

N° 481 - FÉVRIER 2023

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

**GIEC,
6^e RAPPORT**

**ENSEIGNEMENT
ET VIDÉOS**

LES CARBURES

WILEY-VCH

 **Chemistry
Europe**
European Chemical
Societies Publishing

Take Advantage and Publish Open Access



By publishing your paper open access, you'll be making it immediately freely available to anyone everywhere in the world.

That's maximum access and visibility worldwide with the same rigor of peer review you would expect from any high-quality journal.

Submit your paper today.



www.chemistry-europe.org

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 : Stanislas Pommeret

Partenariats : CNRS, Fondation de la Maison de la Chimie

RÉDACTION

SCF, 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 : Roselyne Messal

COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, C. Bresson, K. Cariou, P. Colombar, C. de Novion, K. Fajerweg, D. Fauque, J.-P. Foulon, J. Fournier, E. Gras, N. Griffete, 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, A.-V. Ruzette, S. Tencé, H. This, H. Toulhoat, 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 60/66
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.vuillemain@ffe.fr

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

© SCF 2023 – Tous droits de reproduction réservés

Dépôt légal : février 2023

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.



Hier, aujourd'hui, demain : belles histoires et grands défis

Après les fêtes de Noël et du Jour de l'an, *L'Actualité Chimique* a essayé de vous faire un beau numéro, grâce à des auteurs talentueux, connectés, à l'écoute de la planète et de ses fragilités : un bouquet de textes à découvrir et apprécier. Autrement dit, un numéro porteur de joie et de mise en garde pour protéger notre planète, créer, innover, enseigner, et mieux encore améliorer et conserver la nature et la vie.

Des sujets merveilleux et sensibles

Merveilleux de revenir sur l'histoire des mobilités pour nos lecteurs qui ont connu les premières automobiles avec les femmes endimanchées, les bolides sur les grands circuits, et aujourd'hui les embouteillages, les incivilités, les pénuries d'essence, les trottinettes. Inutile de critiquer mais impératif de réfléchir et s'adapter car les mobilités sont indispensables.

Prudent et inattendu et au demeurant indispensable, nous avons senti un intérêt, mais surtout un manque de dispositions concrètes pour sensibiliser les jeunes à l'intégrité scientifique ; c'est dorénavant chose faite ! En matière d'enseignement et dans le contexte de la Covid, la vidéo a été utilisée pour l'enseignement, mais

faire une vidéo et l'utiliser pour des cours requiert de s'engager dans la démarche scientifique. Il ne suffit pas de « faire une vidéo » et de la diffuser : comment contrôler l'acquisition des données, s'assurer de la compréhension des concepts jadis perçus par un simple regard ou geste ? Beaucoup de jeunes élèves et étudiants sont devenus des nostalgiques des cours ou TP avec des enseignants.

Le mot de la fin ? Pas pour demain !

Il ne se passe pas un jour sans que vous entendiez les mots : GIEC, réchauffement climatique, transition écologique. Êtes-vous à jour ? *L'Actualité Chimique* a convié un expert qui vous éclairera sur le dernier rapport du GIEC et l'adaptation au changement climatique.

Portés par une quête de joie, de couleurs dans le monde, et sans l'avoir vraiment décidé à l'avance, il se trouve que grâce à nos auteurs, nous abordons une diversité de thèmes où les chimistes jouent un rôle clé !

Bonne lecture !

Patricia Pineau
Rédactrice en chef

ÉDITORIAL	1
Hier, aujourd'hui, demain : belles histoires et grands défis, par P. Pineau	1
CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE	3
À propos de la nicotine, par P. Avenas	3
À PROPOS DE	4
L'adaptation au changement climatique : qu'apprend-on du 6 ^e rapport du GIEC ?, par G. Le Cozannet	4
Un serment pour énoncer la valeur de la formation par la recherche, par C. Chapin et O. Le Gall	9
De l'histoire des transports à l'histoire de la mobilité, par M. Flonneau et P. Pineau	11
Pourquoi la couleur bleue est-elle rare dans nos assiettes et nos verres ?, par B. Valeur	15
RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT	22
Les carbures : des catalyseurs prometteurs pour la transformation de molécules biosourcées, par N. Perret	22
Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) : vers une mise en forme contrôlée à basse température, par C. Drouet , J. Soulié , P. Lagarrigue , F. Salles , P. Trens et J.-M. Oh	28
Des polymères synthétiques bio-inspirés par les protéines, par C. Bonduelle	33
Principes et substances actifs	
Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et actualités des substances actives phytopharmaceutiques, par J. Fournier et J.-M. Paris	37
ENSEIGNEMENT ET FORMATION	39
La vidéo pour s'engager dans la démarche scientifique : vite et bien, une question d'équilibre !, par J. Randon	39
EN BREF	43
LIVRES ET MÉDIAS	51
AGENDA	52
ACTUALITÉS DE LA SCF	53
UN POINT SUR	55
Fiche n° 102 : Les OLED à couche unique : vers des dispositifs électroniques simplifiés pour la transition écologique, par C. Poriel	55



Couverture :
Avenue des Champs-Élysées, Paris, 1971 (© Archives de la Préfecture de Police).
Conception graphique : magdesign.fr

À propos de la nicotine

Dans certaines sciences, l'éponymie est de pratique courante. C'est le cas de la minéralogie, qui par exemple honore deux grands chimistes en nommant la *wurtzite* et la *thénardite* (cf. *L'Act. Chim.* juin 2021). C'est le cas aussi de la botanique, avec des noms comme ceux du *fuchsia* ou du *camélia*, et plus largement, la référence à de nombreux naturalistes se voit dans les noms latins scientifiques des êtres vivants. De même parmi les métaux, le minéralogiste finlandais Gadolin est l'éponyme du *gadolinium*, et surtout la plupart des métaux transuraniens honorent des personnalités scientifiques, du *curium* ou de l'*insteinium*... jusqu'à l'*oganesson*, le 118^e élément dédié en 2016 au physicien russe Yuri Oganessian, né en 1933, des pionniers et pionnières (Marie Curie et le *meitnérium* de Lise Meitner) de la physique, ou de la chimie avec Nobel et Mendeleïev.

En chimie organique, l'éponymie est rare. Le cas de la *nicotine* est cependant bien connu, et d'autant plus étonnant que Jean Nicot n'était pas un chimiste, ni même un scientifique, mais plutôt un linguiste, ce qui pourrait justifier doublement sa présence dans cette rubrique étymologique !

Un ambassadeur de France... et du tabac

Jean Nicot est né en 1530 à Nîmes, dont il a fréquenté l'ancienne Faculté des arts. Par la suite, il est devenu, à Paris, archiviste du roi Henri II jusqu'en 1559. Puis François II, éphémère roi de France de juillet 1559 à décembre 1560, l'envoya comme ambassadeur au Portugal, où il s'est intéressé aux plantes rapportées du Brésil à la suite des voyages de Christophe Colomb. C'est ainsi que dans le jardin de l'ambassade à Lisbonne, il a cultivé et étudié le tabac, alors importé du Brésil et déjà répandu au Portugal et en Espagne. En 1556, cette plante avait certes été introduite localement dans le sud-ouest de la France, mais Nicot, avant de quitter Lisbonne fin 1561, l'a réellement fait connaître en France en faisant parvenir à Catherine de Médicis de la poudre de tabac, censée soigner son fils François II. À cette époque en effet, le tabac, appelé *herbe à Nicot*, était fumé, prisé ou mâché, mais on lui trouvait surtout de multiples vertus médicinales. Dès 1567, dans *L'Agriculture et Maison Rustique*, Charles Estienne présente la plante comme « première herbe entre les médicinales » et il précise que « cette herbe est appelée Nicotiane du nom de celui qui en a donné la première connaissance en ce royaume ».

Estienne mentionne que certains nomment cette herbe *pétun*, à tort selon lui. Pourtant ce nom venu du tupi ou du guarani, langues amérindiennes du Brésil, a bien été employé en français, ainsi que le verbe *pétuner*, devenu synonyme plaisant de *fumer* ou *priser* le tabac. Cependant, c'est bien le nom *tabac*, venu par l'espagnol *tabaco* de l'arawak, langue amérindienne de Cuba et Haïti, qui s'est imposé au début du XVII^e siècle, en français comme dans beaucoup de langues du monde, mais pas en breton, *butun*, qui vient de *pétun*. À noter que de *pétun* dérive *pétunia*, qui désigne une plante décorative, ainsi nommée en 1803 car elle est très proche du tabac.

Un linguiste amateur

De retour en France, avec le titre de seigneur non loin de Paris, Nicot a développé une remarquable activité lexicographique.

Il a travaillé à un grand *Dictionnaire françois-latin* dont la première édition en 1573 fut un événement marquant. On y trouve en particulier l'entrée : « Nicotiane. f. C'est une herbe de merveilleuse vertu contre toutes plaies, ulcères, Noli me tangere, dartres et autres telles choses que maître lehan Nicot étant ambassadeur pour le Roy en Portugal envoya en France, dont elle a pris son nom ». On remarque que cette définition ne mentionne pas la fonction « récréative » de la plante, marginale



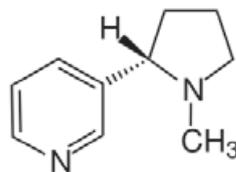
Tabac (*Nicotiana tabacum*)
(Köhler's Medicinal-Pflanzen)

sans doute pour Nicot. En 1606 enfin, un libraire parisien a édité le *Thresor de la langue françoise tant ancienne que moderne*, dont la principale contribution est le dictionnaire de Nicot, qui lui-même était décédé l'année précédente.

Le mot *nicotiane*, abandonné dans la langue commune, a été latinisé par les botanistes en *nicotania*, retenu comme nom de genre par Linné, qui donnait à la plante en 1753 son nom toujours valide, *Nicotania tabacum*.

Le principe actif du tabac

Le français Vauquelin a isolé une substance qu'il désignait en 1809 comme le « principe âcre contenu dans les feuilles de tabac », sans lui donner de nom. C'est dans un ouvrage de 1817 de l'historien des sciences anglais Thomas Thomson qu'apparaît le nom *nicotin* en anglais, traduit en français par *nicotine* l'année suivante, d'où *nicotine* aussi en anglais, *Nicotin* en allemand, *nicotina* dans d'autres langues romanes... Le nom de cette substance se prononce à peu près *nicotine* dans toutes les langues du monde, y compris en russe (никотин),



Formule de la nicotine, établie en 1891

en arabe (نيكوتين), en japonais (ニコチン)... et même *nikotino* en espéranto. Alors que *nicotiane* n'a subsisté qu'en latin scientifique, Nicot est bien passé à la postérité dans le langage courant du monde entier grâce à la *nicotine*.

Épilogue

La toxicité de la nicotine est maintenant bien établie et celle-ci a donc disparu de la pharmacopée. Ses propriétés insecticides, connues dès l'origine contre les poux, ont été longtemps exploitées et ont inspiré la création d'une famille d'insecticides, les *nicotinoïdes* (nom apparu en 1962), puis les *néonicotinoïdes* (nom apparu en 1993). Hélas, ces produits, trop actifs sans doute, nuisent à l'écosystème et mettent en péril les populations d'abeilles.

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

L'adaptation au changement climatique : qu'apprend-on du 6^e rapport du GIEC ?

Le 6^e rapport du GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) est constitué d'un ensemble de rapports publiés depuis 2018. Ses trois derniers rapports d'évaluation portent sur les sciences du climat, les impacts, l'adaptation, et des moyens d'atténuer le changement climatique. Sept cent vingt scientifiques de quatre vingt dix pays ont contribué à ce rapport d'évaluation qui constitue la synthèse la plus récente et la plus précise sur les enjeux climatiques.

Ce 6^e rapport présente de nouvelles évidences confirmant des faits déjà bien établis depuis plusieurs décennies : le réchauffement climatique actuel est dû aux activités humaines, et il représente une menace pour l'homme et les écosystèmes. Des solutions existent, mais elles tardent le plus souvent à être mises en œuvre. De manière très significative, le mot « urgence » est utilisé à plusieurs reprises dans des résumés pour décideurs, synthèses des rapports approuvés ligne par ligne par les gouvernements.

Sans se substituer aux rapports qui sont disponibles publiquement [1-3], cet article propose une synthèse de messages importants du rapport du groupe II sur les impacts, la vulnérabilité et l'adaptation du 6^e GIEC. Après un rappel de faits établis par le groupe I sur les sciences du climat, la présentation des risques du changement climatique dans le monde et en Europe, il examine les solutions et conclut sur les possibilités de lever les barrières aux transformations.

Le rapport du groupe I sur les sciences du climat

Publié en 2021, le rapport du groupe I portant sur la connaissance du changement climatique nous rappelle que nous avons modifié la composition de l'atmosphère terrestre depuis le début de la révolution industrielle. Ainsi, les concentrations actuelles de CO₂ dans l'atmosphère sont sans précédent depuis au moins 2 millions d'années. Les concentrations d'autres gaz augmentent rapidement également, notamment le méthane et le protoxyde d'azote du fait de l'activité agricole.

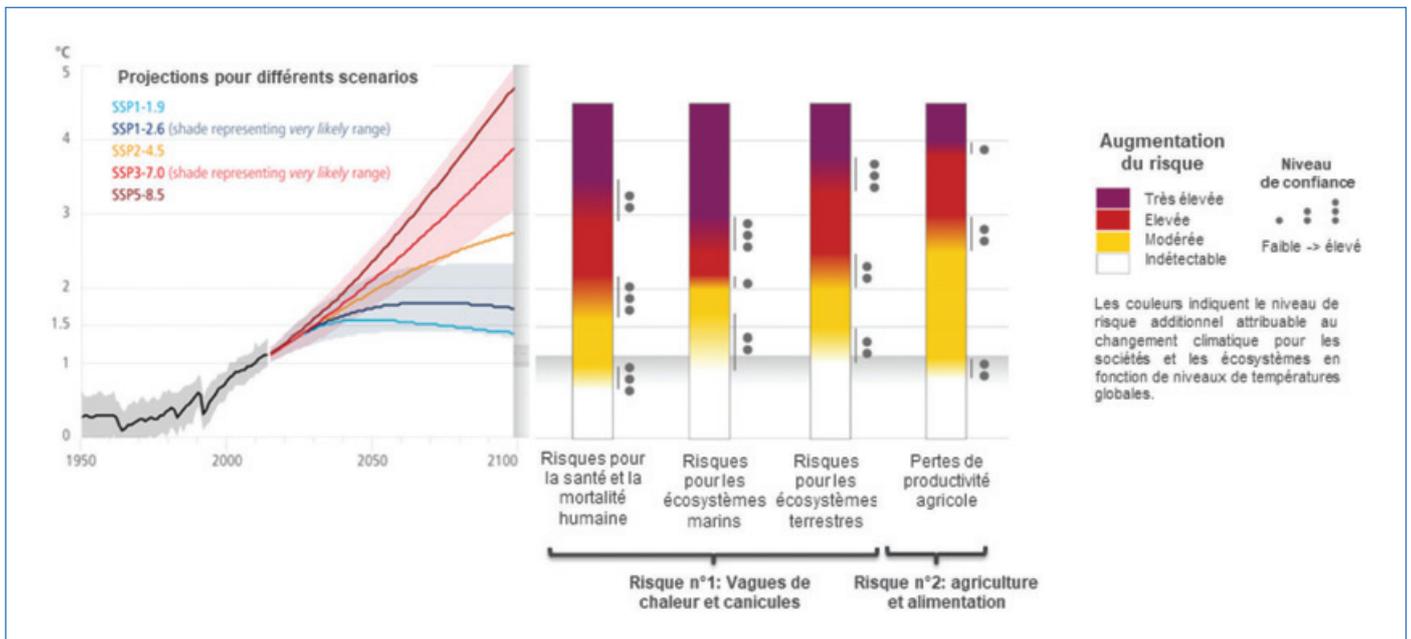
Ces gaz sont dits à effet de serre (GES) : ils absorbent le rayonnement infrarouge émis par la Terre et en réémettent à leur tour dans toutes les directions. Ceci crée un déséquilibre énergétique au niveau de la planète qui accumule de l'énergie et se réchauffe. Ainsi, le premier rapport du 6^e rapport du GIEC conclut que le climat s'est réchauffé de 1,1 °C sur la décennie 2010-2020 par rapport à la période préindustrielle. Il montre également que la totalité de ce réchauffement est due aux émissions de gaz à effet de serre : en effet, une autre activité humaine – l'émission d'aérosols dans l'atmosphère – masque une partie du réchauffement climatique qui aurait eu lieu si l'on avait émis que des gaz à effet de serre.

À mesure que la Terre se réchauffe, d'autres phénomènes sont observés. L'océan, qui absorbe plus de 90 % de l'excès de chaleur accumulée dans le système Terre, se réchauffe et se dilate, causant une élévation du niveau de la mer.

L'augmentation des températures cause également une fonte des glaciers de montagne et des calottes de glace du Groenland et de l'Antarctique, qui contribue également à l'élévation du niveau de la mer. Une atmosphère plus chaude contient davantage de vapeur d'eau et favorise des précipitations plus intenses dans certaines régions. Il s'en suit une multiplication d'événements pluvieux intenses avec des risques d'inondation associés. Parallèlement, l'augmentation des températures accentue l'évaporation et la transpiration des plantes, ce qui favorise les sécheresses, en particulier en Méditerranée et en Californie. La multiplication simultanée des pluies intenses et des sécheresses peut sembler paradoxale en première analyse, mais elle peut être vue comme une accélération du cycle de l'eau, avec des effets régionaux et saisonniers qui induisent des tensions non seulement sur la ressource en eau, mais aussi sur les bassins versants qui perçoivent des quantités d'eau inhabituelles sur des périodes de temps très courtes. Ces changements ont de nombreuses conséquences en cascade : à titre d'exemple, la saison propice aux feux de forêt s'est allongée en Méditerranée et en Europe de l'Ouest depuis le début du XXI^e siècle. Enfin, et c'est peut-être la manifestation la plus évidente du changement climatique, les événements extrêmes de canicule et de vagues de chaleur se sont multipliés presque partout dans le monde, et cette augmentation de leur fréquence et de leur intensité ne peut être expliquée que par le réchauffement climatique dû aux émissions de GES.

Les risques du changement climatique dans le monde

Le rapport du groupe II du GIEC évalue les risques liés au changement climatique. Ces risques sont constitués de plusieurs composantes : l'aléa est un phénomène physique pouvant avoir des conséquences dommageables telles qu'une vague de chaleur ou une inondation. Il est caractérisé par son empreinte spatiale, sa dynamique temporelle, son intensité et sa fréquence. L'aléa ne devient un risque que s'il est susceptible d'affecter des enjeux tels que des personnes, des bâtiments ou des écosystèmes. On définit donc classiquement le risque comme le produit de l'aléa et de la vulnérabilité des enjeux exposés. Le rapport du GIEC de 2022 considère également que les mesures visant à réduire les effets du changement climatique peuvent à leur tour créer de nouveaux aléas. Par exemple, la construction de digues réduit le risque de submersion par franchissement ou débordement de cours d'eau, mais il introduit un nouvel aléa de défaillance du système de digues, qui nécessite à son tour des analyses et des mesures de surveillance et d'entretien. Cette vision des risques a conduit à considérer certaines réponses au changement climatique comme une source potentielle de risques. Si l'on regarde le paysage global, le rapport du GIEC de 2022 nous montre que la situation est aujourd'hui défavorable pour chacune des composantes du risque. L'aléa augmente à



Le graphique de gauche présente des observations et des projections de température globale jusqu'à 2100, pour de fortes émissions de gaz à effet de serre (SSP5-8.5 et SSP3-7.0), à des émissions intermédiaires correspondant approximativement aux engagements actuels des États (SSP2-4.5) et à des scénarios de réductions massives et immédiates des émissions de GES (SSP1-1.9 et SSP1-2.6). Les diagrammes de droite indiquent comment les risques évoluent avec le réchauffement climatique global. Une augmentation des risques très élevée (violet) indique que des limites à l'adaptation sont atteintes. Une augmentation des risques modérée (jaune) indique qu'il est possible d'attribuer des changements observés au réchauffement climatique. La figure montre que pour l'Europe, il est possible de contenir l'augmentation des risques à des niveaux modérés en stabilisant le réchauffement climatique en dessous de 1,5 °C.

chaque incrément de réchauffement climatique. Par exemple, à chaque dixième de degré de réchauffement, les canicules se font plus intenses et plus fréquentes. L'exposition aux aléas climatiques augmente du fait des pressions sur les terres et de l'expansion urbaine. Les sociétés humaines sont vulnérables à ces changements : le rapport estime qu'entre 3,3 et 3,6 milliards de personnes dans le monde vivent dans des contextes hautement vulnérables, c'est-à-dire qu'elles n'ont pas accès aux services essentiels pour faire face à des aléas climatiques, par exemple une eau de bonne qualité ou un système de santé performant. Le rapport de l'IPBES (Intergovernmental Science-Policy Platform on Biodiversity and Ecosystem Services) de 2019 [4] montre également que 1 million d'espèces d'animaux et de végétaux sont déjà menacés d'extinction aujourd'hui sur un total de 8 millions d'espèces. De fait, pour la biodiversité, le changement climatique n'est que l'une des cinq causes d'extinction : l'utilisation des terres et des mers, l'exploitation directe (notamment la pêche), la pollution (notamment due à l'utilisation de pesticides, de nitrates et de phosphates pour l'agriculture) et les espèces invasives ont pour l'heure des effets cumulés encore plus importants.

