvient-il à différencier ces trois doubles liaisons tout en conservant la stéréosélectivité de la réaction ? Leur étude montre que le catalyseur fonctionne toujours et conserve le contrôle sur la géométrie de la molécule produite. Plus

puissant encore, cette sélectivité est modulable en jouant sur les paramètres de la synthèse pour choisir quelle géométrie de cycle se forme. Ainsi, parmi les huit isomères possibles en partant d'un triène, six oxazines différentes ont pu être synthétisées de façon très sélective. Les scientifiques ont illustré l'utilité de ces oxazines en proposant un éventail varié de produits issus de ces intermédiaires. Amino-alcools, tricycles originaux, oxazines fonctionnalisées sont venus soutenir ce travail publié dans le *Journal of American Chemical Society*.

• Source : CNRS Chimie, 09/01/2024.

Réf. : E. Naulin, M. Lombard, V. Gandon, P. Retailleau, E. Van Elslande, L. Neuville, G. Masson, Enantioselective and regiodivergent synthesis of dihydro-1,2-oxazines from triene-carbamates via chiral phosphoric acid-catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, <https://doi.org/10.1021/jacs.3c12015>.

Alzheimer : élucider la formation des agrégats dans le cerveau

L'agrégation de la protéine Tau dans le cerveau est un marqueur de plusieurs maladies neurodégénératives dont la maladie d'Alzheimer. Des études récentes montrent que la formation de ces agrégats de Tau, aussi appelés fibres amyloïdes, coïncide avec la présence d'autres biomolécules, dont la nature et l'organisation ne sont pas encore élucidées. Identifier *in vivo* quelles molécules induisent l'agrégation de la protéine Tau et forment les enchevêtrements neurofibrillaires délétères serait une avancée majeure pour la compréhension de la maladie d'Alzheimer et d'autres pathologies associées à la protéine Tau (tauopathies).

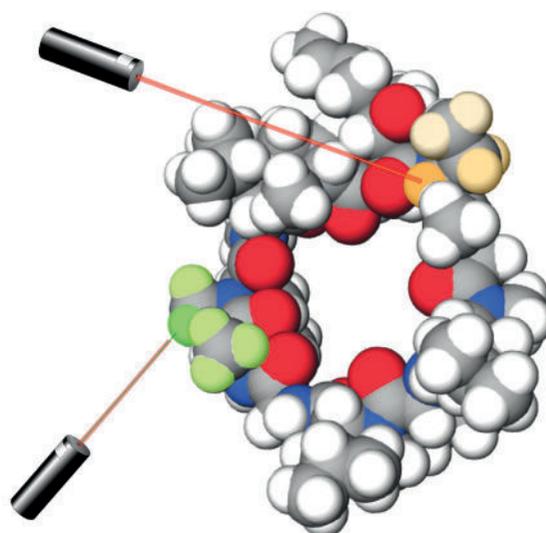
In vitro, de nombreuses études ont établi que des molécules chargées négativement, comme des sucres, des lipides ou encore des acides nucléiques (ARN), pouvaient induire l'agrégation de Tau. Mais observer directement pour comprendre quels cofacteurs s'assemblent avec Tau pour former des agrégats pathologiques est une tâche difficile à cause de la taille nanométrique des fibres amyloïdes. Ce défi technologique impose le développement de nouveaux outils de caractérisation.

Des équipes bordelaises du laboratoire Chimie et biologie des membranes et des nanoobjets (CBMN, CNRS/Bordeaux INP/Université de Bordeaux) et de l'Institut des sciences moléculaires (ISM, CNRS/Bordeaux INP/Université de Bordeaux) ont démontré que l'agrégation de la protéine Tau peut être induite par l'ARN modèle PolyA, chaîne de nucléotides adénine. Pour ce faire, ils ont eu recours à un montage de spectroscopie Raman TERS (« tip-enhanced Raman spectroscopy ») développé à l'ISM et qui permet simultanément de visualiser et caractériser chimiquement des agrégats de quelques nanomètres de diamètre. Cette technique leur a permis d'analyser des fibres amyloïdes individuelles et de révéler l'insertion du PolyA dans la fibre. L'intégration des signatures vibrationnelles spécifiques de la protéine Tau et de l'adénine permet de caractériser simultanément la partie protéique et la partie ARN de la fibre. Cette étude a mis en évidence que l'ARN polyA interagit avec plusieurs régions de la protéine Tau, à la fois celles organisées en feuillet et ses régions plus désordonnées. De plus, une forte colocalisation est observée entre l'ARN et les résidus chargés positivement de la protéine. Ces résultats, publiés avec le label « hot topic », permettent de mieux comprendre la formation de ces agrégats pour espérer agir plus en amont sur la pathologie.

• Source : CNRS Chimie, 19/12/2023.

Réf. : G. S. Cooney, D. Talaga, V. Ury-Thieri, Y. Fichou, Y. Huang, S. Lecomte, S. Bonhommeau, Chemical imaging of RNA-Tau amyloid fibrils at the nanoscale using tip-enhanced Raman spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, <https://doi.org/10.1002/anie.202314369>.