Le rapport du GIEC montre que les réponses sont lentes et parfois inadaptées. L'adaptation, le processus par lequel des sociétés ou des écosystèmes répondent à un climat qui change, est souvent réactive, limitée en ambition, incrémentale et manque de financements. Pour certains systèmes tels que les coraux tropicaux ou les petites exploitations agricoles, des limites à l'adaptation sont très proches d'être atteintes ou le sont déjà, ce qui signifie que l'on ne connaît pas de solution d'adaptation efficace et faisable. On parle de maladaptation pour définir toutes les actions qui peuvent conduire à aggraver la situation : ce peut être des actions qui tournent mal, comme par exemple la généralisation de systèmes de climatisation peu performants sur un habitat mal isolé qui va créer

des besoins importants en énergie. Mais la maladaptation, ce sont également des investissements ou des actions de tous les jours qui viennent aggraver les risques, comme l'artificialisation des sols, un aménagement du territoire favorisant les transports carbonés ou des mesures pour soutenir des modèles agricoles insoutenables.

Le cas de l'Europe

En Europe, les quatre risques clés identifiés sont les canicules et les vagues de chaleur, les tensions sur les ressources en eau, les pertes de production agricole et les inondations dues à l'élévation du niveau de la mer et aux précipitations intenses, et toutes les conséquences qui en découlent pour les écosystèmes, la société et l'économie (figures 1 et 2). À cet égard, les sécheresses, les canicules et les feux de forêt de l'été 2022 ont très bien illustré les conséquences concrètes du changement climatique en France. Cependant, les inondations de 2016 dans le Loiret sont un autre exemple d'événement attribué au changement climatique : cette inondation avait deux fois plus de chances de se produire dans un climat réchauffé de 1 °C que dans le climat de la période préindustrielle. Cet événement avait causé 1,4 milliard d'euros. Toutes ces conséquences du changement climatique pour l'Europe sont connues depuis longtemps et ont été publiées entre autres dans les différents rapports du GIEC depuis trente ans. Le rapport de 2022 est une actualisation intéressante car depuis le dernier rapport de 2014, le climat s'est réchauffé rapidement et les actions d'adaptation ont été mises en place de manière trop lente et trop incomplète.

Le rapport de 2014 fait le constat que l'adaptation progresse, mais reste insuffisante face à la rapidité des changements. La plupart du temps, l'adaptation reste incrémentale : elle ajuste quelques aspects d'un secteur économique ou d'un quartier, sans réellement transformer le territoire. Par exemple, les

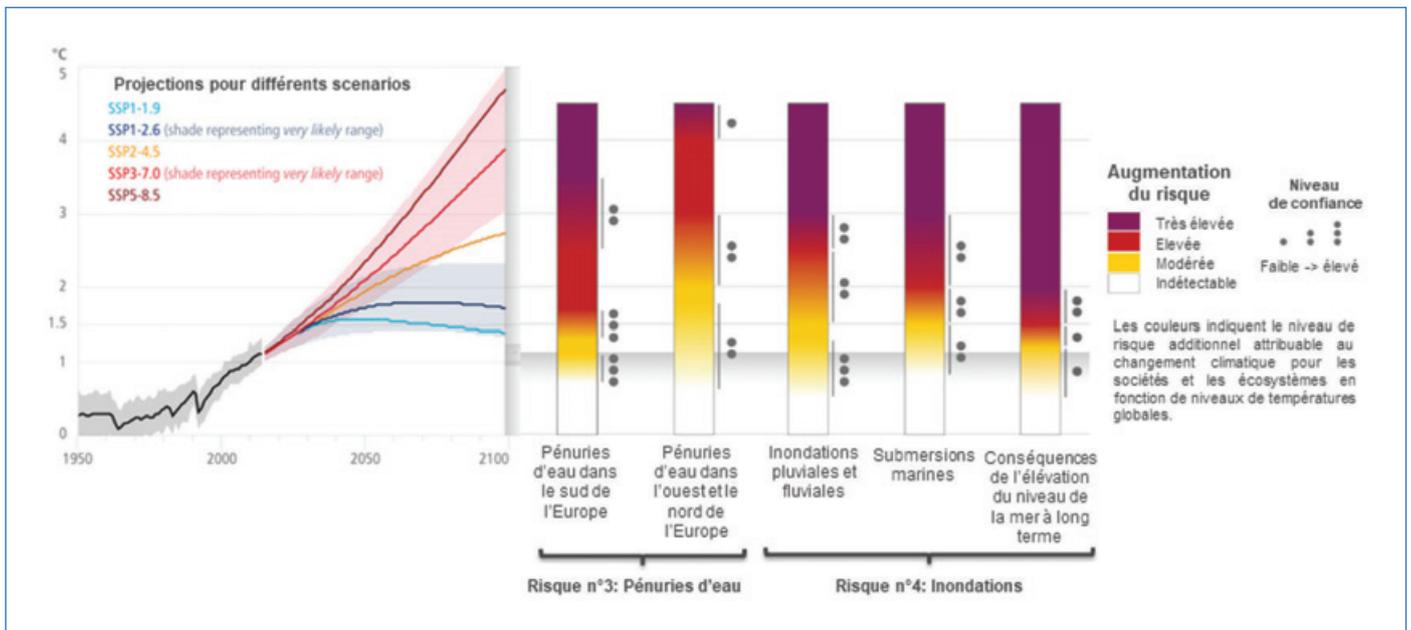


Figure 2 - Évolution des risques climatiques liés aux pénuries d'eau et aux inondations côtières et continentales en fonction du niveau de réchauffement climatique (figure adaptée de [1-2]). La figure se lit de la même manière que la figure 1.

pratiques agricoles évoluent avec les saisons plus précoces, mais les transformations majeures susceptibles de préserver le climat, la biodiversité, tout en assurant un modèle économique viable aux agriculteurs, tardent à se mettre en place. L'agroécologie, l'agroforesterie sont pourtant citées comme des solutions bénéfiques, mais les progrès sont lents, les expérimentations tardent à être généralisées.

Plus inquiétant, on observe des pratiques qui relèvent assez clairement de la maladaptation : dans le secteur de l'eau, les mesures observées ont consisté la plupart du temps à augmenter l'offre sans réduire la demande. Les mesures visant à augmenter l'offre peuvent consister par exemple à stocker de l'eau, à mettre en place des unités de désalinisation ou des transferts interbassins. Or, les évidences scientifiques montrent qu'agir non plus uniquement sur l'offre, mais également sur la demande, de manière concertée, pourrait limiter les conflits entre usagers. Bien entendu, le rapport du GIEC reste non prescriptif et n'interdit pas d'avoir recours à du stockage en surface. En revanche, il alerte sur le fait que le stockage en surface coûte cher, a des conséquences négatives pour les écosystèmes, peut accentuer les inégalités d'accès à l'eau, et surtout, sera de moins en moins efficace à mesure que le climat se réchauffera. Un risque avéré est celui des sécheresses pluriannuelles : en 2022, la sécheresse est intervenue alors que le niveau des nappes était suffisant au printemps. Saurons-nous répartir l'eau de manière équitable lorsque ce type de sécheresse interviendra dans un contexte où les nappes auront été insuffisamment rechargées pendant les hivers précédents ?

Les solutions comportent de nombreux bénéfices

Sans se voiler la face sur l'efficacité de l'adaptation actuelle, le rapport contient tout de même un certain nombre de messages positifs. Les solutions existent et la plupart comportent de nombreux co-bénéfices pour la qualité de vie, l'économie et les écosystèmes. Par exemple, dans le domaine de l'urbanisme, les solutions efficaces consistent à rendre possible la marche, le vélo et les transports en commun.

Elles consistent également à végétaliser la ville, voire à favoriser l'agriculture urbaine. Ces solutions permettent en effet non seulement d'atténuer l'amplification des canicules en ville, mais aussi de favoriser des pratiques moins sédentaires, qui améliorent la santé des habitants et donc leur résistance physique lors des événements de canicule. Les co-bénéfices sont nombreux puisqu'il s'agit avant tout d'améliorer le cadre de vie tout en favorisant l'activité économique, certes la plupart du temps en rééquilibrant l'espace public au détriment de l'automobile et du stationnement en surface, ce qui génère parfois quelques réticences. D'autres mesures consistent à assurer des sources d'énergies fiables et décarbonées, à favoriser une alimentation moins carnée, à renforcer les systèmes de santé et les systèmes de protection sociale. Toutes ces mesures peuvent effectivement représenter un changement de mode de vie pour la fraction la plus aisée des citoyens, mais il faut également constater qu'elles comportent des avantages évidents pour le plus grand nombre, et surtout, elles permettent d'avancer vers des modes de vie soutenables. Dans le rapport du GIEC, l'évaluation des co-bénéfices des solutions d'adaptation se fait en analysant leur influence sur les objectifs de développement durable (figure 3). Ces objectifs ont été adoptés en 2015 par 193 États membres de l'ONU. Ils comprennent des objectifs relatifs à l'économie (exemples : ODD8 : un travail décent et une croissance économique ; ODD9 : industrie, innovation et infrastructure), aux conditions de vie et au bien-être social (exemples : ODD1 : pas de pauvreté ; ODD3 : bonne santé et bien-être), et enfin quatre objectifs relatifs à l'état de la biosphère : une eau propre (ODD6), la lutte contre le changement climatique (ODD13) ainsi que la vie aquatique et terrestre (ODD14 et ODD15). Le rapport du GIEC nous montre que l'on compromet les objectifs de développement durable relatifs à l'économie et au bien-être individuel et social en agissant insuffisamment sur ces objectifs relatifs à la préservation de la biosphère. Mais il montre également que la plupart des mesures favorables au climat et à la biodiversité permettent de progresser sur les objectifs de développement durable. Ainsi, rendre possible la pratique de la marche et du vélo a non seulement des effets



Figure 3 - Les objectifs de développement durable adoptés en 2015 lors de la 70^e session de l'Assemblée générale des Nations unies (Source : UNESCO). La plupart des mesures d'adaptation et d'atténuation ont des effets positifs sur d'autres objectifs de développement durable.

bénéfiques sur les émissions de gaz à effet de serre, mais aussi sur la qualité de l'air et sur la santé des pratiquants. Si elle peut paraître abstraite à première vue, cette grille d'analyse par les objectifs de développement durable ne fait que traduire le fait qu'atténuer le réchauffement climatique et s'y adapter est la plupart du temps favorable à la santé, au bien-être, aux écosystèmes et à l'économie.

Cette conclusion est importante car elle élargit la perspective bien au-delà d'une simple évaluation coût-bénéfices et pose les bases d'un projet ambitieux, mais positif et à notre portée : limiter le réchauffement climatique en-deçà de 1,5 °C, s'adapter à ses conséquences, limiter les pertes de biodiversité et atteindre les objectifs de développement durable. Atteindre ces quatre objectifs est ce que le GIEC appelle un « développement résilient face au changement climatique ». Ainsi, loin de ne concerner que les pays en développement, les pays développés accusent également de nombreux retards en matière d'atteinte des objectifs de développement durable ; en France, seuls deux de ces dix-sept objectifs sont atteints au regard des critères retenus pour le rapport européen sur le développement soutenable : l'objectif relatif à l'industrie, innovation et infrastructure (ODD9) et celui lié à la pauvreté. De plus, la trajectoire de développement économique, social et environnemental de la France ne lui permet aujourd'hui d'atteindre aucun des quinze autres objectifs de développement durable d'ici à 2030 [5]. L'enjeu est par conséquent très important, et ce d'autant plus pour les personnes défavorisées ou isolées socialement et économiquement. Parmi les conditions de succès pour l'atteinte d'un développement résilient face au changement climatique, le GIEC insiste sur les notions d'équité et de justice climatique : une transformation réussie ne laisse personne de côté et se fait en concertation avec les acteurs concernés.

L'adaptation seule ne suffira pas : de la nécessité d'atténuer le réchauffement climatique

La lecture du résumé du groupe II du GIEC ne laisse place à aucun doute : seule, l'adaptation ne suffira pas à contenir l'augmentation des risques. À mesure que le climat se

réchauffe, les limites à l'adaptation sont atteintes pour de plus en plus de systèmes. Un dépassement, même transitoire, du seuil de 1,5 °C de réchauffement global aura des conséquences irréversibles pour des systèmes comme les coraux ou les glaciers de montagne, dont dépendent de nombreuses sociétés et écosystèmes pour leur accès à l'eau. À 2 °C de réchauffement climatique en 2050, le GIEC estime que 99 % de la couverture corallienne actuelle aura disparu. Constaté qu'il est aujourd'hui très difficile de ne pas dépasser ce seuil de 1,5 °C compte tenu des retards des politiques climatiques dans tous les pays, y compris en France, ne doit donc pas nous faire démissionner sur les objectifs d'atténuation du changement climatique, mais bien au contraire accélérer afin de le stabiliser aux niveaux les plus bas possibles.

L'atténuation du changement climatique est l'objet du rapport du groupe III du GIEC [3]. Ce rapport nous montre sans détour que cette décennie est cruciale : c'est aujourd'hui que se décident les actions qui conditionnent le climat de demain, et c'est aujourd'hui que les solutions pour décarboner l'économie doivent être mises en place si nous souhaitons assurer un avenir viable non seulement aux prochaines générations mais aussi à nous-mêmes.

D'une manière générale, le climat continuera à se réchauffer tant que les émissions de CO₂ ne seront pas compensées par l'absorption par les écosystèmes. Nous sommes très loin de cet objectif, qui est mis en péril par la réduction d'efficacité de puits de carbone importants tels que les forêts, qui souffrent des sécheresses et du changement climatique. Le rapport du GIEC montre que la seule manière de parvenir à cette neutralité carbone est tout d'abord de réduire massivement les émissions de GES. Le rapport montre que les solutions pour décarboner l'économie sont disponibles et peuvent être mises en œuvre. Certains succès sont même constatés : le déploiement rapide des énergies renouvelables dans le monde et la baisse de leurs coûts contribuent à décarboner la production mondiale d'électricité. D'autres secteurs, tels que le transport aérien, sont beaucoup plus difficiles à décarboner, mais ici aussi, des scénarios existent : ils sont fondés sur une certaine sobriété dans l'utilisation de l'avion, sur l'utilisation de carburants d'aviation durables et sur quelques gains d'efficacité

encore possibles en matière de conception et d'opération des avions. Une partie importante des efforts de décarbonation peut se faire au niveau des villes à travers une organisation de l'espace public, des services et des moyens de transports plus efficaces. En France, le Haut Conseil pour le climat évalue les efforts de décarbonation. Il montre que deux secteurs sont particulièrement en retard : le transport et l'agriculture, et que les mesures actuelles ne sont pas suffisantes aujourd'hui pour diviser par deux les émissions brutes en 2030 par rapport à 1990. Il est donc nécessaire et urgent de renforcer les politiques de réductions d'émissions de GES pour tenir les objectifs climat. Ceci pourra être favorisé entre autres par l'adoption d'une Loi de programmation pour l'énergie et le climat dès 2023 et par des investissements adaptés de l'État et des collectivités.

La réduction des émissions de GES peut être soutenue par des mesures de sobriété. La sobriété consiste ici à mettre en place des politiques publiques afin de rendre possibles des modes de vie assurant le bien-être de chacun, mais peu utilisateurs de ressources, qu'elles soient énergétiques, minérales ou de toute autre nature. Cette sobriété n'est donc pas uniquement un choix individuel, mais est avant tout rendue possible par des actions claires de pouvoirs publics : mise en place d'alternatives à la voiture, mise à disposition de repas végétariens dans la restauration collective, réglementation favorisant la réutilisation des objets, etc.

Lever les obstacles aux transformations

Puisque les transformations favorables au climat et à la biodiversité sont bénéfiques à l'atteinte des objectifs de développement durable, on peut se demander pourquoi elles ne sont pas mises en place plus rapidement. Cet aspect est étudié dans le cadre des rapports du GIEC sur la base de la littérature scientifique, principalement en sciences humaines appliquées aux transformations climatiques. Ces études montrent qu'en Europe, les limites à l'adaptation sont un sentiment d'urgence faiblement ressenti, un engagement limité des citoyens et du secteur privé – même s'il tend à augmenter –, le manque de volonté politique, et des ressources financières et humaines limitées. Plus généralement, les transformations tardent du fait des effets de verrouillage des choix passés, par exemple sur les questions d'aménagement du territoire ou de choix industriels tels que les choix de l'industrie automobile de valoriser des véhicules lourds et énergivores plutôt que des véhicules légers, sobres et adaptés à la plupart de nos déplacements. Les intérêts particuliers sont également un frein aux transformations : dans le chapitre sur l'Amérique du Nord,

la désinformation organisée par certains acteurs, notamment dans le secteur pétrolier, est citée comme un facteur important de retards dans le domaine des transformations favorables au climat et à l'environnement. Le poids des habitudes et des normes socio-culturelles joue également un rôle important.

Comment accélérer l'adaptation ? L'engagement politique et le suivi à tous les niveaux de décisions sont un facteur clé de réussite. Des objectifs clairs, un suivi des actions transparent, la définition d'un calendrier, de critères de succès et une évaluation des progrès sont essentiels. Surtout, des transformations réussies associent tous les citoyens, ne laissent personne de côté et supposent un débat démocratique de qualité, y compris au niveau local. Le rapport montre que la sphère politique est certes essentielle, mais qu'il est également possible d'engager des transformations dans les entreprises, les associations, et même au niveau individuel. Réussir ces transformations implique que les connaissances scientifiques sur ces enjeux de climat et de biodiversité, mais aussi de société, soient connues et alimentent un débat public de qualité. En cela, la publication du dernier rapport du GIEC, étayé par des dizaines de milliers de publications scientifiques et enrichi par autant de commentaires de scientifiques de tous les pays, offre une opportunité pour progresser en France et ailleurs dans le monde. À chacun de s'en emparer !

[1] V. Masson-Delmotte et al., IPCC, 2021: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press (sous presse), doi:10.1017/9781009157896, www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-working-group-i/

[2] H.-O. Pörtner et al., IPCC, 2022a: *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, doi:10.1017/9781009325844, www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-working-group-ii/

[3] P.R. Shukla et al., IPCC, 2022b: *Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, doi:10.1017/9781009157926, www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-working-group-3/

[4] S. Diaz et al., Summary for policymakers of the global assessment report on biodiversity and ecosystem services, IPBS, 2019, <https://doi.org/10.5281/zenodo.35535579>

[5] G. Lafortune, G. Fuller, L. Bermont-Diaz, A. Kloke-Lesch, P. Koundouri, A. Riccaboni, *Achieving the SDGs: Europe's compass in a multipolar world, Europe Sustainable Development Report 2022*, SDSN and SDSN Europe, France, Paris, <https://eu-dashboards.sdindex.org/>

Gonéri LE COZANNET,

Chercheur au BRGM, Service géologique national, Direction des risques et de la prévention, Unité Risques côtiers et changement climatique, Orléans.

* g.lecozannet@brgm.fr



**Inventez le monde de demain
Faites votre thèse avec l'ADEME**

Date limite de dépôt des candidatures : 30 mars 2023.
• <https://theses.ademe.fr>

Un serment pour énoncer la valeur de la formation par la recherche

L'intégrité scientifique est définie comme l'ensemble des règles et valeurs qui doivent régir les activités de recherche pour en garantir le caractère honnête et scientifiquement rigoureux [1]. Ces principes, règles et pratiques garantissent le bon usage de la méthode scientifique et la fiabilité des résultats de la recherche (voir [2]). Depuis plusieurs décennies, en France comme ailleurs, l'idée d'une prestation de serment par les jeunes chercheuses et chercheurs a émergé, pour souligner la valeur essentielle de la méthode scientifique acquise et mise en œuvre à l'occasion des travaux du doctorat. Cette idée, inspirée par le serment d'Hippocrate prononcé à l'occasion de la soutenance de la thèse de médecine, ne s'est pourtant que rarement concrétisée et encore moins à grande échelle. Depuis l'été 2022, c'est chose faite en France : à compter du 1^{er} janvier 2023, les docteurs et les docteurs prêteront désormais serment à l'issue de leur soutenance de thèse.

Décryptons ensemble le sens et la valeur de cette nouvelle disposition introduite dans le Code de l'éducation via la Loi de programmation de la recherche de décembre 2020, ainsi que ses modalités [3].

L'énoncé du serment doctoral : une forte valeur symbolique

Selon l'arrêté ministériel du 22 août 2022, l'énoncé du serment qui sera prononcé par les docteurs à l'issue de leur soutenance est un texte succinct, de sorte qu'il puisse être prononcé dans son intégralité comme un point d'orgue de la soutenance (voir la version française en encadré).

En décembre 2022, l'Académie des sciences a accueilli un événement organisé conjointement avec l'Ofis (Office français de l'intégrité scientifique) et le réseau national des collèges doctoraux, pour recueillir les témoignages de quelques personnes ayant choisi d'anticiper dès la fin 2022 la mise en place de la disposition, et de prononcer le serment à titre volontaire à l'issue de leur soutenance [4]. Ces nouvelles docteurs et nouveaux docteurs ont partagé la solennité de la prestation de serment et les émotions ressenties en se remémorant alors les motivations et les raisons profondes, parfois lointaines, qui avaient conduit à leur engagement dans une démarche de longue haleine dont la soutenance n'est que le point final, certes culminant, mais dont la formation à la méthode scientifique constitue l'essence.

De fait, durant les débats parlementaires qui ont conduit à l'introduction de cette disposition dans le Code de l'éducation, l'accent avait été mis sur cette dimension fortement symbolique.

Le serment doctoral, serment d'Hippocrate des chercheuses et chercheurs ?

Malgré les apparences, le serment doctoral diffère essentiellement du serment d'Hippocrate. Le serment d'Hippocrate est prononcé à l'entrée dans une profession réglée par un ordre.

Énoncé du serment

« En présence de mes pairs.

Parvenu(e) à l'issue de mon doctorat en [xxx], et ayant ainsi pratiqué, dans ma quête du savoir, l'exercice d'une recherche scientifique exigeante, en cultivant la rigueur intellectuelle, la réflexivité éthique et dans le respect des principes de l'intégrité scientifique, je m'engage, pour ce qui dépendra de moi, dans la suite de ma carrière professionnelle quel qu'en soit le secteur ou le domaine d'activité, à maintenir une conduite intègre dans mon rapport au savoir, mes méthodes et mes résultats. »

Le serment doctoral concerne quant à lui des personnes qui s'apprentent à s'engager dans une des nombreuses carrières possibles avec un doctorat en poche : en recherche bien sûr, ou peut-être aussi dans l'une des très diverses professions en entreprise, dans l'administration, en collectivité ou encore dans le monde citoyen et associatif, qui sont susceptibles de bénéficier de cette formation de haut niveau. Par conséquent, alors que le serment d'Hippocrate énonce des principes de déontologie à l'entrée d'une profession, le serment doctoral s'attache à énoncer des principes acquis par la formation et l'expérience de recherche, que les docteurs et docteurs valoriseront dans la diversité de leurs devenirs professionnels. Il s'agit notamment des valeurs réflexives plutôt que normatives de l'éthique et de l'intégrité, de la rigueur dans l'approche des savoirs, des faits et des méthodes adoptées pour les approcher, etc.

Il s'agit somme toute d'énoncer en quelques mots la valeur de la formation par la recherche : une formation pour la recherche, mais aussi pour une diversité de champs professionnels et citoyens.

Un même serment pour l'ensemble des disciplines et thématiques scientifiques

Sans nier les nuances, certaines subtiles et d'autres plus radicales, qui existent entre les disciplines scientifiques et qui constituent même une part substantielle de leur identité, le serment doctoral est unique. Cette unicité reflète celle des principes de la méthode scientifique, au cœur de la recherche doctorale, qui vont au-delà des déclinaisons disciplinaires et thématiques et que rappelle le Code de conduite européen du chercheur publié par All European Academies (ALLEA) [5].

Un serment prononcé à l'issue de la soutenance du doctorat, mais diffusé plus largement

Le serment met en mots l'acquisition des principes de l'éthique et de l'intégrité scientifique durant la période doctorale. C'est une période privilégiée en ce qu'elle constitue « une formation à et par la recherche et une expérience professionnelle de recherche » [6]. Ce n'est pour autant pas le seul moment où sont développées les compétences scientifiques.

L'arrêté ministériel encourage donc à porter le serment à la connaissance des étudiantes et étudiants plus tôt dans leur cursus, dans le cadre de l'adossement de leur formation à la recherche. Bien que prononcé lors de la soutenance, le serment doctoral implique en effet que le respect des principes d'intégrité scientifique s'est installé bien en amont. L'arrêté du 26 août 2022 s'assure que les doctorantes et doctorants en prennent connaissance dès le début de leur doctorat, en signant la charte du doctorat. L'inscription du paragraphe dédié dans la charte de l'établissement rappelle le rôle crucial joué par l'environnement de travail, au-delà de la responsabilité individuelle : encadrantes et encadrants doctoraux, laboratoires d'accueil, écoles doctorales.

Au-delà du symbole

À l'annonce de cette disposition, certains commentaires ont regretté la dimension essentiellement symbolique du serment. Ce serait oublier que les symboles ont leur importance et que celui-ci s'insère dans l'ensemble riche et divers de dispositions, réglementaires ou volontaires, en faveur de l'intégrité scientifique qui a été brossé dans ces colonnes il y a quelques mois (voir [2]). La portée du serment va au-delà du symbole.

D'abord, la prestation du serment est obligatoire, même si la réglementation qui le porte ne prévoit pas de sanctions associées à l'éventuel refus de le prononcer. Les procès-verbaux de soutenance devraient tout de même préciser, en leur qualité informative du déroulé de la soutenance, si le serment a été prononcé.

Ensuite, l'énoncé du serment précise qu'il engage la personne qui le prononce « *pour ce qui [la] concerne* » : cette formulation se veut protectrice de qui, ayant pris cet engagement devant ses pairs, se retrouverait un jour exposé à une pression pour déroger à sa « *conduite intègre dans [s]on rapport au savoir, [s]es méthodes et [s]es résultats* ».

Enrichissement et mise à jour

Le serment doctoral, discuté depuis de nombreuses années et qui vient d'être introduit par la voie réglementaire dans le système français de recherche et d'enseignement supérieur, est un texte court et qui, pour autant, porte une forte valeur symbolique mais dépasse cette seule dimension. Il ne résoudra pas tout à lui seul : il s'insère dans un ensemble de dispositions visant à renforcer la réflexivité éthique et l'intégrité scientifique dans nos laboratoires et au-delà. Avant tout, voyons en cette disposition émanant de la voie parlementaire l'opportunité bienvenue d'un plus grand partage de la culture de l'éthique et de l'intégrité scientifique.

L'Ofis a publié une fiche et un dossier de référence et d'accompagnement de la mise en place du serment doctoral, qui seront régulièrement enrichis et mis à jour et dont la lecture complètera utilement celle de la présente note [7].

[1] Décret n° 2021-1572 du 3 décembre 2021 relatif au respect des exigences de l'intégrité scientifique : www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000044411360

[2] O. Le Gall, L'intégrité scientifique au service d'une science responsable, *L'Act. Chim.*, 2022, 471, p. 18-22.

[3] Précisées par l'arrêté du 26 août 2022 modifiant l'arrêté du 25 mai 2016 fixant le cadre national de la formation et les modalités conduisant à la délivrance du diplôme national de doctorat : www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000046228965

[4] Voir www.ofis-france.fr/colloque/prestation-du-serment-doctoral-dintegrite-scientifique-les-premiers-temoignages

[5] Voir <https://allea.org/code-of-conduct>

[6] Arrêté du 25 mai 2016 fixant le cadre national de la formation et les modalités conduisant à la délivrance du diplôme national de doctorat.

[7] www.ofis-france.fr/lofis-decrypte-le-nouveau-serment-doctoral-dintegrite-scientifique-dans-une-fiche-pratique

Carole CHAPIN, chargée de projet à l'Office français de l'intégrité scientifique (Ofis), et **Olivier LE GALL**, directeur de recherches INRAE, président du Conseil d'orientation de l'Ofis.

* carole.chapin@ofis-france.fr ; olivier.legall@inrae.fr

Sous le haut patronage de
Monsieur Emmanuel MACRON
Président de la République

10ème édition
JNi
2023

JOURNÉES NATIONALES DE L'INGÉNIEUR

IESF SOCIÉTÉ DES INGÉNIEURS ET SCIENTIFIQUES DE FRANCE

4-19 MARS

JNI.IESF.FR #JNi2023

De l'histoire des transports à l'histoire de la mobilité

Penser la mobilité : un renouvellement historique des transports

Résumé Depuis deux décennies, les acquis de la recherche en matière d'histoire des transports orientent vers une mutation essentielle du vocabulaire. L'histoire englobante des mobilités, avec son épaisseur écosystémique, sociale, politique et patrimoniale, dépasse de beaucoup une simple analyse technique. Raisonner en termes d'innovations pour les chemins de fer, les avions, les bateaux, les automobiles n'a plus qu'un sens relatif.

Le texte ci-après est une retranscription partielle de la conférence de Mathieu Flonneau, intitulée « Pour un renouvellement historique des transports, penser la mobilité suffira-t-il ? » lors du colloque « Demain, les transports » (Collège de France, Paris, 7 novembre 2022) [1-2].

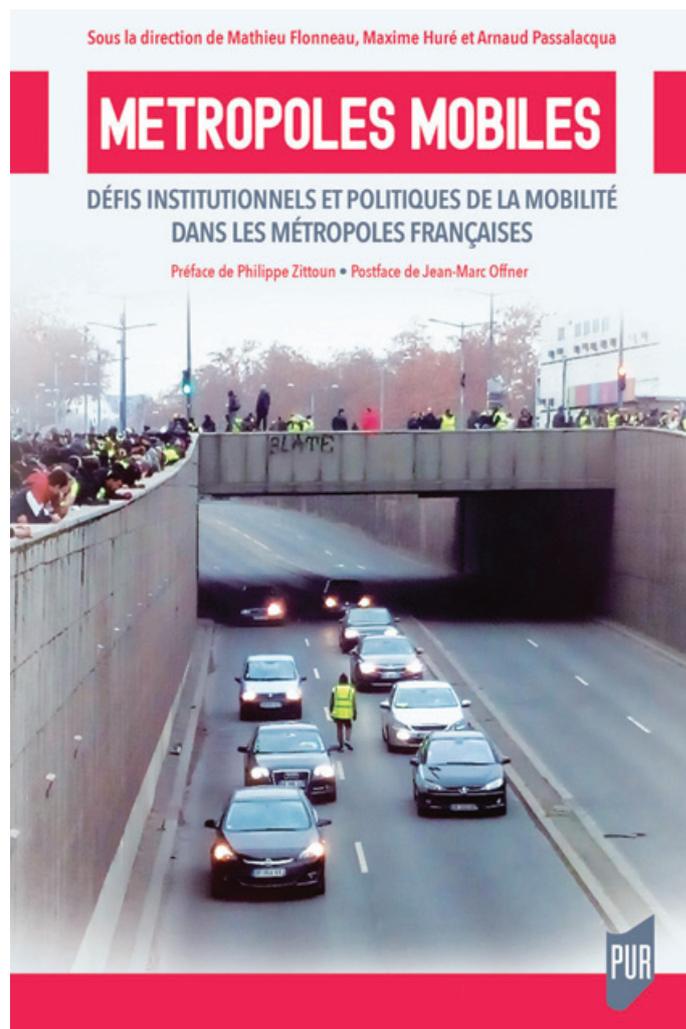
La mobilité contredit l'histoire des transports !

Je ne suis pas spécialiste de technologie automobile, mais spécialiste d'écosystèmes des mobilités automobiles, de l'automobilisme, et je prends l'automobile comme un objet de l'histoire des transports, adossée prioritairement à une histoire politique, sociale, sociologique, patrimoniale, et secondairement technologique. Évidemment, la question de l'acceptabilité sociale des options technologiques est finalement première lors d'une phase de transition mobilitaire telle que celle que nous vivons.

L'ouvrage fondateur, paru en 2009, *De l'histoire des transports à l'histoire de la mobilité ?* (on supprimerait aujourd'hui le point d'interrogation) avait été préfacé par Bruno Latour qui avait bien posé les questions systémiques autour de ceci, avant même son propre tournant écologique. Petit « atterrissage » donc, « à la Latour » si l'on peut dire, sur l'épaisseur de cette notion de mobilité qu'avec tout un groupe de chercheurs nous creusons depuis environ trente ans, avant même que la langue commune, ou celle de l'administration, n'intègre le terme.

L'ouvrage *Métropoles mobiles*, paru en 2021, posait une question – on voit un gilet jaune sur la couverture –, celle de l'épaisseur sociale et politique de la mobilité. Ceci fait fond sur des questions de démocratie, d'acceptabilité, et de validation *in fine* par les populations, des options qui peuvent être prises. Autrement dit, la notion de mobilité, qui a donné lieu récemment à un premier manuel dirigé par une nouvelle génération de chercheurs (chez A. Colin), prend cette dimension presque d'empathie, préoccupée par l'humain, la soutenabilité et l'acceptabilité, avec la vie des « vrais gens ». On ne raisonne pas simplement comme une science sociale, mais en termes de sciences humaines, et encore moins en sciences dures.

En faisant fond sur un travail récent publié au début de l'été sur les équipements de la route (cf. *En tous sens*), montrant ce qui dans les écosystèmes va changer, et qu'on ne mesure peut-être pas quand on pense que la bascule va se faire facilement, Marc Fontecave a rappelé avec un peu d'ironie la présence à venir probable de centrales nucléaires le long des autoroutes, une nécessité absolue si l'on veut conserver la même offre de mobilité. Donc oui, bien des choses vont devoir changer.



J'invite à aller voir une exposition au CNAM (jusqu'en mai prochain) qui s'intitule « Permis de conduire ? » où l'on voit des véhicules traditionnellement exposés dans les collections du CNAM (celui de Cugnot par ex.), mais aussi des véhicules qui sont là pour l'exposition temporaire, et où on pose la question, fondamentale car politique, philosophique, éthique : celle du permis de conduire, celui que l'État octroie – ce n'est pas un droit de conduire. Sera-t-il toujours d'actualité pour les classes moyennes, voire plus populaires, non pas demain, mais quasiment aujourd'hui ? Autrement dit, cette option, cette continuité d'un avenir pour l'automobilisme, l'électrification actuelle et la transition écologique la posent et de façon frontale. Dans la *Revue politique et parlementaire* du mois de septembre 2022, j'avais posé la question de la valeur absolue et du prix relatif de l'automobilisme, dit archaïque par rapport à ce qui



nous est promis demain, perçue comme une somme de renoncements de souveraineté, tant individuelle que collective, voire industrielle. Car on commence au niveau européen à se poser la question des implications réelles de ce qui a été décidé pour 2035, et l'on prévoit une clause de revoyure à 2026. On a déjà ménagé le public pour une potentielle révision de cette politique. Dans cet article, je repose la question du sens fallacieux de l'histoire : pourquoi est-on parvenu à ce degré de « dépendance » présentée comme quasiment malade à l'automobile ? Parce qu'on l'a beaucoup consenti ! Parce que l'automobile a beaucoup apporté de réponses et de solutions à notre société ! Jean-Marc Jancovici le dit : « *Nous vivons comme dans l'Antiquité avec à notre disposition six-cents esclaves* »..., et ceci a été un bienfait désiré et construit.

Autrement dit, il va falloir beaucoup transpirer pour renoncer à cette civilisation chèrement désirée. La génération des Trente Glorieuses, « chargée de tous les maux », a beaucoup travaillé pour l'acquérir (ex. du SMIC, conquête de progrès social, de redistribution sociale). Est-ce que les sociétés contemporaines sont toujours prêtes à accepter ces sacrifices ? C'est une vraie question, politiquement posée. Le sens fallacieux de l'histoire, c'est aussi le révisionnisme qui est appliqué à cette histoire, qui vise à déconstruire l'histoire de la « révolution industrielle » comme étant une histoire de catastrophes : une histoire de catastrophes qui ont pourtant doublé l'espérance de vie du citoyen moyen dans nos populations occidentales, et également à l'échelle mondiale, et c'est ceci qui aujourd'hui bien évidemment pose un réel problème !

Donc il y a peut-être aujourd'hui naturellement un danger à nier le lieu de mémoire heureux qu'a été la conquête de l'automobilisme dans notre société. Je développe en posant les risques du vrai coût des transitions mobilitaires que l'on commence à entrevoir, mais ce n'est qu'un début par rapport à l'enchérissement du besoin de mobilité si l'on cherche à compenser le choc de mobilité que l'on vit à l'heure actuelle. Donc je vous renvoie ici toujours à des enjeux d'histoire immédiate sur l'épaisseur politique, sociale, patrimoniale de cet héritage que l'on a aujourd'hui et auquel on est confronté parfois un peu agressivement.

Cette contestation n'est pas récente, elle porte sur des grands projets. La matrice contemporaine serait peut-être la vague de Notre-Dame-des-Landes et le renoncement de l'État qui pensait hériter des « Trente Glorieuses » (programmes transatlantiques, ex. du Concorde), mais on s'est rendu compte que ce n'est pas compatible avec les exigences environnementales contemporaines. La taxe transport, le péage, ont été réfléchis depuis longtemps, puis détruits ; les bonnets rouges avant les gilets jaunes ont agi pour refuser ce qui était aussi une traçabilité permanente.

Je me réjouis des questions sur la voiture, le transport individuel... qui ne sont que l'arbre qui cache une grande forêt. Il y a clairement une nouvelle scène des problèmes publics, avec une délégitimation des acteurs traditionnels. Il y a là toute une histoire de la sociologie qu'on pourrait conduire, mais on voit apparaître un débat public, avec parfois une vision qui n'excède pas son capot d'automobile, et qui perd de vue le bien collectif. Concernant le bien collectif, l'historien peut peut-être servir, parce que précisément, le paradigme sur lequel notre société s'est construite depuis deux siècles, c'est celui-là : celui d'un libéralisme (XIX^e siècle), pas du tout l'ultra-libéralisme, mais un libéralisme du bien collectif que les ingénieurs saint-simoniens ont repris à leur manière. C'est toute une civilisation qui prenait la route à cette période ; cette période des lumières est de ce point de vue là radicale, car avant la révolution de la motorisation, il y avait la révolution du savoir-faire routier

(cf. McAdam). En construisant différemment les routes, le macadam a permis l'augmentation de 30 % des vitesses routières. Ceci au début du XIX^e siècle, et c'est le socle du cercle vertueux des échanges et de la mobilité de l'âge industriel.

Ceci est aujourd'hui en contradiction car cette croissance a une fin. Ceci est en contradiction avec les externalités négatives de ces transports ; la route est capacitaire et est donc sous le feu de la critique. Mais il y a eu aussi tout un processus de civilisation, de règles ; jamais l'automobile n'a été laissée seule, déréglée. Ce qui est dit aujourd'hui sur les trottoirs parisiens, sur l'incivilité, sur la circulation déréglée, ubérisée, tient à cela. Les anciennes régulations sont qualifiées d'archaïques alors qu'elles faisaient respecter le système.