Une RMN plus performante pour analyser les mélanges complexes



© Margherita Bazzoni.

La spectroscopie RMN est une méthode de référence pour identifier et quantifier des molécules dans un mélange. Utilisée en routine, la méthode souffre cependant d'une sensibilité limitée, surtout pour des mélanges complexes où certaines espèces sont présentes en petite quantité. À ceci s'ajoute la complexité des spectres, somme des signaux provenant de chaque espèce constituant le mélange. Ces signaux peuvent se recouvrir et se masquer mutuellement. Les nouvelles méthodes d'acquisition des spectres RMN proposées par les scientifiques du laboratoire CEISAM (CNRS/Université de Nantes) permettent de contourner cet obstacle.

Issue des travaux de l'entreprise allemande NVision et de l'Institut Paul Scherrer (PSI) en Suisse, la méthode dite « d'hyperpolarisation », appelée HYPNOESYS, permet d'améliorer la sensibilité de la spectroscopie RMN d'un facteur 10, voire plus. En l'adaptant aux expériences RMN bidimensionnelles (2D) menées couramment pour identifier les molécules, les scientifiques sont parvenus à mettre en évidence des liens, appelés corrélations, qui existent entre les signaux recueillis dans les spectres RMN 2D. Simplifiant ainsi l'analyse, ces corrélations permettent d'attribuer sans ambiguïté les signaux aux différentes espèces présentes dans le mélange, concentrées ou non. Cette méthode d'enregistrement des données présente également l'avantage que les mesures peuvent être réalisées en un temps très court.

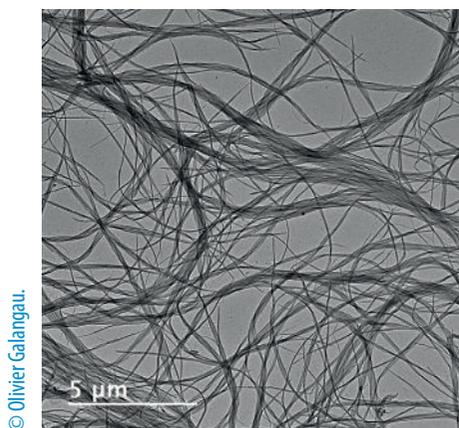
En parallèle, les chimistes de CEISAM ont également développé une méthode permettant d'isoler et d'extraire du spectre RMN les signatures de composés présents dans le mélange, mêmes lorsqu'ils sont masqués par les signatures d'autres signaux, avec une augmentation d'un facteur 10 de la sensibilité de la mesure.

Prochaine étape : réaliser ces mesures avec un appareil dit « de paillasse » qui présente l'avantage d'être compact, et donc facilement transportable vers les milieux réactionnels que l'on veut caractériser.

• Source : CNRS Chimie, 20/12/2023.

Réf. : A.J. Parker, A. Dey, M.U. Qureshi, J.M. Steiner, J.W. Blanchard, J. Scheuer, N. Tomek, S. Knecht, F. Josten, C. Müller, P. Hautle, I. Schwartz, P. Giraudeau, T.R. Eichhorn, J.-N. Dumez, Solution-state 2D NMR spectroscopy of mixtures hyperpolarized using optically polarized crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.202312302> ; M. Bazzoni, R. Mishra, J.-N. Dumez, Single-scan ultrasensitive NMR experiments with preserved sensitivity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202314598>.

Polymères supramoléculaires : qui a dit que les forces dispersives ne faisaient pas le poids ?



Les polymères supramoléculaires, analogues non covalents des « plastiques » que nous utilisons quotidiennement, font l'objet de recherches accrues en vue de leur utilisation dans des domaines variés comme le biomédical ou l'électronique. À l'instar des biopolymères comme l'ADN, ces objets macromoléculaires sont formés de petites molécules liées entre elles par des interactions non covalentes, comme les liaisons hydrogène et les interactions de Van der Waals. Les premières, de forte intensité, impliquent un partage d'électrons entre un atome d'hydrogène d'une molécule et un atome d'oxygène d'une molécule voisine. Les secondes, aussi appelées forces dispersives, correspondent à une faible interaction électrique à courte distance entre atomes et/ou molécules voisines. L'avantage de ces polymères est que les liaisons qui constituent la chaîne ne sont pas permanentes et permettent, en fonction de la température, de passer d'un liquide constitué de petites molécules à un solide élastique ou rigide. Ces polymères sont également autoréparables puisqu'une élévation locale de la température permet de « colmater » par fusion locale des fissures dans le matériau.

Longtemps, la communauté scientifique a considéré que la croissance des polymères supramoléculaires était fixée par la thermodynamique. Dans certains cas, des assemblages plutôt contrôlés par la cinétique peuvent aussi être obtenus, ouvrant la porte à des tailles et formes d'objets supramoléculaires plus variées. Ces processus cinétiques reposent exclusivement sur le fait de retarder pour un temps la polymérisation spontanée (thermodynamique) en bloquant la formation des liaisons hydrogène intermoléculaires, responsables de la construction des assemblages.