Tous les processus ont été négociés, ont fait l'objet de débats (panneaux, signalisation, sémiologie des bords de route) ; tout un écosystème s'est construit, et avec la population. Il y a eu une adaptation réciproque de la ville et de l'automobile.

Dans l'ouvrage sur les équipements de la route, je passe par des indices qui sont devenus invisibles à forte évidence : le marquage au sol (indispensable) a une histoire, industrielle, d'innovation, qui croise une histoire américaine – les marquages axiaux et les signalisations lumineuses ont été inventés aux États-Unis. Donc progressivement, on est venu à domestiquer ce qui était un grand désir : la vitesse. Nous avons déjà commencé à la diminuer et à ralentir ; la vitesse limitée en ville correspond à des enjeux fondamentaux, pourquoi pas ? Mais ceci ne doit pas remettre en question la liberté fondamentale de circuler. On a industrialisé toute une branche ; j'ai appris auprès des gens qui construisent, ou qui ont contribué à construire, tous ces éléments qui touchent toutes les sciences (la chimie). On constate que la France avait une position de force, ainsi que l'Europe. Derrière cet écosystème, on abandonne un secteur dominant pour un secteur dans lequel on est dominé : c'est inédit dans l'histoire industrielle, dans l'histoire mondiale. Il faudra réfléchir quand même, avant qu'il y ait une commission d'enquête comme pour le nucléaire, pourquoi nous en sommes arrivés là. Et ceci avec notre argent : c'est un vrai débat.

Il y a eu aussi tout un ensemble de questions, de travaux qui ne sont pas délocalisables ; la route emploie des cantonniers, des nomades de la route qui l'entretiennent. Il y a là l'enjeu d'un patrimoine passé, mais comme en bourse, ce patrimoine est un actif pour l'avenir. La France doit son développement à la capacité de ses infrastructures, et son rang mondial ne cesse de reculer depuis quelques années. Il y a là un motif de préoccupation considérable, qu'il faut rendre compatible avec des nécessités d'équilibre des déplacements urbains, de partage de l'espace public, car naturellement il n'y a pas



Un exemple de dérégulation de l'espace public par des « mobilités douces » (rue parisienne, 2021). © Mathieu Flonneau.

de brutalisme, ni d'idéologie en termes de mobilité qui puissent être acceptés. L'affaire est pascalienne : il faut un esprit de finesse qui vienne négocier, « au ras du trottoir », les équilibres de présence dans l'espace public. Ceci n'est pas incompatible avec les sauts modernes, bien contrôlés, que sont la numérisation, le principe des « smart cities », qui vont devoir faire beaucoup d'efforts pour rester « smart », car on se demande parfois quelle est la plus-value, y compris environnementale, de certains écoquartiers qui ne compensent en rien les déplacements du week-end et les vols « low cost »...

Je conclurai avec le thème de « l'objet sensationnel » : l'automobilisme ; celui que beaucoup d'industriels pensent encore pouvoir vendre, celui que des artistes ont sublimé – des peintres, des auteurs de la littérature –, qui ont vu dans l'automobile un objet qui pouvait être source d'innovation.

Il y a une poésie qu'on risque de perdre, avec des capteurs, qui vont donner certes des informations sur des éléments de l'environnement, mais surtout de déréalisation du paysage et de disparition du réel. Ce que nous apprend l'histoire des mobilités et des transports, c'est qu'il y a un grain rigide, qui résiste quand on peine à faire accepter des dispositions qui peuvent être discriminatoires : 70 % des véhicules ne pourront plus accéder aux 45 ZFE (zones à faible émissions) françaises... Je vous laisse envisager le caractère irréaliste de ce mur irréal, simplement insoutenable.

Enfin je développerai cette idée d'un socle commun, où la République française défendrait l'idée d'une isonomie républicaine, d'un partage égal, d'un intérêt et d'un maintien de la soutenabilité, certes écologique, mais avec la soutenabilité des territoires, avec les populations qui y sont employées. Fin de la naïveté ? Là se joue l'enjeu de ces quelques années qui sont devant nous, où il s'agit aussi de maintenir le fonctionnement pacifique de nos sociétés.



Que nous dit l'émergence du débat sur les « nouvelles mobilités » ?

Mathieu Flonneau répond aux questions de Patricia Pineau.

Nos sociétés occidentales contemporaines font face, dans l'urgence désormais, à un vaste changement de paradigme engagé depuis le début des années 1970. Après deux siècles de croissance industrielle, avec le premier choc pétrolier, le sentiment de vivre dans un monde fini, sous contraintes énergétiques et environnementales, est partagé par beaucoup. Un large débat a été ouvert sur les modalités du développement économique. L'écosystème des mobilités est très visible et exposé, et l'automobile particulièrement stigmatisée, pour partie à raison, et également à tort ou du moins par facilité. C'est donc à un examen de conscience que sont arrivés les responsables politiques, poussés par des citoyens eux-mêmes volontiers oublieux de ce type d'enjeux.

Comment peut-on percevoir la place de l'automobile ?

Avec le Petit Prince, nous sommes tentés de répondre que « les grandes personnes aiment les chiffres ». Or, ils ne disent pas tout, et l'automobilisme dépasse de beaucoup le simple produit d'ingénieurs et la seule dimension économique d'une industrie spécialisée. En réalité, les enjeux sont culturels, sociaux et politiques. Les responsables ne doivent pas non plus être oublieux ou désinvoltés à l'égard de l'histoire. Ainsi, de notre point de vue, les « nouvelles mobilités » qui brouillent les repères modaux traditionnels ont aussi à apprendre des anciennes qui, à leur époque, ont aussi été porteuses d'idéaux généreux.

Faire de l'automobile un « mal public » n'est pas une position responsable. Il y a une forme d'indécence dans la jubilation de quelques extrémistes à voir altérer ou même disparaître ce qui a longtemps été un fleuron de l'économie française. Ne percevoir dans l'automobile qu'une somme de nuisances conduit à ne plus voir ses aspects positifs. Avant d'être un problème de développement durable, longtemps, l'auto a été une solution de développement.

Au-delà de la possibilité de la mobilité individuelle se jouait en effet le degré d'avancement d'une nation. Dans *L'automobile de France* (1951), Jules Romains écrivait que l'automobile « prend, plus que toute autre industrie, valeur d'exemple et d'indice de civilisation ».

Comment explique-t-on aujourd'hui l'émergence du débat sur les « nouvelles mobilités » ?

Le besoin d'automobilité n'a jamais disparu. La place de l'automobilisme est, cent-vingt ans après son invention, à redéfinir dans la société contemporaine. Le marché de l'occasion, contrairement à celui des voitures neuves, ne faiblit pas. C'est le premier accès à l'automobile, pour les jeunes notamment.

L'industrie automobile française doit-elle désespérer ?

Le rapport de force a désormais changé et que l'automobile doive être revue et ajustée, c'est une évidence car ce qui n'a pas disparu, en revanche, ce sont les besoins d'automobilité. À certains qui critiquent les constructeurs, français tout particulièrement, on rétorquerait volontiers que leurs objections font peu de cas des réelles tentatives pragmatiques d'adaptation



Penser enfin la grande intimidation donnée à lire sur les routes et autoroutes de France. © Mathieu Flonneau.

dont ils font preuve et que leurs opposants manquent d'une élémentaire conscience géopolitique. Depuis une dizaine d'années, dans un univers mondialisé fortement concurrentiel, ils tentent de réfléchir à leur rôle social, mais paradoxalement cela les expose à une critique et à un affaiblissement systémiques.

L'automobile dépasse donc le strict cadre d'un outil à la mobilité ?

L'évidence de l'importance républicaine de l'automobile doit être rappelée, en échappant aux intimidations de certains groupes écologiquement extrémistes, car celle-ci sert aussi la cohésion sociale, dans les familles, dans les problématiques d'égal accès aux services et à l'emploi, et bien sûr dans l'industrie. L'indicateur du seul marché des véhicules neufs en temps de crise est très trompeur, car de tout temps le marché de l'occasion (qui lui ne faiblit pas) a été plus important.

Depuis deux décennies, les acquis de la recherche en matière d'histoire des transports orientent clairement vers une mutation du vocabulaire. L'histoire englobante des mobilités, avec son épaisseur sociale, politique et patrimoniale, dépasse de beaucoup une simple analyse technique. L'ouverture aux problématiques écosystémiques, géopolitiques et environnementales a imposé le décloisonnement modal. Raisonner en termes d'innovations pour les chemins de fer, les avions, les bateaux, les automobiles n'a plus qu'un sens relatif. Quelles implications a eu cette forme de révolution copernicienne ? Tel est l'enjeu final des mises en perspectives et contextualisations que nous rappelons.

[1] www.college-de-france.fr/agenda/colloque/demain-les-transport

[2] www.college-de-france.fr/agenda/colloque/demain-les-transport/pour-un-renouveau-historique-des-transport-penser-la-mobilite-suffira-il

Mathieu FLONNEAU, historien des mobilités et enseignant-chercheur, Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, et **Patricia PINEAU**, rédactrice en chef.

* mathieu.flonneau@univ-paris1.fr ;
redac-chef@lactualitechimique.org

Pourquoi la couleur bleue est-elle rare dans nos assiettes et nos verres ?

À part les myrtilles, les quetsches et certains raisins (figure 1), il est rare que la couleur bleue apparaisse dans notre assiette. Il existe cependant d'autres aliments dont la couleur est à dominante bleue : certaines variétés de tomates, de maïs, de haricots, de pommes de terre... Ils sont toutefois peu répandus. Quant aux boissons bleues, elles se comptent sur les doigts d'une main : le célèbre Curaçao, bien sûr, mais aussi le gin *Sharish Magic blue*, le thé bleu, les vins dits « bleus » et certains sirops. Une telle rareté s'explique par le fait que la nature est parcimonieuse en pigments végétaux bleus. Voyons pourquoi.

Pourquoi les pigments végétaux bleus sont-ils rares ?

Les couleurs qui prédominent dans le règne végétal sont d'origine pigmentaire [1] ; elles sont de fait rarement bleues [2]. On constate par exemple que, sur environ 300 000 plantes à fleurs, moins de 10 % produisent des fleurs bleues. Quelques rares végétaux doivent leur couleur bleue non pas à des pigments mais à l'interaction de la lumière avec des nanostructures particulières : on parle alors de couleurs structurelles [1]. C'est le cas par exemple des feuilles du bégonia paon ou des fruits du laurier-tin et de *Pollia condensata* : la couleur bleu métallique est due à des interférences lumineuses sur des multicouches. Les couleurs structurelles sont observées plus fréquemment dans le règne animal (ailes des papillons Morpho, plumes de paon par exemple), alors que les couleurs bleues pigmentaires y sont rares, comme dans le règne végétal. Pourquoi une telle rareté des pigments bleus dans le monde vivant ? Rappelons tout d'abord qu'un pigment apparaît bleu lorsqu'il absorbe la majorité des radiations de lumière solaire sauf celles de longueurs d'onde correspondant au bleu qui sont renvoyées. Il absorbe donc aux grandes longueurs d'onde, ce qui est possible seulement avec des composés de formule complexe. De ce fait, le fort coût en énergie que nécessite leur synthèse par les organismes vivants la rend peu probable. C'est la raison souvent évoquée pour expliquer la rareté des pigments bleus.

Les seuls pigments à l'origine de la couleur bleue des végétaux sont les anthocyanes – constituant un sous-groupe important de la famille des flavonoïdes [1] – comme l'évoque l'étymologie du mot anthocyane qui vient du grec *anthos*, « fleur », et *kyanos*, « bleu ». C'est la couleur bleue qui nous intéresse ici, mais il faut savoir que les anthocyanes peuvent prendre d'autres couleurs (rouge, pourpre, jaune...) selon leur structure chimique et les conditions dans lesquelles ils se trouvent (voir ci-après).

Il est important de souligner qu'un végétal n'est jamais réellement bleu car il contient de toute façon des chlorophylles (de couleur verte), des caroténoïdes (de couleur jaune, orangé ou rouge) ainsi que d'autres flavonoïdes (jaune, crème) que les anthocyanes. Ainsi, les mélanges de pigments conduisent à de nombreuses nuances de couleurs qui font la beauté de



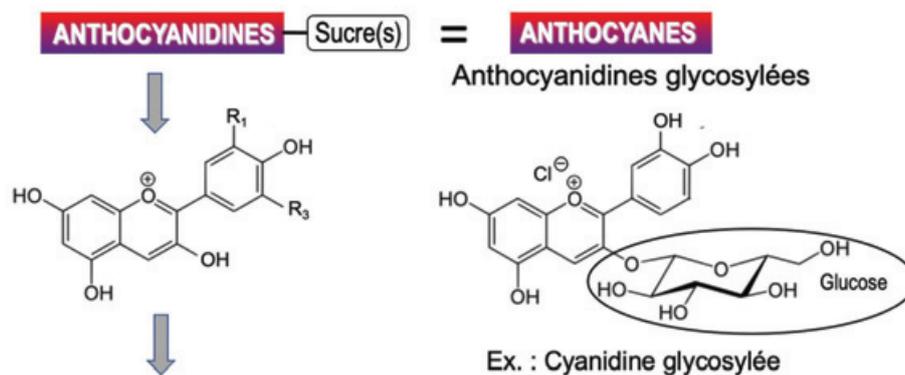
Figure 1 - Quelques fruits bleus communs. En haut : myrtille, bleuet. En bas : raisin (cabernet sauvignon), quetsche. (Crédits : Katarzyna Matylla/Wikimedia Commons ; Tiia Monto/Wikimedia Commons ; Jonathan Billinger/Wikimedia Commons ; Christophe Eyquem/Wikimedia Commons).

la nature. À cet effet de mélange s'ajoute la sensibilité de la couleur des anthocyanes au pH du milieu et à l'association avec des ions ou des composés neutres. Examinons de plus près ces divers aspects.

Dans quelles conditions les anthocyanes sont-ils bleus ?

Les anthocyanes sont des pigments constitués d'anthocyanidines (cyanidine, delphinidine, pétudine, malvidine, etc.) liées à un ou plusieurs sucres, souvent le glucose. Il s'agit donc de formes glycosylées, d'où leur autre nom d'anthocyanosides. La liaison avec un sucre renforce la stabilité du pigment et le rend plus soluble dans l'eau. La couleur d'un anthocyane dépend en premier lieu de la structure chimique de l'anthocyanidine, c'est-à-dire des substituants sur la formule de base (figure 2).

En outre, l'acidité du milieu joue un rôle important. Un cas bien connu est le jus de chou rouge qui offre un des plus beaux exemples d'indicateur coloré naturel. L'anthocyane est dans



Anthocyanidine	R ₁	R ₃	
Cyanidine	OH	H	Chou rouge, fraise, framboise, mûre, airelle, sureau...
Delphinidine	OH	OH	Myrtille, airelle, violette, pensée...
Pétunidine	OCH ₃	OH	Myrtille, raisin, diverses fleurs
Malvidine	OCH ₃	OCH ₃	Raisin, myrtille, primevère...
Péonidine	OCH ₃	H	Airelle, myrtille, prune, raisin, cerise...

Figure 2 - Formules des anthocyanidines et des anthocyanes les plus courants.



Figure 3 - Le jus de chou rouge contient un anthocyane, la cyanidine glycosylée, dont la couleur dépend considérablement du pH. Les formules chimiques correspondant aux formes dont les couleurs sont rouge, bleu et jaune sont données dans la figure 4. © Andy Brunning - Compound interest 2017/Creative Commons.

ce cas la cyanidine glycosylée. En milieu très acide, la couleur rouge observée est due au cation flavylium (figure 3). En milieu neutre ou légèrement basique, la couleur bleue vient de la forme quinoïde. Enfin, en milieu très basique, la forme chalcone est responsable de la couleur jaune (voir figure 4 les formules de ces différentes formes). En milieu peu acide, la couleur est pourpre (mélange de rouge et de bleu) et en milieu modérément basique, elle est verte (mélange de bleu et de jaune).

L'association avec des ions métalliques (fer, magnésium, aluminium...) est également responsable des changements de couleur des anthocyanes. L'illustration la plus frappante est la différence de couleur du coquelicot et du bleuet alors que ces deux fleurs possèdent le même pigment : la cyanidine glycosylée [3]. Dans le bleuet, la couleur bleue de ce pigment n'est pas due à un effet du pH, comme on l'a longtemps cru, puisque dans les vacuoles des cellules végétales, le pH est de 4,6. C'est en fait l'association de six molécules de cyanidine

(glycosylée) avec un ion fer (Fe^{3+}) et un ion magnésium (Mg^{2+}) qui est responsable de la couleur bleue. On explique de façon analogue la couleur des hortensias bleus : dans ces derniers la delphinidine (glycosylée) est liée à un ion aluminium [3]. Mélanger, au pied d'un hortensia rose, la terre avec de la poudre d'ardoise (qui contient de l'alumine) fera bleuir les fleurs.

Outre les effets de pH et de complexation avec des ions métalliques, des variations de couleurs résultent également de l'association avec des composés phénoliques dénommés co-pigments.

Les aliments bleus

Puisqu'aucun végétal n'est réellement bleu, on regroupera ici sous le qualificatif « bleu » toutes les teintes dont le bleu est la dominante : bleu-violet, bleu pourpre, bleu cyan, bleu turquoise, bleu lavande...

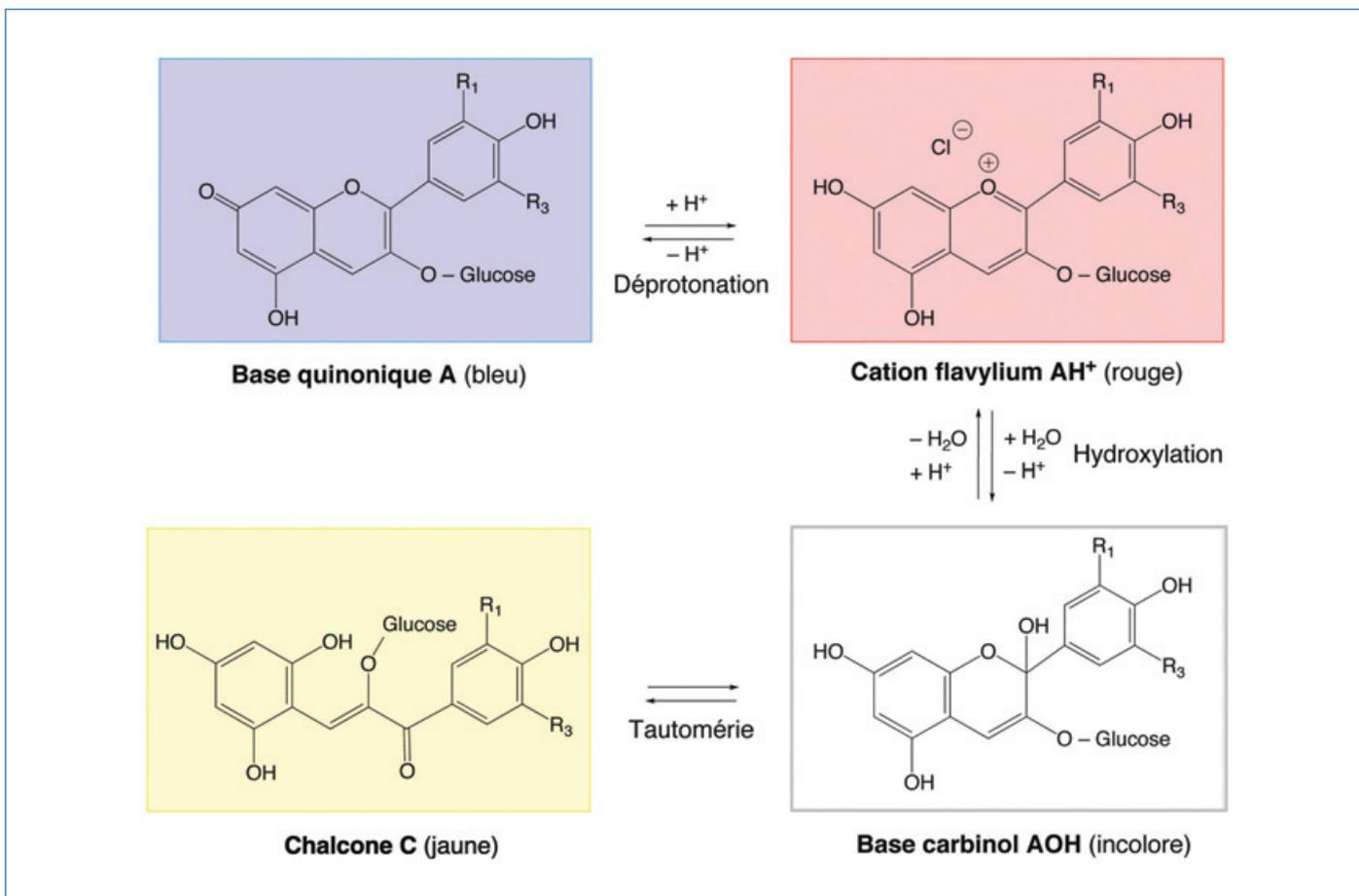


Figure 4 - Formules des diverses formes des anthocyanes.

Les aliments bleus sont essentiellement des fruits. Outre les fruits bleus bien connus, déjà cités, il en existe d'autres, certes moins répandus : certaines variétés de bananes, de maïs, d'olives, de tomates, de haricots... (ce sont tous des fruits !). Il faut ajouter des pommes de terre (qui sont des tubercules comestibles) et les champignons (qui ne sont pas des végétaux).

Petit tour d'horizon (non exhaustif) des aliments bleus courants ou « exotiques » :

- **Myrtilles et bleuets** (figure 1) : ces fruits d'arbrisseaux appartiennent à la même famille et au même genre (*Vaccinium*) mais il s'agit d'espèces différentes. La myrtille est le fruit du myrtillier (*Vaccinium myrtillus*), commun ou sauvage, qui est originaire d'Europe. Sa peau est noir bleuâtre et sa chair est bleu violacé. Les baies de bleuets (*Vaccinium corymbosum*) – qui n'a rien à voir avec la fleur appelée bleuets –, originaires d'Amérique du nord, sont plus grosses et plus bleutées que les myrtilles européennes. Leur chair blanchâtre ne tache pas et est un peu moins savoureuse. Le bleuets cultivés en France est commercialisé sous le nom de *bleuet des Vosges* ou *Bleu Vert Vosges*.

- **Quetsches** (figure 1) : cette variété de prunes de forme oblongue est le fruit du quetschier (un des sous-cultivar du prunier de Damas). Sa peau est bleue et sa chair est jaune d'or. Au Canada, elle est commercialisée sous le nom de *prune bleue*.

- **Raisins** (figure 1) : les raisins que l'on dénomme noirs pour des raisons historiques sont en fait d'un bleu plus ou moins foncé souvent violacé. La peau, appelée pellicule, est riche en anthocyanes. La pulpe est en revanche incolore (sauf celle des baies de cépages teinturiers).



Figure 5 - Des fruits bleus peu courants : bananes *Blue Java*, maïs *Hopi*, olives bleues. (Crédits : Titabanana/Wikimedia Commons ; Photo courtesy photos-public-domain.com ; Michael Coghlan-Flickr/Creative Commons).

- **Bananes** (figure 5) : la variété *Blue Java* a une peau qui est en fait de couleur cyan (intermédiaire entre le bleu et le vert) lorsqu'elle n'est pas tout à fait mûre. La peau devient jaune pâle à maturité et la chair de couleur blanc-crème a un goût de vanille notable. Ces bananes poussent aux Philippines, aux îles Fidji et à Hawaï. Cette variété est un cultivar, c'est-à-dire une variété obtenue artificiellement pour être cultivée.

- **Maïs** (figure 5) : c'est un fruit (!) habituellement jaune mais qui existe également sous d'autres couleurs. En particulier, la variété *Hopi* possède des grains bleu-violet. Il doit son nom



Figure 6 - La couleur naturelle du chou rouge est pourpre, mais elle devient bleu foncé turquoise par addition d'hydrogénocarbonate de sodium (dont la solution aqueuse est de $\text{pH} \approx 8$) et rouge avec du vinaigre (acide acétique). © Bernard Valeur.

au fait qu'il est cultivé depuis des siècles par les indiens Hopis vivant dans le nord-est de l'Arizona. Du maïs bleu (*maiz azul*) est également cultivé au Mexique. De nombreux plats mexicains en contiennent.

- **Olives** (figure 5) : on trouve des olives bleues au Sri Lanka qui figurent parmi les ingrédients populaires de la cuisine de ce pays.

- **Haricots** : il s'agit également de fruits (!) qui sont en général verts ou jaunes, mais il existe aussi une variété de haricots bleus qui deviennent verts à la cuisson.

Souvent les aliments dénommés bleus sont en fait plutôt bleu-violet, comme certains raisins et certaines variétés de tomates et de pommes de terre. En cause notamment le pH des vacuoles des cellules végétales où résident les anthocyanes qui se situe en général autour de 5. Cette faible acidité vient de la présence des acides citrique, oxalique et malique. À ce pH, les formes flavylium (rouge) et quinoïde (bleu) sont simultanément présentes.

Reprenons l'exemple du chou rouge. Sa couleur est naturellement pourpre mais l'ajout d'hydrogénocarbonate de sodium (ancien nom : bicarbonate de sodium... et non de soude !) lui confère une couleur bleu foncé turquoise (peu appétissante !) tandis que l'addition de vinaigre ou de jus de citron le fait rougir (couleur nettement plus appétissante !) (figure 6). L'explication a été donnée ci-dessus à propos de la couleur du jus de chou rouge en fonction du pH.

- **Tomates** (figure 7) : ce sont des fruits ! Il existe une variété dont la couleur est d'un bleu-violet très foncé. D'une taille intermédiaire entre la tomate cerise et la tomate cocktail, elle est connue sous divers noms : *Indigo rose*, *Indigo Blue Berry*, *OSU Blue*. C'est un hybride issu des recherches à l'Université de l'Oregon (États-Unis). Il est possible de se procurer des graines en France.

- **Pommes de terre** (figure 7) : souvent considérée à tort comme un légume, la pomme de terre est en fait un féculent. Il existe des variétés bleues : la *pomme de terre bleue d'Artois* (ou *Bleue de la Manche*) et la *Vitelotte* (appelée aussi *truffe de Chine*). En fait, leur peau est très foncée tandis que leur chair est bleu-violet, couleur qui se conserve à la cuisson.

- **Champignons** : ce ne sont pas des légumes, ni d'ailleurs des végétaux ! Certains sont comestibles, comme le *Pied-bleu* qui



Figure 7 - Tomates *Indigo rose* (en haut) et pommes de terre *Vitelotte* (en bas) cuites à l'eau (entières et épluchées). (Crédits : pepperberryfram-Flickr/Creative Commons ; Stephane888/Wikimedia Commons).

est bleu-violet (tirant sur le gris et le brun), mais la plupart sont immangeables, voire toxiques.

Les boissons bleues

La belle couleur bleue du célèbre Curaçao

Le Curaçao est une liqueur d'orange dont la teneur en alcool est de 20 à 40°. Elle doit son nom à une île qui appartenait aux Antilles néerlandaises. Les hollandais ont inventé cette liqueur produite en distillant des écorces d'orange, fruit apporté par les colons espagnols au XVI^e siècle. Le climat chaud et sec de l'île de Curaçao n'était néanmoins pas propice à la culture des oranges qui devenaient amères. Cependant, leur écorce très parfumée contenant des essences uniques conduisait à un alcool dont le goût citronné spécifique était et reste très prisé. Cet alcool étant incolore, d'où vient la couleur bleue qui l'a rendu populaire et permet de le reconnaître au premier coup d'œil ? (figure 8). De l'addition d'un colorant alimentaire : le Bleu brillant FCF (E133) ou le Bleu patenté V (E131) (voir encadré). Le Curaçao intervient dans la composition de nombreux cocktails bleus (*Blue Lagoon*, *Trinidad*, *Blue Bar*...) et de certaines recettes.

Le gin *Sharish Magic Blue* : bleu mais pourquoi « Magic » ?

Tous les gins de marque *Sharish* sont produits au Portugal par distillation d'un mélange complexe : genévrier, cannelle, coriandre, girofle, vanille, zeste d'orange, zeste de citron, pomme *Bravo Esmolfe* et verveine de citron. La couleur bleue



du gin *Sharish Magic Blue* est obtenue en ajoutant un anthocyane naturel (ternatine A1) issu des pétales d'une fleur bleue appelée pois bleu papillon (*Clitoria ternatea*) [4]. En ajoutant à ce gin une boisson *tonic* (qui contient de l'acide citrique), le liquide devient acide et vire au rose-pourpre (figure 9), couleur résultant du mélange de bleu (forme quinoïde de l'anthocyane) et de rouge (forme flavylum, prédominante en milieu très acide). Donc rien de magique dans ce changement de couleur ! C'est néanmoins la raison de l'appellation attractive de « Magic Blue ».

Le thé bleu : réellement bleu ?

Le thé *Oolong* (spécialité chinoise et taïwanaise) est également dénommé *thé bleu* bien que la couleur de l'infusion de ces feuilles ne soit pas bleue (figure 10). L'appellation « thé bleu » vient en fait de la couleur des feuilles qui tire sur le bleu-vert lorsqu'elles sont faiblement oxydées. Le nom chinois local est *qingchá*, qui signifie « thé bleu-vert » [5].

Il est néanmoins possible d'obtenir une infusion de couleur bleue en assemblant les feuilles de thé avec des pétales séchés de la fleur du pois bleu papillon. L'origine de la couleur est donc identique à celle du gin *Sharish Magic Blue* décrit ci-dessus.

Ces pétales séchés sont parfois vendus seuls sous le nom de « thé bleu » : il ne s'agit pas réellement d'un thé mais d'une infusion. Il faut néanmoins rappeler que le mot thé vient du chinois *chá*, terme qui désigne en fait toute sorte d'infusion et pas seulement celle des feuilles de théier [5].

Figure 8 - Le célèbre Curaçao est reconnaissable par sa couleur bleue due au colorant Bleu brillant FCF (E133). (Crédit : Coatitex/Wikimedia Commons).

Encadré

Additifs alimentaires bleus

Les colorants alimentaires bleus autorisés en France présentés dans le tableau sont utilisés pour les confiseries, les yaourts aromatisés, les glaces, certains spiritueux, les sirops, les sauces, etc.

Les anthocyanes sont peu utilisés dans l'agroalimentaire en raison de leur instabilité à la lumière. De plus, leur couleur varie avec le pH, la température et la présence de dioxyde de soufre utilisé en tant qu'agent de conservation.

Code	Nom	Formule	Origine
E131	Bleu patenté V		Synthèse
E132	Carmin d'indigo Indigotine		Naturel (extrait de l'indigotier) Synthèse
E133	Bleu brillant FCF Acid Blue 9		Synthèse



Figure 9 - Le gin *Sharish Magic Blue* doit sa couleur bleue à l'anthocyane du pois bleu papillon (*Clitoria ternatea*). Sa couleur devient rose-pourpre lorsqu'on ajoute une boisson tonique. (Crédits : Sengut2006/Wikimedia Commons ; PinkWater/Flickr. © Bernard Valeur).

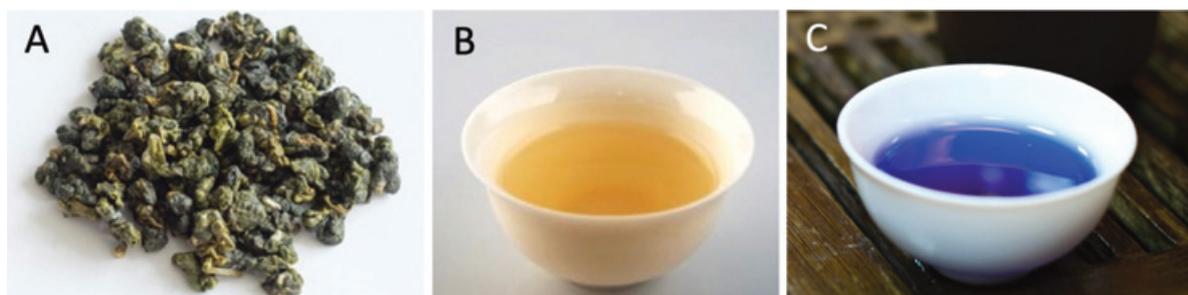


Figure 10 - Les feuilles du thé *Oolong* tirent sur le bleu-vert (A), d'où son nom de thé bleu, mais l'infusion de ces feuilles n'est pas bleue (B). Cependant, l'infusion le devient lorsque des pétales séchés de la fleur du pois bleu papillon sont ajoutés aux feuilles de thé (C). (Crédits : Difference Engine/Wikimedia Commons ; Cosmin Dordea/Flickr ; Tanya May/Wikimedia Commons).

Vins bleus ou boissons bleues à base de vin ? [6]

En 2016, la mise sur le marché du *Gik Blue* en tant que « vin bleu » en a surpris plus d'un (figure 11). Sa teinte bleu cobalt est due à deux colorants ajoutés : un anthocyane (extrait de la peau des raisins) et l'indigotine (colorant alimentaire E132). Or, le Code international des pratiques œnologiques précise que la présence d'un additif modifiant la couleur exclut toute vente en tant que vin. C'est pourquoi l'entreprise qui commercialise le *Gik Blue* a été contrainte de supprimer l'appellation « vin bleu » et de préciser qu'il s'agit d'une boisson à base de vin.

En 2018, deux autres « vins bleus » apparaissent sur le marché en France : *Vindigo* et *ImajYne*. Le premier est produit en Espagne et commercialisé en France à Sète (Hérault), et le second est produit en Corse du Sud. Leurs producteurs affirment que ces vins sont naturels car aucun colorant n'est ajouté. Une question se pose alors : un vin peut-il être naturellement bleu ?

Les anthocyanes que contient un vin ne peuvent prendre une couleur bleue qu'en milieu neutre ou légèrement basique. Or le vin est toujours acide (pH compris entre 3 et 4). Pour lever le doute sur la présence ou non d'un colorant bleu ajouté, il suffit d'effectuer des analyses [7]. Elles révèlent sans ambiguïté la

présence du colorant Bleu Brillant FCF (E133) aussi bien dans le *Vindigo* que dans l'*ImajYne*, colorant qui est d'ailleurs identique à celui du Curaçao (voir ci-dessus). Il s'agit donc de boissons à base de vin, comme le *Gik Blue*. Les concentrations en colorant (de 5 à 10 microgrammes/litre) restent heureusement très inférieures aux doses journalières admissibles.

Et qu'en est-il du *Vin bleu des Vosges* ? La couleur de ce vin rouge tire sur le pourpre, comme d'ailleurs bien d'autres vins rouges jeunes. L'appellation « vin bleu » ferait plutôt référence à la célèbre ligne bleue des Vosges, donc sans réelle relation avec la couleur du vin.

En conclusion, il n'existe pas de vrai vin de couleur bleue, et d'une façon plus générale, il n'y a pas de boisson, sirops compris, dont la couleur bleue ne résulte pas de l'addition d'un colorant (naturel ou non), à l'exception des infusions de fleurs séchées du pois papillon.

La couleur bleue dans l'assiette : vers une nouvelle tendance ?

La couleur bleue étant rare dans le monde vivant, elle est considérée comme peu appétissante. Il est bien établi que la couleur d'un aliment influence la perception que nous en avons,



Figure 11 - Le premier « vin bleu » Gik Blue. (Crédit : Gik Live).

et cette perception est directement liée à nos expériences passées, notre culture, nos codes sociaux [8-9].

Imaginez du chou rouge vendu tout prêt, dont la couleur bleu turquoise serait obtenue par addition d'hydrogénocarbonate de sodium (figure 6) ; il rencontrerait certainement peu de succès auprès des consommateurs !

Autre exemple : le fromage bleu, non pas les fameux Bleu de Bresse, le Bleu d'Auvergne, le Roquefort, etc.⁽¹⁾, mais le Gouda à la lavande ou le fromage de brebis à la lavande. Leur couleur bleue suscite évidemment des réactions négatives.

Il existe bien sûr des colorants alimentaires bleus, mais ils sont rarement utilisés pour colorer les aliments (voir encadré).

Dans tous les domaines où la couleur intervient, on observe une évolution plus ou moins lente des tendances. De nouvelles préférences émergent sans qu'il soit possible d'en cerner précisément l'origine. Ainsi, dans l'avenir, la couleur bleue deviendra peut-être plus présente dans nos assiettes et nos verres. Déjà, certains cuisiniers n'hésitent pas à introduire des pommes de terre bleues dans leurs plats⁽²⁾. Et Hervé This réfléchit à la façon de réaliser un bleu métallique en cuisine à l'instar du fruit du laurier-tin dont se régalaient les oiseaux [10-11].

Cet article est inspiré de deux billets du blog de l'auteur, « Questions de couleurs », qui fait partie de la communauté de blogs de science proposée par le magazine Pour la Science (<https://scilogs.fr/questions-de-couleurs>).

⁽¹⁾ Les veinures bleu-vert des fromages résultent de l'ensemencement d'un champignon microscopique de la famille de la pénicilline.

⁽²⁾ Surprenez vos invités avec des recettes colorées à base de vitelotte, <https://chefsimon.com/recettes/tag/vitelotte>

[1] É. Bardez, B. Valeur, *La lumière et la vie. Une subtile alchimie*, Belin, 2015.

[2] Pas facile d'être fleur bleue, *Le Plantoscope*, 2021, <https://leplantoscope.fr/2021/04/04/pas-facile-detre-fleur-bleue>

[3] B. Valeur, Pourquoi le bleuet n'est-il pas rouge ?, *Pour la Science Blogs*, <https://scilogs.fr/questions-de-couleurs/pourquoi-le-bleuet-nest-il-pas-rouge>

[4] Pois bleu papillon (*Clitoria ternatea*), *Wikipedia*, https://fr.wikipedia.org/wiki/Clitoria_ternatea

[5] B. Valeur, Questions de goûts et de couleurs : le thé, *Pour la Science Blogs*, <https://scilogs.fr/questions-de-couleurs/questions-de-gouts-et-de-couleurs-le-the>

[6] B. Valeur, Le vin bleu : prouesse ou supercherie ?, *Pour la Science Blogs*, <https://scilogs.fr/questions-de-couleurs/le-vin-bleu-prouesse-ou-supercherie>

[7] Ces analyses ont été réalisées en 2019 par des étudiants en Master 2 de chimie analytique et instrumentation à l'Université de Toulouse III-Paul Sabatier, sous la direction de leurs professeurs. Les résultats ont donné lieu à la publication d'un article : C. Galaup *et al.*, Blue wine, a color obtained with synthetic blue dye addition : two case studies, *Eur. Food Res. Technol.*, 2019, 245, p. 1777-82, DOI: 10.1007/s00217-019-03295-z

[8] B. Valeur, Questions de goûts et de couleurs : Coca-Cola et sirops de menthe, *Pour la Science Blogs*, <https://scilogs.fr/questions-de-couleurs/questions-de-gouts-et-de-couleurs-coca-cola-et-sirops-de-menthe>

[9] A. Fleming, How we taste different colours, *The Guardian*, 12 mars 2013, www.theguardian.com/lifeandstyle/wordofmouth/2013/mar/12/how-taste-different-colours

[10] H. This, Du bleu métallique en cuisine, *Pour la Science*, 2020, 517, p. 96, www.pourlascience.fr/sr/science-gastronomie/du-bleu-metallique-en-cuisine-20314.php

[11] R. Middleton *et al.*, Viburnum tinus fruits use lipids to produce metallic blue structural color, *Curr. Biol.*, 2020, 30, p. 1-7, <https://doi.org/10.1016/j.cub.2020.07.005>

Bernard VALEUR,

Professeur honoraire du Conservatoire national des arts et métiers.