Des chimistes du CNRS à l'Institut des sciences chimiques de Rennes (ISCR, CNRS/Université de Rennes/ENSCR/INSA Rennes) ont récemment mis au point une nouvelle approche qui permet également de retarder les polymérisations spontanées, non plus en bloquant la formation de liaisons hydrogène mais en boostant le rôle des forces dispersives. Le principe est le suivant : en fonctionnalisant judicieusement une molécule organique avec, d'une part, des fonctions amides responsables des liaisons hydrogène et, d'autre part, des motifs cycliques (aromatiques) à six atomes de carbone ainsi que des chaînes carbonées linéaires favorisant les forces dispersives, ces dernières deviennent force motrice de l'assemblage. En outre, cet assemblage ne permet pas la croissance des architectures thermodynamiques via les liaisons hydrogène. Cette approche, qui repose sur la coopérativité de très nombreuses interactions faibles, ouvre de nouvelles opportunités pour la fabrication de polymères supramoléculaires.

• Source : CNRS Chimie, 19/12/2023.

Réf. : W.T. Gallonde, C. Poidevin, F. Houard, E. Caytan, V. Dorcet, A. Fihey, K. Bernot, S. Rigaut, O. Galangau, Kinetic delay in cooperative supramolecular polymerization by redefining the trade-off relationship between H-bonds and Van der Waals/ π - π stacking interactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, <https://doi.org/10.1002/anie.202313696>.

Comment se structure un liquide ionique au contact d'une paroi ?

Les liquides ioniques sont des sels liquides à température ambiante composés uniquement d'ions. Ils sont souvent utilisés comme solvants non volatils, électrolytes pour les batteries ou lubrifiants dans diverses applications. Leur faible volatilité et leur stabilité thermique en font des alternatives intéressantes aux solvants organiques traditionnels.

La structuration à l'échelle moléculaire de ces liquides ioniques sur une paroi solide est un sujet de recherche très dynamique. En effet, des interactions intermoléculaires complexes entre la surface solide et le liquide conduisent à une ré-organisation moléculaire spécifique en surface. Cette structuration peut avoir un impact significatif sur les propriétés physiques et chimiques du liquide ionique à l'interface. Elle agit par exemple sur l'efficacité et la sélectivité de réactions catalytiques, gouverne l'efficacité anti-usure de lubrifiants, influence la durée de vie et la densité énergétique des dispositifs de stockages d'énergie... Hélas, cette structure interfaciale reste encore très mal comprise.

Prenons le cas des liquides ioniques amphiphiles⁽¹⁾ à longue chaîne carbonée⁽²⁾ que l'on trouve par exemple dans les supercondensateurs, les capteurs électrochimiques ou les lubrifiants. Leur caractère amphiphile conduit à une nanostructuration du liquide en domaines polaires et apolaires. Des équipes du Laboratoire de physique et du Laboratoire de chimie à l'ENS de Lyon, du CEA Leti et du CEA Liten à Grenoble, se sont demandé ce que devenait cette nanostructuration au voisinage de différentes parois solides : deux substrats hydrophiles, le mica et la silice, et deux substrats hydrophobes, le silicium et le disulfure de molybdène (MoS_2). Les trois premiers sont des substrats de référence, tandis que le dernier a été choisi pour l'importance de ses applications en électronique en combinaison avec des liquides ioniques⁽³⁾.

Pour cela, ils ont combiné des expériences de microscopie à force atomique (AFM) à des simulations de dynamique moléculaire. Les expériences d'AFM ont révélé qu'il pouvait exister trois types de structures interfaciales pour le même liquide ionique, qui dépendent de la nature du substrat et de la teneur en eau du système. Les simulations de dynamique moléculaire ont également permis de distinguer l'effet de l'eau de celui de la nature du substrat, et de mieux comprendre ainsi les comportements des liquides ioniques observés en surface de paroi. Ce travail devrait permettre, à terme, de proposer un cadre général capable de décrire, mais aussi de prédire, l'organisation interfaciale d'un liquide ionique amphiphile en fonction de la nature du substrat, et donc ses propriétés.

• Source : CNRS Chimie, 19/12/2023.

Réf. : L.B. Tannous, M. Simoes Santos, Z. Gong, P.-H. Haumesser, A. Benayad, A. A.H. Padua, A. Steinberger, Effect of surface chemistry on the electrical double layer in a long-chain ionic liquid, *Langmuir*, 2023, <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.langmuir.3c02123>.

⁽¹⁾Une espèce chimique est amphiphile lorsqu'elle possède à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe.

⁽²⁾À base d'imidazolium à longue chaîne (1-octyl-3-méthylimidazolium dicyanamide).

⁽³⁾Le MoS_2 est un semiconducteur à 2D. Lorsqu'il est en contact avec un liquide ionique, sa conductivité varie très fortement en fonction de la structure interfaciale du liquide ionique, qui peut être modifiée à l'aide d'un potentiel externe. Cet effet est exploité dans une nouvelle classe de transistors à effet de champ à grille électrolytique, qui peuvent permettre de lever des verrous technologiques à la miniaturisation des transistors.