* valeur.bernard@orange.fr

Les carbures : des catalyseurs prometteurs pour la transformation de molécules biosourcées

Résumé L'acide succinique, produit par fermentation de la biomasse lignocellulosique, peut être hydrogéné en divers produits, et notamment la γ -butyrolactone et l'acide butyrique, deux intermédiaires importants de l'industrie chimique. Des catalyseurs à base de carbures de molybdène supportés sur dioxyde de titane ont été utilisés comme alternative aux métaux nobles. Ces matériaux ont été préparés par imprégnation suivie d'un traitement thermique de réduction-carburation sous flux gazeux. Leur activité catalytique dépend principalement du degré de carburation. Des rendements en acide butyrique allant jusqu'à 70 % ont été obtenus.

Mots-clés Carbures, acide succinique, biomasse, catalyseur hétérogène, hydrogénolyse.

Abstract Carbides: promising catalysts for the transformation of biobased molecules

Succinic acid, produced by fermentation of lignocellulosic biomass, can be hydrogenated to various products, including γ -butyrolactone and butyric acid, two important intermediates in the chemical industry. Catalysts based on molybdenum carbides supported on titanium oxide were used as alternative to noble metals. These materials were prepared by impregnation followed by reduction-carburization, i.e. thermal treatment under gaseous flow. Their catalytic activity depends mainly on the degree of carburization. High yields of butyric acid (up to 70%) can be obtained.

Keywords Carbides, succinic acid, biomass, heterogeneous catalyst, hydrogenolysis.

La catalyse hétérogène au service de la chimie verte

La chimie verte se concentre sur la conception de procédés plus respectueux de l'environnement qui favorisent l'utilisation de matières premières biosourcées, réduisant les besoins énergétiques et augmentant l'efficacité des matériaux. En 1998, Paul Anastas et John Warner publiaient un livre intitulé *Green Chemistry: Theory and Practice* [1] dans lequel ils posaient les bases des douze principes de la chimie verte. En 2001, ces mêmes auteurs publiaient un article soulignant le rôle de la catalyse dans la chimie verte [2]. Bien que les milieux académiques et industriels aient déjà développé des procédés conformes à certains de ces concepts, la formulation des douze principes a permis une définition claire de la chimie verte en définissant des lignes directrices pour la communauté scientifique, parmi lesquelles on note la conception de systèmes catalytiques performants. En prévenant la pollution à la source, en réduisant ou en supprimant la formation de déchets, la catalyse hétérogène représente une pierre angulaire de la chimie verte. Dans ce contexte, des matériaux catalytiques hautement sélectifs, à faible coût, stables et recyclables, sont nécessaires au développement industriel afin de réduire la consommation d'énergie tout en étant économiquement viables.

Pour qu'une technologie soit durable, les ressources naturelles doivent être utilisées à des taux qui n'épuisent pas les réserves à long terme. Dans ce contexte, il existe une demande croissante pour le développement de matières premières respectueuses de l'environnement. Parmi la biomasse végétale, la lignocellulose, principal composant des plantes ligneuses et herbacées, apparaît comme un candidat idéal. Elle est largement disponible et contient des polymères à base de sucres (cellulose, hémicellulose) qui, après dépolymérisation, peuvent donner accès à de nombreux produits chimiques. En effet, en utilisant différents types de voies (déshydratation, oxydation, hydrogénation, fermentation,

par exemple), de nombreuses molécules plateformes peuvent être produites puis converties en produits chimiques biosourcés à valeur ajoutée. Des évaluations de la technologie et du marché ont souligné l'intérêt d'une sélection de produits de plateforme, notamment l'acide succinique [3]. Alors que la plupart des procédés de synthèse chimique actuels utilisent des solvants organiques, l'utilisation de l'eau présenterait certains avantages car elle est non toxique, ininflammable et facilement disponible.

Pourquoi s'intéresser à l'acide succinique ?

L'hydrogénation catalytique de l'anhydride maléique d'origine fossile est la voie historique de production d'acide succinique. Celui-ci peut également être produit par la fermentation de la biomasse lignocellulosique à l'aide de bactéries (par exemple *Anaerobiospirillum succiniciproducens*). Dans les années 2010, l'acide biosuccinique a été produit commercialement par plusieurs sociétés, dont Myriant, Reverdia, Succinity et BioAmber [3-4]. Au cours des années qui ont suivi, le cours du pétrole ayant chuté, le marché des dérivés (le succinate de polybutylène par exemple) n'a pas augmenté comme prévu. En conséquence, certaines de ces sociétés ont arrêté ou suspendu leurs productions. Le développement d'un procédé efficace basé sur l'acide succinique reste néanmoins un défi à l'heure actuelle.

L'acide succinique peut être hydrogéné en produits de valeur, tels que la γ -butyrolactone, le 1,4-butanediol et le tétrahydrofurane (figure 1). Ces produits sont principalement utilisés comme solvants, ou comme matières premières pour la synthèse de composés pharmaceutiques ou de polymères. L'acide butyrique est essentiellement utilisé dans le secteur de l'alimentation animale et dans l'industrie chimique pour la fabrication de l'acétate-butyrates de cellulose pour les matières plastiques. Actuellement, l'acide butyrique est principalement produit par oxydation du butyraldéhyde, lui-même obtenu

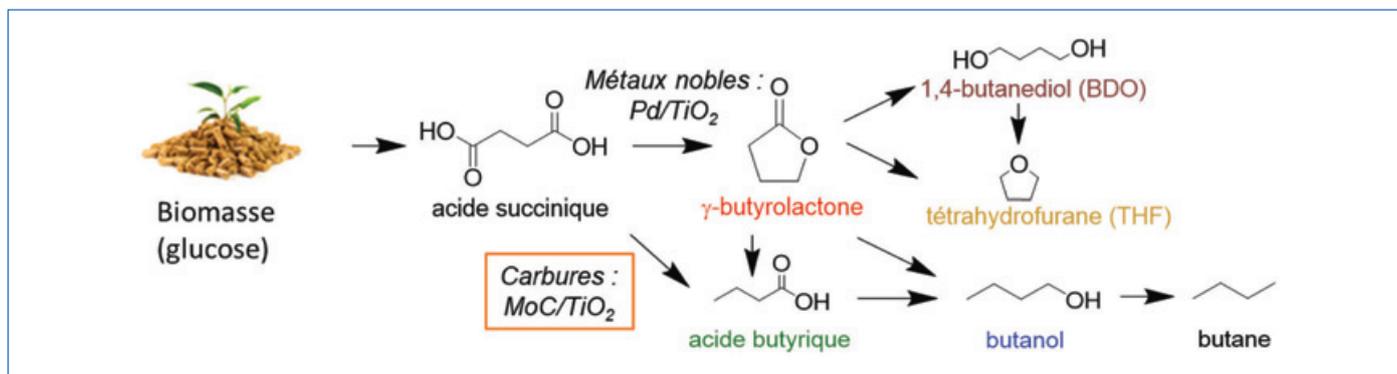


Figure 1 - Schéma réactionnel associé à l'hydrogénation de l'acide succinique.

à partir du propylène issu du pétrole brut, avec une production annuelle de 75 kt en 2020 [5]. Néanmoins, comme pour tous les dérivés du pétrole brut, des inquiétudes sont suscitées par l'augmentation des prix et la disponibilité du pétrole ainsi que le besoin croissant de produits chimiques propres. L'hydrogénation de l'acide succinique a été principalement étudiée sur des catalyseurs à base de métaux nobles ou précieux. Par exemple, les catalyseurs à base de palladium favorisent la formation de γ -butyrolactone [6], tandis que ceux comprenant du rhénium forment majoritairement du tétrahydrofurane [7]. L'ajout d'un promoteur oxophile facilite l'ouverture du cycle et un rendement élevé en butanediol (jusqu'à 83 %) peut être obtenu avec des catalyseurs bimétalliques tels que $\text{ReO}_x\text{-Pd/TiO}_2$ [4]. Les conditions de réactions employées dans la littérature sont relativement sévères (température : 160-240 °C ; pression d' H_2 : 80-150 bars ; rapport massique acide succinique/catalyseur \approx 6-10) [4, 6-7]. L'utilisation de catalyseurs à base de métaux non nobles pourrait rendre ce processus beaucoup plus rentable.

Les carbures de molybdène comme alternative aux métaux nobles

Les catalyseurs les plus efficaces pour les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation contiennent généralement un métal noble (rhodium, palladium, platine, ruthénium). Cependant, les réserves en minerais sont limitées et leurs productions sont concentrées dans un nombre restreint de pays. Par exemple, 80 % du rhodium est produit en Afrique du Sud, d'où des prix fluctuants (le prix du rhodium a été multiplié par 10 de mi-2016 à mi-2020) avec des préoccupations géopolitiques. En raison de leur prix (voir *tableau*) et de leur disponibilité limitée, il serait intéressant de développer des catalyseurs à base de métaux non nobles.

Les carbures de molybdène et tungstène peuvent présenter des propriétés catalytiques similaires à celles des métaux nobles. L'introduction d'atomes de carbone dans la structure des premiers métaux de transition (molybdène, tungstène) entraîne une expansion du paramètre de maille due à une augmentation de la distance métal-métal par rapport au métal seul. L'hybridation entre les orbitales d métalliques et les orbitales s et p du carbone provoque un élargissement de la bande d . Le déplacement de son centre vers le niveau de Fermi, pour certaines structures, confère à celles-ci des propriétés électroniques proches de celles des métaux nobles [8]. Les catalyseurs à base de carbure de tungstène ou de molybdène se sont révélés être prometteurs dans la synthèse d'ammoniac, l'hydrodésulfuration du thiophène et du dibenzothiophène,

	Métal	Prix (€/kg)
Noble	Rhodium ^a	432 186
	Palladium ^a	61 543
	Platine ^a	31 320
	Ruthénium ^a	15 530
	Rhénium ^b	1 800
Non noble	Molybdène ^c	45
	Carbure de molybdène ^d	160

Sélection de métaux couramment utilisés en catalyse hétérogène.

Valeurs au 07/11/2022 obtenues sur :

^a<https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-management>

^b<https://www.livecharts.co.uk/MarketCharts/rhenium.php>

^c<https://tradingeconomics.com/commodities>

^d<https://micronmetals.com/product/molybdenum-carbide-powder-2>

l'hydrodézazotation du carbazole, le procédé Fischer-Tropsch, la réaction de conversion du gaz à l'eau, les réactions de reformage et l'hydrogénolyse du n-butane [9-15]. Les carbures de tungstène sont utilisés pour la débromation de dérivés dibromés du naphthol [16]. Cette réaction permet la synthèse de produits utilisés pour obtenir le naproxène ou la nabumétone, connus pour leurs propriétés anti-inflammatoires. Plus récemment, ils ont été beaucoup étudiés pour la transformation de molécules biosourcées [17]. Les carbures sont aussi connus pour être très résistants (par exemple, à l'empoisonnement au soufre et au monoxyde de carbone) et présenter une grande stabilité chimique (notamment en milieu acide) [13]. Ces catalyseurs peuvent aussi générer des sélectivités en produits distincts par rapport aux autres métaux. Les carbures peuvent être utilisés seuls ou en tant que nanoparticules dispersées sur un support, ce qui permet d'augmenter le nombre de sites actifs. Nous nous sommes donc penchés sur la transformation de l'acide succinique dans l'eau avec des catalyseurs de carbure de molybdène supportés. TiO_2 a été choisi comme support car il est très stable en conditions hydrothermales.

Comment prépare-t-on un carbure ?

Différentes méthodes de préparation peuvent être employées pour la synthèse de carbures de molybdène [13-15]. Lorsqu'il est supporté sur un oxyde, un carbone organique ou un hydrocarbure gazeux doit être utilisé. Pour la première méthode, une source de carbone (urée, glucose, par exemple) et un précurseur de molybdène sont imprégnés sur le support suivi d'une décomposition thermique sous H_2 . La deuxième méthode nécessite un traitement thermique de

réduction-carburation après imprégnation du support par un précurseur de molybdène. Le matériau est alors placé sous un mélange gazeux hydrocarbure/H₂ : l'hydrogène sert à réduire le précurseur et l'hydrocarbure sert de source de carbone. Cette dernière méthode a été largement étudiée pour la synthèse de carbures métalliques massiques (i.e. non supportés) [13-15, 18]. Les paramètres de synthèse, tels que la composition du mélange gazeux, la source de carbone, la vitesse de chauffage et la température maximale de carburation jouent un rôle crucial sur les propriétés finales des carbures. Par exemple, la nature de la source de carbone et sa concentration, ainsi que la température maximale, affectent la structure cristallographique, la teneur en carbone du matériau et la taille des cristallites. D'autre part, la vitesse de chauffage et le temps de maintien affectent la surface et la morphologie du carbure métallique formé. Bien que cruciale, aucune étude sur l'effet de ces paramètres sur la synthèse de carbures de molybdène supportés n'avait été reportée jusque-là. Ces transformations suivent généralement la réaction : précurseur de molybdène → MoO₃ → MoO₂ → Mo_xC. Suivant les conditions de synthèse, d'autres intermédiaires ont aussi été reportés (par exemple, MoO_xH_y, MoO_xC_y) [18].

Les carbures de molybdène peuvent adopter différentes structures cristallographiques (Mo₂C de forme hexagonale compacte ou orthorhombique, MoC de forme hexagonale ou cubique faces centrées) [19-20] et différentes compositions. En outre, il a été montré que la structure cristalline, l'occupation des sites, le rapport Mo/C, les terminaisons de surface et les défauts structuraux peuvent fortement influencer la réactivité de ces catalyseurs. L'une des difficultés lors de leur préparation est le contrôle de la structure cristallographique et de la morphologie.

L'influence des paramètres de réduction-carburation

Au cours de nos études [21-22], nous avons développé la préparation de carbures de molybdène supportés sur TiO₂ par imprégnation suivie d'une réduction-carburation (MoC/TiO₂). Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) sur TiO₂ (type P25, mélange de phases anatase/rutile) à température ambiante. Après séchage, la poudre obtenue a été placée dans une cellule en quartz sous un flux gazeux (mélange hydrocarbure/H₂). La cellule est introduite dans un four et la température augmentée à faible vitesse (1 °C min⁻¹) jusqu'à 700 °C. L'impact de certains paramètres de l'étape de réduction-carburation a été évalué. Nous nous sommes principalement concentrés sur la nature de l'hydrocarbure utilisé dans le mélange gazeux réactif (CH₄ ou C₂H₆) et la composition du gaz (c'est-à-dire les concentrations en hydrocarbures et H₂). Les diffractogrammes de rayons X (DRX) ont montré que tous les matériaux contenaient du carbure de molybdène avec une structure cristallographique cubique à faces centrées (cfc). Nous avons pu montrer que la teneur en carbone et le paramètre de maille du réseau cristallin de MoC augmentaient avec le pourcentage d'hydrocarbures (5 à 40 %) au cours de la carburation (figure 2). Ces deux paramètres étaient également plus élevés lors de l'utilisation d'éthane par rapport au méthane, car l'éthane se décompose plus facilement.

Les analyses par microscopie électronique en transmission (MET) des catalyseurs ont montré la présence de petites particules de MoC avec un diamètre moyen dans la plage 2,5-3,3 nm (figure 3).

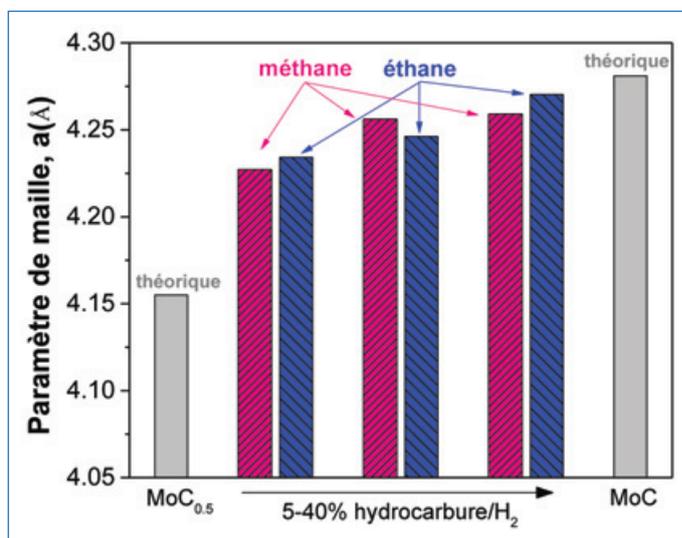


Figure 2 - Effet de la nature (méthane, éthane) et concentration de l'hydrocarbure dans le flux gazeux (de 5 à 40 % v/v hydrocarbure/H₂) sur le paramètre de maille de MoC [22].

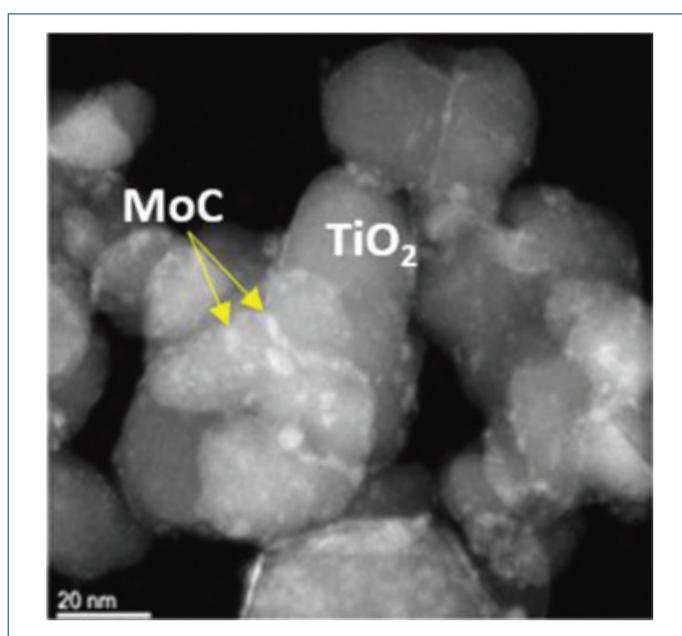


Figure 3 - Image obtenue par microscopie électronique en transmission d'un catalyseur MoC/TiO₂ [21].

Des analyses par spectrométrie Raman ont été effectuées afin d'évaluer la présence de nanodomains graphitiques caractérisés par les bandes G et D. Ces bandes ont été observées pour les catalyseurs synthétisés avec des taux élevés en hydrocarbures (≥ 20 %) indiquant la présence de graphite désordonné à la surface des catalyseurs. L'excès de carbone se dépose à la surface du carbure de molybdène lors de la synthèse, l'éthane commençant à se décomposer à partir de 590 °C. Cependant, les spectres Raman des catalyseurs synthétisés avec un flux gazeux composé d'un faible pourcentage en hydrocarbure (≤ 10 %) ne contenaient pas les bandes typiques du graphite désordonné. Ainsi, pour ces derniers catalyseurs, tous les atomes de carbone sont introduits dans la structure du carbure de molybdène.

Fait intéressant : les différentes caractérisations ont montré que les proportions de phases anatase et rutile variaient en fonction des conditions de préparation des catalyseurs. Bien que la phase anatase du support puisse se transformer en

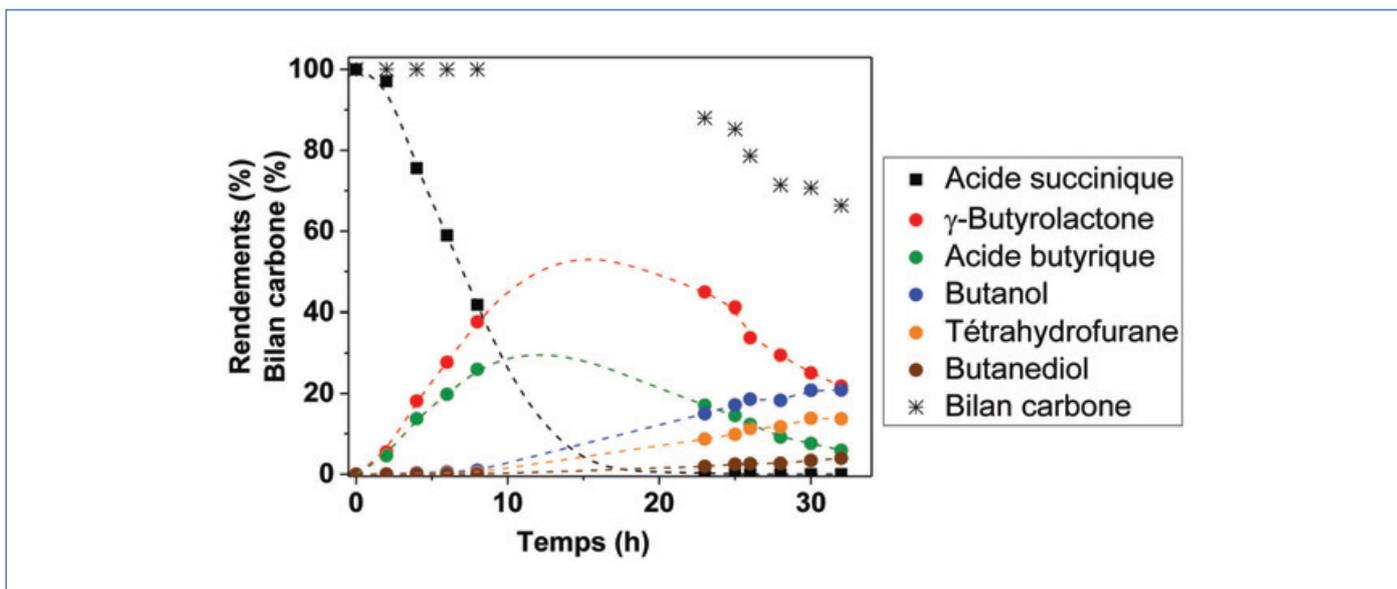


Figure 4 - Hydrogénolyse de l'acide succinique sur MoC/TiO₂ en réacteur fermé : évolution de la concentration de l'acide succinique, des rendements en produits et du bilan carbone en fonction du temps. Solution aqueuse d'acide succinique (0,12 M, 100 mL), 0,6 g de catalyseur, 240 °C, 150 bars d'H₂ [21].

rutile dès 500 °C, elle est stabilisée en présence de molybdène et de carbone libre. Par conséquent, seuls les catalyseurs présentant un excès de carbone ont conservé le pourcentage initial d'anatase, les autres ont subi une modification du support.

Les analyses par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) permettent d'identifier et de quantifier les différents états chimiques d'un élément, comme le molybdène, en surface. Elles ont montré la présence simultanée de molybdène à l'état métallique (correspondant au carbure de molybdène) et oxyde (Mo⁴⁺, Mo⁶⁺). En raison de leur pyrophoricité, les carbures sont généralement passivés (traitement sous un flux d'O₂ très dilué, ≈ 1 % O₂/N₂) à la fin de la synthèse pour faciliter leur manipulation. L'analyse d'un échantillon non passivé (avec transfert direct dans la chambre XPS) montre la présence quasi exclusive de MoC. Nous avons ainsi pu montrer que le traitement de passivation se traduit par la formation d'une fine couche d'oxyde à la surface. Nous supposons que l'oxygène s'adsorbe sur des atomes de Mo et des lacunes qui ne sont pas occupées par les atomes de carbone.

Pour étudier l'effet de la température de carburation, d'autres échantillons ont été préparés soit à 600 soit à 800 °C. Cependant, un traitement à 600 °C ne permettait pas d'obtenir des carburations complètes. Quant à ceux synthétisés à 800 °C, le support était fortement altéré en raison de la réduction de TiO₂. Ces échantillons n'ont donc pas été retenus pour la suite de l'étude.

MoC/TiO₂, un nouveau catalyseur pour l'hydrogénolyse de l'acide succinique

Les performances catalytiques des catalyseurs MoC/TiO₂ ont été évaluées pour l'hydrogénation de l'acide succinique en solution aqueuse (0,12 mol L⁻¹). Les réactions ont été réalisées dans un autoclave fermé de 300 mL à 240 °C, 150 bars d'H₂, et sous agitation et avec un rapport massique (acide succinique/catalyseur) égal à 2,5. Les produits ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse, en prélevant périodiquement des échantillons liquides pendant deux jours. En présence du catalyseur, l'acide succinique a été

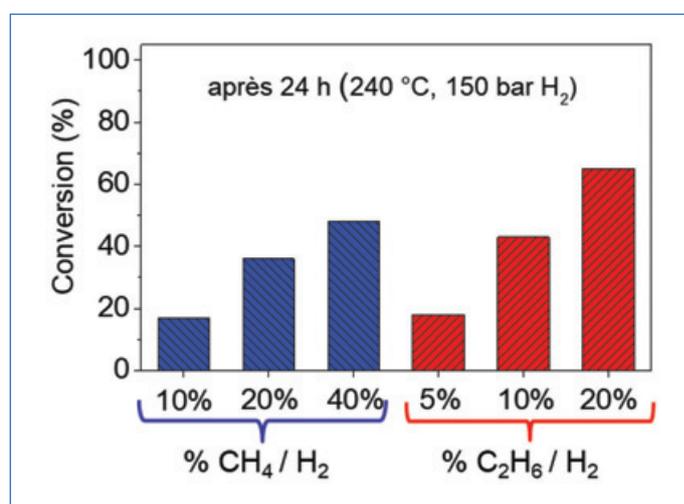


Figure 5 - Conversions observées lors de la transformation de l'acide succinique pour des catalyseurs synthétisés avec différents flux gazeux (de 5 à 40 % v/v hydrocarbure/H₂).

progressivement converti avec le temps et une conversion complète a été obtenue après 22 h (voir figure 4).

Dès le début de la réaction, la γ -butyrolactone et l'acide butyrique sont formés en parallèle. Ensuite, les deux intermédiaires disparaissent au profit du butanol, du tétrahydrofurane et du 1,4-butanediol. Le bilan carbone en phase liquide baisse après 18 h, notamment en raison de la formation de butane en phase gazeuse. Le chemin réactionnel proposé en figure 1 a pu être établi.

Tous les catalyseurs se sont révélés actifs pour l'hydrogénolyse de l'acide succinique. L'activité augmente avec le pourcentage d'hydrocarbures dans le mélange gazeux utilisé lors de leur réduction-carburation. De plus, les catalyseurs synthétisés avec l'éthane présentaient des conversions supérieures à ceux synthétisés avec le méthane (figure 5). Pour tous les catalyseurs la γ -butyrolactone et l'acide butyrique sont les produits majoritaires. Nous avons pu montrer un lien direct entre le degré de carburation et l'activité du catalyseur. Les catalyseurs les plus carburés, c'est-à-dire de stœchiométrie proche de MoC, étant les plus actifs.

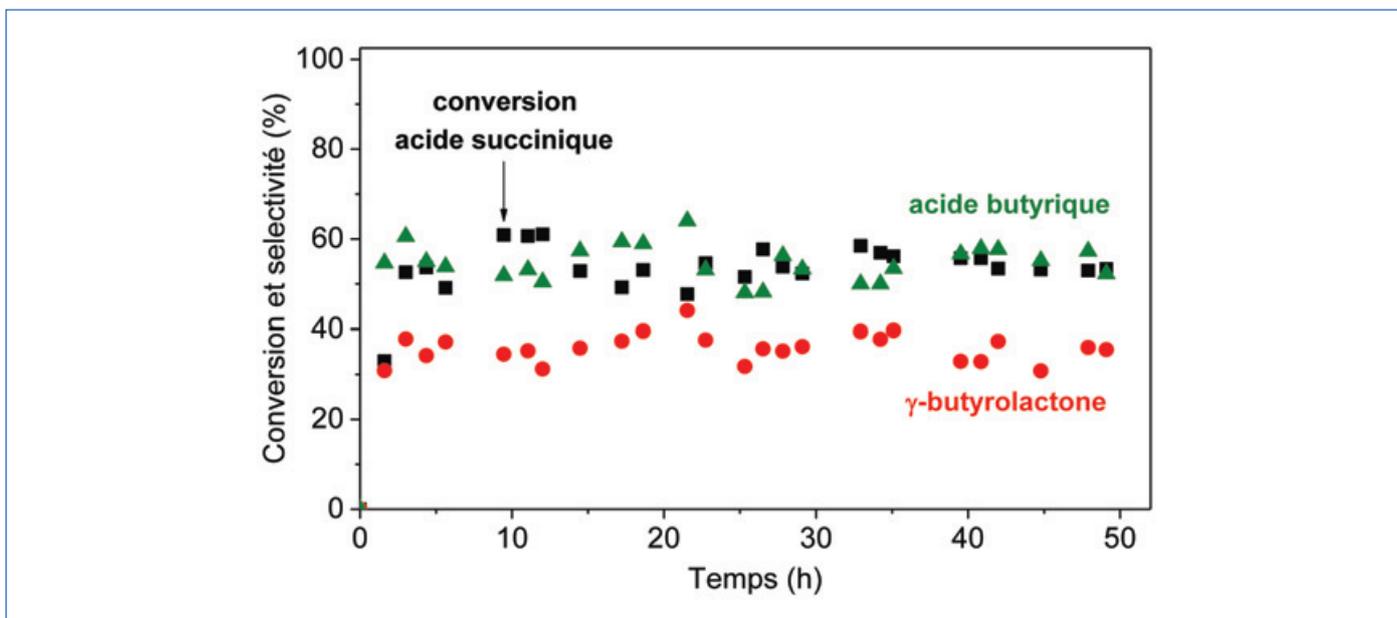


Figure 6 - Conversion de l'acide succinique sur un catalyseur MoC/TiO₂ dans un réacteur à lit fixe [22].

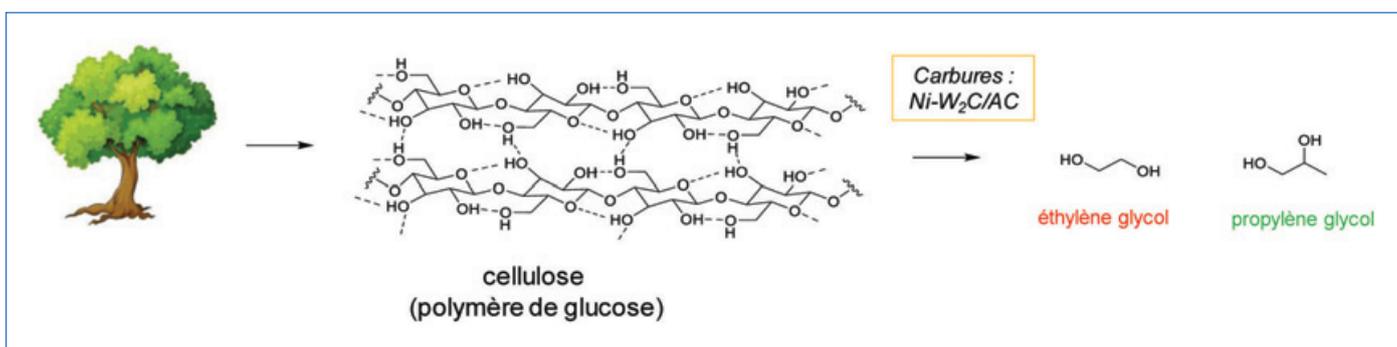


Figure 7 - Transformation du bois en éthylène et propylène glycols avec des catalyseurs Ni-W₂C/AC.

Une série de catalyseurs a aussi été synthétisée en modifiant le débit gazeux de C₂H₆/H₂ lors de la préparation. La teneur en carbone a augmenté avec le flux gazeux, ce qui a généré un déplacement de la sélectivité vers l'acide butyrique. Par conséquent, le degré de carburation et la présence de carbone libre ont une forte influence sur l'activité et la sélectivité.

Importance de l'acide butyrique

L'acide butyrique est formé par hydrogénation/déshydratation successives de l'acide succinique, sans désorption de l'aldéhyde intermédiaire. Cette catalyse bifonctionnelle est possible grâce à la coprésence sur les carbures de molybdène de sites métalliques, qui favorisent les réactions d'hydrogénation, et de sites acides de Brønsted, qui promeuvent les réactions de déshydratation. Nous avons montré pour la première fois que l'acide butyrique peut être formé en quantité significative directement à partir de l'acide succinique. Des rendements allant jusqu'à 70 % ont été obtenus, alors que la littérature ne rapportait la formation que de quantités négligeables d'acide butyrique (< 3 %). Il convient de noter que depuis que nous avons mené cette étude (2019), un rendement élevé en acide butyrique (78 %) a été reporté avec des catalyseurs au palladium supportés sur hydroxyapatite, avec cependant une réaction menée en solvant organique, le dioxane (à 200 °C, sous 80 bars d'H₂ et

avec un rapport massique acide succinique/catalyseur = 1) [23].

Qu'en est-il de la stabilité de ces carbures ?

Nous avons tout d'abord voulu recycler le catalyseur en filtrant la solution puis en réutilisant le catalyseur. Cependant, une forte désactivation due à une oxydation partielle des catalyseurs a été mise en évidence. Elle ne se produit pas pendant la réaction mais pendant la phase de récupération (c'est-à-dire la filtration). Pour pallier ce problème, un test de stabilité a ensuite été effectué dans un réacteur à lit fixe afin d'examiner la conversion et les sélectivités sur une longue période sans exposition à l'air du catalyseur. Les résultats obtenus et présentés sur la *figure 6* montrent que la conversion et les rendements en acide butyrique et γ -butyrolactone restent constants dans le temps (50 h).

Extension de l'étude à d'autres carbures métalliques

Lors d'une étude plus récente [24], des catalyseurs contenant du carbure de tungstène et du nickel supportés sur charbon actif ont été utilisés pour valoriser un biopolymère constituant le bois, la cellulose (*figure 7*). La présence simultanée d'acides de Lewis et de sites métalliques, dus à la présence de tungstène et nickel, favorise cette réaction [25].

Nous avons de nouveau montré l'importance du mode de synthèse et des conditions de préparation du catalyseur. Ainsi, le catalyseur préparé en imprégnant simultanément les précurseurs de nickel (5 % en poids) et de tungstène (30 % en poids) sur un support carboné, suivi d'une carburation à 700 °C sous H₂, s'est révélé être le plus efficace pour l'hydrogénolyse de cellulose. Des rendements de 70 % en glycols ont été obtenus en traitant la cellulose à 250 °C durant 1 h sous 60 bars d'H₂. Des catalyseurs ont aussi été préparés par imprégnation successive qui consiste à imprégner et carburer d'abord le précurseur de tungstène, puis à imprégner et réduire le précurseur de nickel. Cette méthode de préparation a donné des catalyseurs moins efficaces, mais surtout moins stables dans les conditions de réaction, suggérant que l'intimité des sites actifs associés aux phases W₂C et Ni est primordiale pour une bonne efficacité du catalyseur.

Points marquants de cette étude

Pour la première fois, les effets de la composition du mélange gazeux, de la source de carbone et de la température maximale de carburation sur les propriétés de carbures de molybdène supportés sur oxyde ont été étudiés. Le criblage des meilleures conditions de préparation pour l'utilisation de catalyseurs au carbure de molybdène pour l'hydrogénolyse de l'acide succinique a montré que l'activité catalytique était corrélée au paramètre de maille de MoC et donc au degré de carburation. La production de γ -butyrolactone et d'acide butyrique à partir de ressources renouvelables suscite un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique et de l'industrie. Nos résultats montrent que les carbures sont des catalyseurs prometteurs pour leur production avec des rendements allant jusqu'à 60 % pour la γ -butyrolactone et 70 % pour l'acide butyrique, suivant le catalyseur employé. L'extension à d'autres substrats de catalyseurs carbures constitue un axe majeur de nos futures recherches.

- [1] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**.
- [2] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, Catalysis as a foundational pillar of green chemistry, *Appl. Catal. A*, **2001**, 221, p. 3-13.
- [3] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - the US department of energy's "Top 10" revisited, *Green Chem.*, **2010**, 12, p. 539-554.
- [4] B.K. Ly *et al.*, Effect of addition mode of Re in bimetallic Pd-Re/TiO₂ catalysts upon the selective aqueous-phase hydrogenation of succinic acid to 1,4-butanediol, *Top. Catal.*, **2012**, 55, p. 466-473.
- [5] Market Research Report, CH 3662, *Butyric Acid Market*, **2015**.
- [6] B. Tapin *et al.*, Study of monometallic Pd/TiO₂ catalysts for the hydrogenation of succinic acid in aqueous phase, *ACS Catal.*, **2013**, 3, p. 2327-35.
- [7] Z. Shao, C. Li, X. Di, Z. Xiao, C. Liang, Aqueous-phase hydrogenation of succinic acid to γ -butyrolactone and tetrahydrofuran over Pd/C, Re/C, and Pd-Re/C catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, p. 9638-45.
- [8] Q. Gao, W. Zhang, Z. Shi, L. Yang, Y. Tang, Structural design and electronic modulation of transition-metal-carbide electrocatalysts toward efficient hydrogen evolution, *Adv. Mater.*, **2019**, 31, 1802880.

- [9] A. Hynaux *et al.*, Kinetic study of the deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene over molybdenum carbide supported on a carbon black composite: existence of two types of active sites, *Catal. Today*, **2007**, 119, p. 3-6.
- [10] A. Frennet *et al.*, Bulk tungsten carbide as catalyst in hydrocarbon reactions: association of selectivity differences with surface composition as compared to the selectivity of Pt series metals, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 75, p. 927-939.
- [11] J. Patt, D.J. Moon, C. Phillips, L.T. Thompson, Molybdenum carbide catalysts for water-gas shift, *Catal. Letters*, **2000**, 65, p. 193-195.
- [12] G.M. Dolce, P.E. Savage, L.T. Thompson, Hydrotreatment activities of supported molybdenum nitrides and carbides, *Energy Fuels*, **1997**, 11, p. 668-675.
- [13] J.G. Chen, Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: preparation, characterization, and reactivities, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, p. 1477-98.
- [14] S.T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie Academic, **1996**.
- [15] J.S.J. Hargreaves, A.R. McFarlane, S. Laassiri, *Alternative Catalytic Materials: Carbides, Nitrides, Phosphides and Amorphous Boron Alloys*, Catalysis Series, Royal Society of Chemistry, **2018**.
- [16] J. Roland, Procédé de débromation de dérivés dibromés du naphtol, Brevet européen 92402327.8, Rhône-Poulenc Chimie, **1992**.
- [17] J. Pang *et al.*, Transition metal carbide catalysts for biomass conversion: a review, *Appl. Catal. B*, **2019**, 254, p. 510-522.
- [18] T. Mo, J. Xu, Y. Yang, Y. Li, Effect of carburization protocols on molybdenum carbide synthesis and study on its performance in CO hydrogenation, *Catal. Today*, **2016**, 261, p. 101-115.
- [19] J.W. Han, L.W. Li, D.S. Sholl, Density functional theory study of H and CO adsorption on alkali-promoted Mo₂C surfaces, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, p. 6870-76.
- [20] J.R. dos Santos Politi, F. Vines, J.A. Rodriguez, F. Illas, Atomic and electronic structure of molybdenum carbide phases: bulk and low Miller-index surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, p. 12617-625.
- [21] M. Abou Hamdan, S. Loidant, M. Jahjah, C. Pinel, N. Perret, TiO₂-supported molybdenum carbide: an active catalyst for the aqueous phase hydrogenation of succinic acid, *Appl. Catal. A*, **2019**, 571, p. 71-81.
- [22] M. Abou Hamdan *et al.*, Influence of reduction carburization parameters on the performance of supported molybdenum carbide catalysts in succinic acid hydrogenation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59, p. 12964-976.
- [23] S.D. Le, S. Nishimura, Highly selective synthesis of 1,4-butanediol via hydrogenation of succinic acid with supported Cu-Pd alloy nanoparticles, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7, p. 18483-492.
- [24] F. Goc, Transformation de biomasse lignocellulosique en glycols et dérivés aminés par des catalyseurs à base de carbures de tungstène supportés, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, **2022**.
- [25] M. Zheng, J. Pang, R. Sun, A. Wang, T. Zhang, Selectivity control for cellulose to diols: dancing on eggs, *ACS Catal.*, **2017**, 7, p. 1939-54.

Noémie PERRET*, chargée de recherche CNRS, **Franck RATABOUL**, chargé de recherche CNRS, **Stéphane LORIDANT**, directeur de recherche CNRS, et **Catherine PINEL**, directrice de recherche CNRS, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), CNRS-Université de Lyon.



N. Perret

Noémie PERRET a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2021.

* noemie.perret@ircelyon.univ-lyon1.fr



Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Vers une mise en forme contrôlée à basse température

Résumé Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ou « argiles anioniques » sont composés de feuillets qui peuvent intercaler diverses espèces ioniques ou moléculaires d'intérêt (dépollution, énergie, santé...). Cependant, ils sont généralement obtenus sous forme non cohésive, poudres ou suspensions, ce qui limite leurs domaines d'utilisation. Des approches de consolidation à basse température peuvent désormais être exploitées pour obtenir des monolithes 3D cohésifs ou encore des matrices poreuses, ouvrant la voie vers de nouvelles perspectives applicatives.

Mots-clés Hydroxydes doubles lamellaires (HDL), argiles, consolidation à froid, congélation-sublimation, monolithes, matrices poreuses, intercalation.

Abstract Layered double hydroxides (LDHs): towards controlled shaping at low temperature

Layered double hydroxides (LDHs) or « anionic clays » are composed of sheets that can intercalate various ionic or molecular species of interest (depollution, energy, healthcare...). However, they are generally obtained in non-cohesive forms, such as powders or suspensions, limiting their actual applications. Approaches by low temperature consolidation (through cold sintering or freeze casting) may now be exploited to obtain cohesive 3D monoliths or porous scaffolds, unlocking a wealth of novel applicative perspectives.

Keywords Layered double hydroxides (LDHs), clays, cold sintering, freeze casting, monoliths, porous scaffolds, intercalation.

Des matériaux lamellaires « intercalants » aux propriétés multiples

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) représentent une famille de composés inorganiques d'intérêt pour plusieurs domaines applicatifs comme en dépollution, santé, énergie, retardateurs de flammes, capteurs, etc. [1]. Leur structure lamellaire met en jeu des feuillets parallèles d'hydroxydes métalliques (métaux bivalents et trivalents) formant des espaces interfoliaires accueillant des anions et molécules d'eau (figure 1). Leur composition générale peut être écrite sous la forme $[(M^{2+})_{1-x}(M^{3+})_x(OH)_2]^{x+}[(A^{m-})_{x/m}(H_2O)_n]^{x-}$. Leur intérêt provient en particulier d'une composition largement modulable et d'une grande capacité à accommoder des espèces chimiques variées, ioniques ou moléculaires, en intercalation entre les feuillets.

De nos jours, ces composés trouvent des applications essentiellement sous la forme de suspensions de nano- et microparticules, de films minces ou encore d'aérogels, mais très peu de travaux ont porté sur l'obtention de monolithes d'HDL. En effet, les procédés à base de séchage de particules ou de gels/xérogels ont mené à des assemblages non cohésifs [2]. La mise en forme de composés thermiquement métastables tels que les HDL reste en effet un défi technologique, car les méthodologies de frittage usuelles, à relativement haute température, ne sont alors pas utilisables. Pourtant, l'obtention de pièces 3D, manipulables, découpables et disposant de géométrie bien définie pourrait ouvrir la voie à de nombreuses nouvelles opportunités, notamment en catalyse hétérogène, ou encore pour la mise au point d'électrolytes solides, de substituts osseux, de membranes de dépollution ou de séparation chromatographique, etc. Pour répondre à ce défi, il est alors nécessaire de développer des approches de mise en forme à « basse température ».

Des apatites biomimétiques aux HDL : l'apport du « cold sintering »

Dans un contexte similaire, les phosphates de calcium analogues au minéral osseux ou « apatites biomimétiques » sont une autre famille de composés réactifs très pertinents pour diverses applications et en particulier biomédicales ; mais ces composés hydratés, nanocristallins et hors équilibre thermodynamique sont métastables, ce qui empêche l'utilisation de procédés de consolidation/frittage conventionnels pour les mettre en forme.

Depuis 2006, il a été démontré que de tels composés pouvaient au contraire être efficacement consolidés pour former des pièces massives par une approche de frittage basse température ou « cold sintering » [3]. Pour cela, une méthodologie a été mise au point par frittage flash (« spark plasma sintering » (SPS)) typiquement à 150 °C sous 100 MPa pendant 13 min par application de pulses de courant générant des montées et descentes en température très rapides (peut-être plusieurs centaines de degrés par minute), permettant de limiter le temps passé sous chauffe et ainsi les altérations possibles des nanocristaux. Pour ces composés, la forte mobilité ionique en surface des nanocristaux d'apatites biomimétiques et la présence d'eau structurale superficielle pourraient permettre des diffusions ioniques suffisantes sans nécessité d'une activation thermique, et ainsi générer la formation de joints de grains [3].

Une telle approche a alors démontré la possibilité de préserver la quasi-totalité de l'eau présente en surface des nanocristaux (qui participe à leur bioactivité) et aussi leur caractère nanocristallin. Plus récemment, cette approche a aussi été appliquée à des phosphates de calcium amorphes avec succès, permettant – via un enrichissement avec des ions Mg^{2+} et CO_3^{2-} – de maintenir la phase amorphe, même après mise en forme [4].

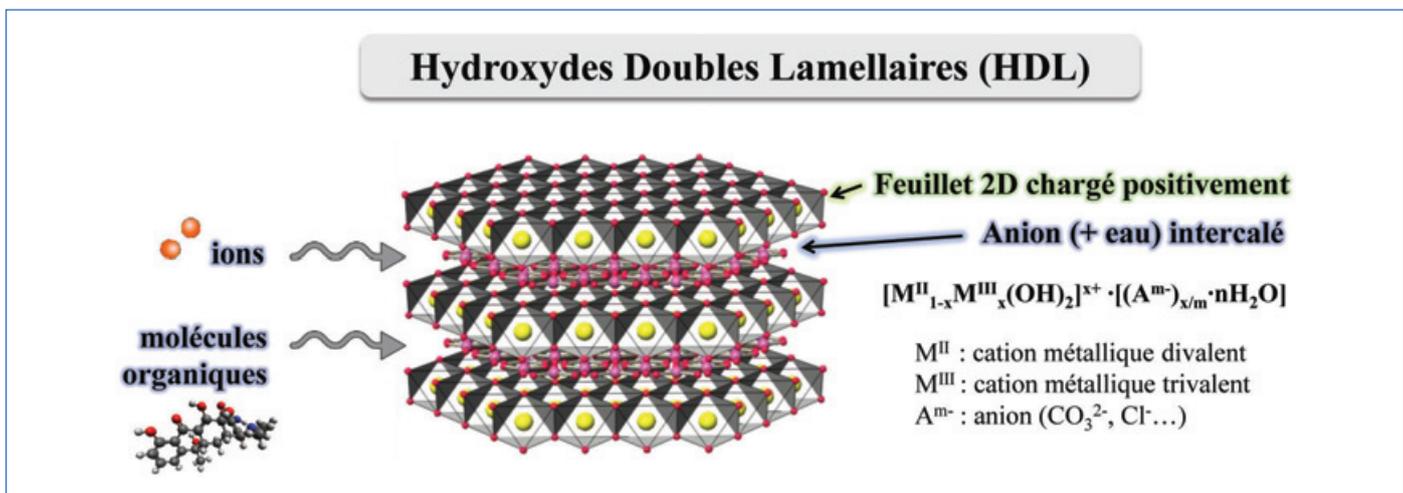


Figure 1 - Description schématique des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) mettant en avant leur capacité d'intercalation ionique ou moléculaire.

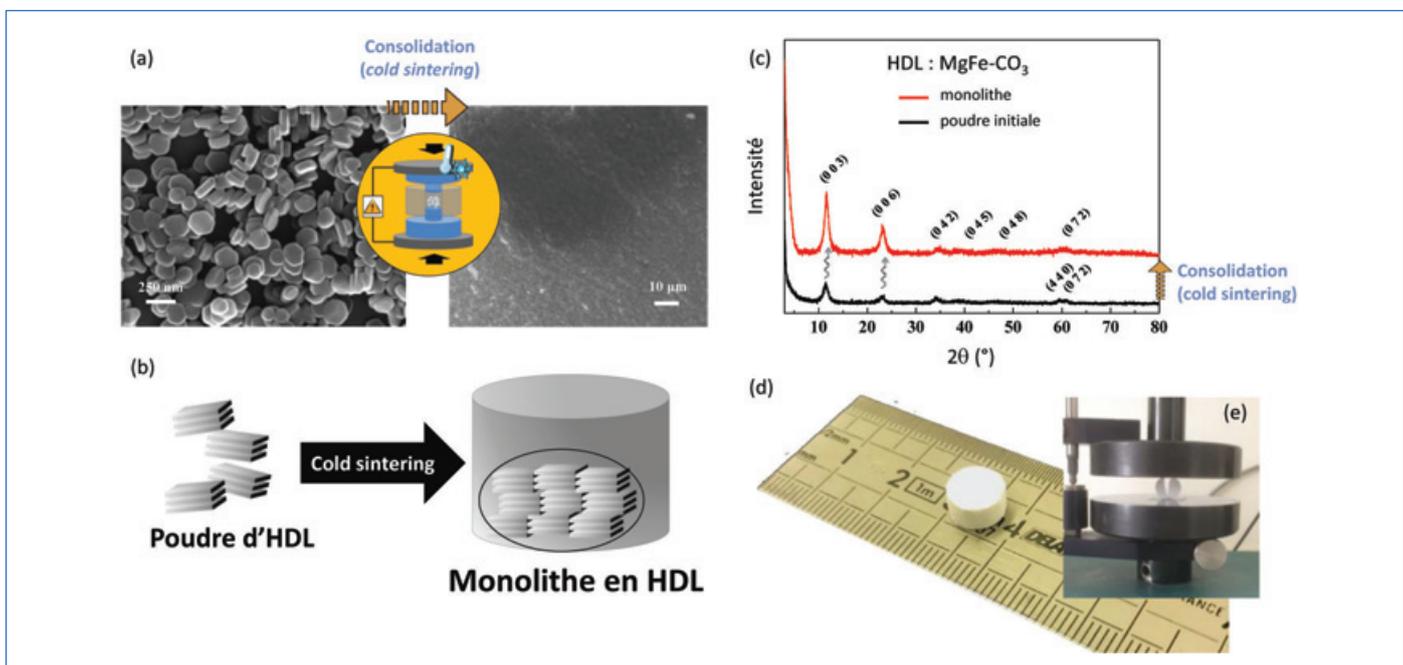


Figure 2 - Consolidation d'HDL à basse température (« cold sintering ») par frittage flash SPS : 15 min à 130 °C sous 100 MPa : (a) analyse morphologique d'une poudre d'HDL $MgAl-CO_3$ et du monolithe obtenu après consolidation ; (b) schéma de principe ; (c) diffractogrammes X avant et après consolidation (HDL $MgFe-CO_3$) ; (d) exemple de monolithe obtenu ; (e) mise en évidence du caractère mécaniquement cohésif des monolithes d'HDL par compression diamétrale (la rupture se fait de manière nette sans réduction à l'état de poudre).

D'autres travaux ont aussi été reportés sur divers matériaux, illustrant de nouveau l'intérêt de l'approche « cold sintering » [5]. Compte tenu du caractère également métastable et hydraté des HDL, l'application de cette approche a été très récemment explorée sur ces composés lamellaires [6] (figure 2).

Premiers monolithes cohésifs d'HDL...

Les travaux de « cold sintering » sur HDL [6] ont d'abord porté sur des composés de structure hydrocalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, dénotés $MgAl-CO_3$, impliquant des hydroxydes de magnésium et d'aluminium dans la composition des feuillets de la structure lamellaire et des ions carbonates dans les espaces inter-feuillets (écartement inter-feuillets d'environ 0,76 nm d'après les données de diffraction des rayons X (DRX)). Plusieurs tailles de particules ont été préparées, de l'ordre de 50, 160 et 2 600 nm. Plusieurs conditions SPS ont été testées, prenant en compte la stabilité

thermique de tels HDL déterminée par analyses thermiques. Des conditions optimisées de 15 min à 130 °C sous 100 MPa ont été retenues pour obtenir des monolithes d'HDL (figure 2a et d), préservant leur structure initiale sans modification détectable de l'espacement interfoliaire et demeurant hydratés (absence de dégazage pendant le traitement SPS). Le suivi du déplacement du piston SPS a clairement permis de démontrer l'existence d'une véritable étape de frittage malgré la température modérée, en plus de l'étape de compaction initiale des poudres. Le suivi par DRX a permis de mettre en évidence la texturation des monolithes obtenus, avec une forte exacerbation des raies de type (00ℓ) indiquant une tendance à l'alignement des particules d'HDL de manière perpendiculaire à la direction d'application de la pression mécanique sous SPS. Une telle texturation sans altération des particules et de la structuration des feuillets d'HDL est un atout majeur pour les applications visées de tels monolithes, afin de favoriser l'accès latéral aux espaces interfoliaires en vue de la possible intercalation ou libération d'ions/molécules.

Les effets de la densification par consolidation basse température peuvent clairement être observés par microscopie (ex. : microscopie électronique à balayage, MEB), mettant en évidence le caractère fortement connecté des particules adjacentes au sein des monolithes (*figure 2a*). Un taux de densification entre 67 et 99 % en fonction de la taille des particules initiales d'HDL a ainsi pu être évalué par mesure des densités apparentes. Comme attendu, les HDL présentant les particules initiales les plus petites ont mené à la densification la plus élevée. Cependant, certaines applications (ex. : substituts osseux, dépollution...) peuvent bénéficier d'une densification partielle, mettant en avant des porosités résiduelles pouvant être exploitées pour le piégeage ou la libération d'ions ou molécules d'intérêt. La tenue mécanique des monolithes obtenus dans cette étude pilote a été évaluée, menant typiquement à des valeurs de résistance en compression diamétrale de l'ordre de $\sigma = 6$ MPa, offrant une manipulabilité aisée des pièces (*figure 2e*).

La possibilité d'étendre cette approche de consolidation à basse température à d'autres compositions chimiques d'HDL, et notamment mettant en jeu des ions plus biocompatibles (ex. : Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) a alors été démontrée, avec les exemples d'HDL MgFe-CO_3 (structure pyroaurite, $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$) et CaFe-Cl (structure type hydrocalumite, $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [6]. Outre la sélection d'ions plus ou moins adaptés à une application visée, la composition chimique des feuillettes des HDL considérés et la nature des ions intercalants peuvent aussi impacter les propriétés mécaniques intrinsèques des HDL et leur réactivité/capacité à se consolider. Par chimie théorique (théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)), il est notamment possible de remonter aux valeurs de modules d'Young intrinsèques des feuillettes d'HDL, par exemple $E = 169$ GPa pour MgAl-CO_3 et $E = 93$ GPa pour CaFe-Cl , significativement distinctes.

Expérimentalement, il a été montré que des anions intercalants divalents (tels que CO_3^{2-}) impactaient notamment la structure et la réactivité des espaces interfoliaires en interagissant plus fortement avec les feuillettes cationiques que des anions monovalents (tels que Cl^-), et limitaient ainsi les capacités de « gonflement » des sites d'intercalation en modifiant leur rigidité locale.

De manière intéressante, des monolithes cohésifs ont de nouveau pu être obtenus par « cold sintering » malgré des compositions/structures variées, et sans altération notable après consolidation, à l'exception d'une exacerbation des raies de diffraction X (00 ℓ), témoignant de nouveau d'une texturation des monolithes (*figure 2c*). Ici, utilisant les mêmes conditions de traitement SPS que précédemment, à 130 °C, les monolithes se sont avérés présenter des résistances en compression diamétrale σ de l'ordre de 11,5 et 8,5 MPa respectivement pour MgFe-CO_3 et CaFe-Cl , donc supérieures à celles mesurées précédemment sur MgAl-CO_3 , confirmant que la composition chimique de l'HDL (et les modifications physico-chimiques qui en découlent) permet de moduler les propriétés mécaniques finales des monolithes obtenus. Notons qu'il s'agit là par exemple des mêmes ordres de grandeurs que ceux mesurés sur des monolithes d'apatites biomimétiques envisagés pour des applications osseuses en sites non porteurs (ex. : membres supérieurs).

Comme mentionné précédemment, l'intérêt des HDL provient essentiellement de leur capacité à intercaler des ions ou molécules d'intérêt (*figure 3a*). Ainsi, il est important de s'assurer que les espaces interfoliaires demeurent accessibles après consolidation. Pour ce faire, des mesures d'adsorption d'eau ont été réalisées afin de sonder les sites effectivement accessibles en conditions d'immersion en solution aqueuse [6]. Les isothermes d'adsorption d'eau se sont avérées similaires pour une composition chimique donnée, quelle que

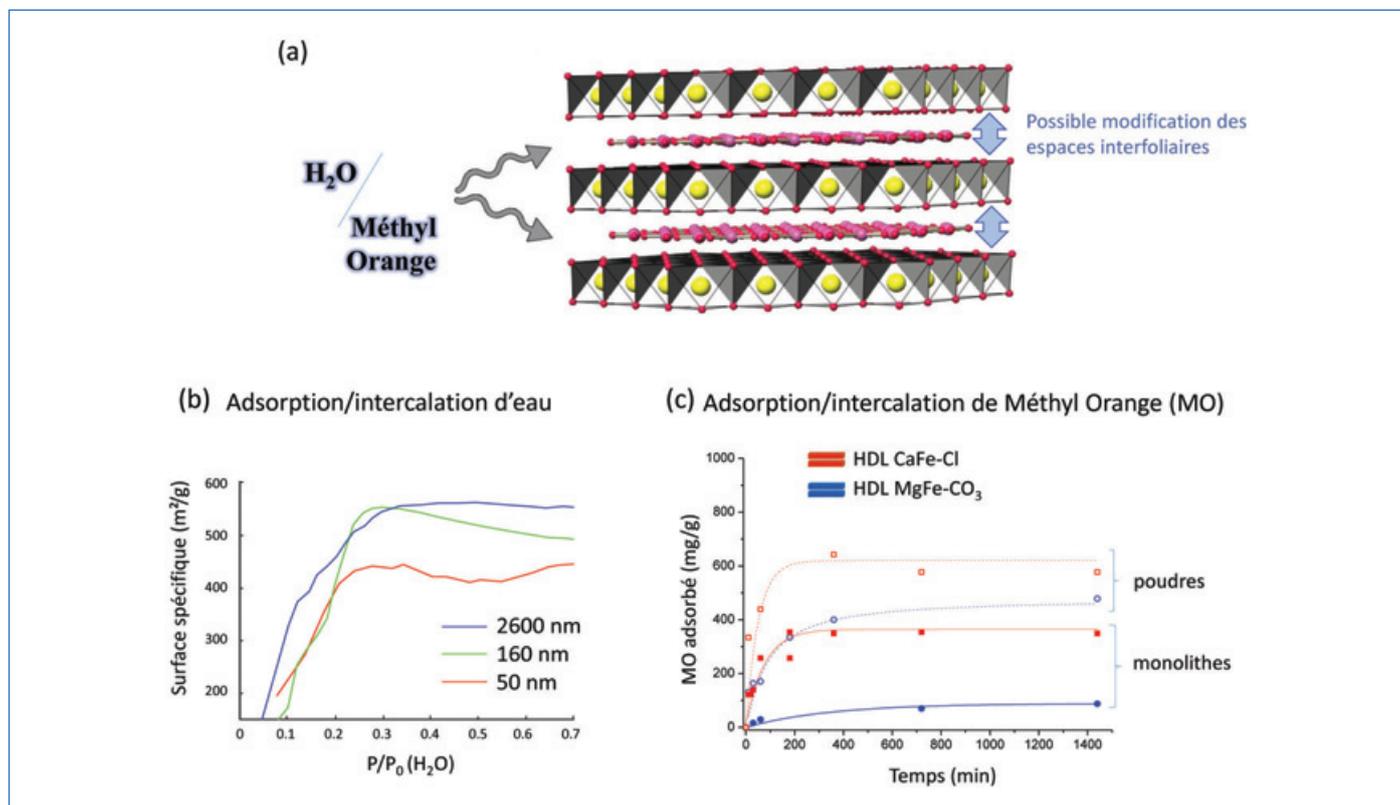


Figure 3 - Intercalation d'espèces chimiques dans les espaces interfoliaires des HDL : (a) représentation schématique ; (b) évolution de la surface spécifique accessible à la vapeur d'eau en fonction de la pression relative ; (c) exemple d'intercalation de méthyl orange (MO) comme molécule modèle.

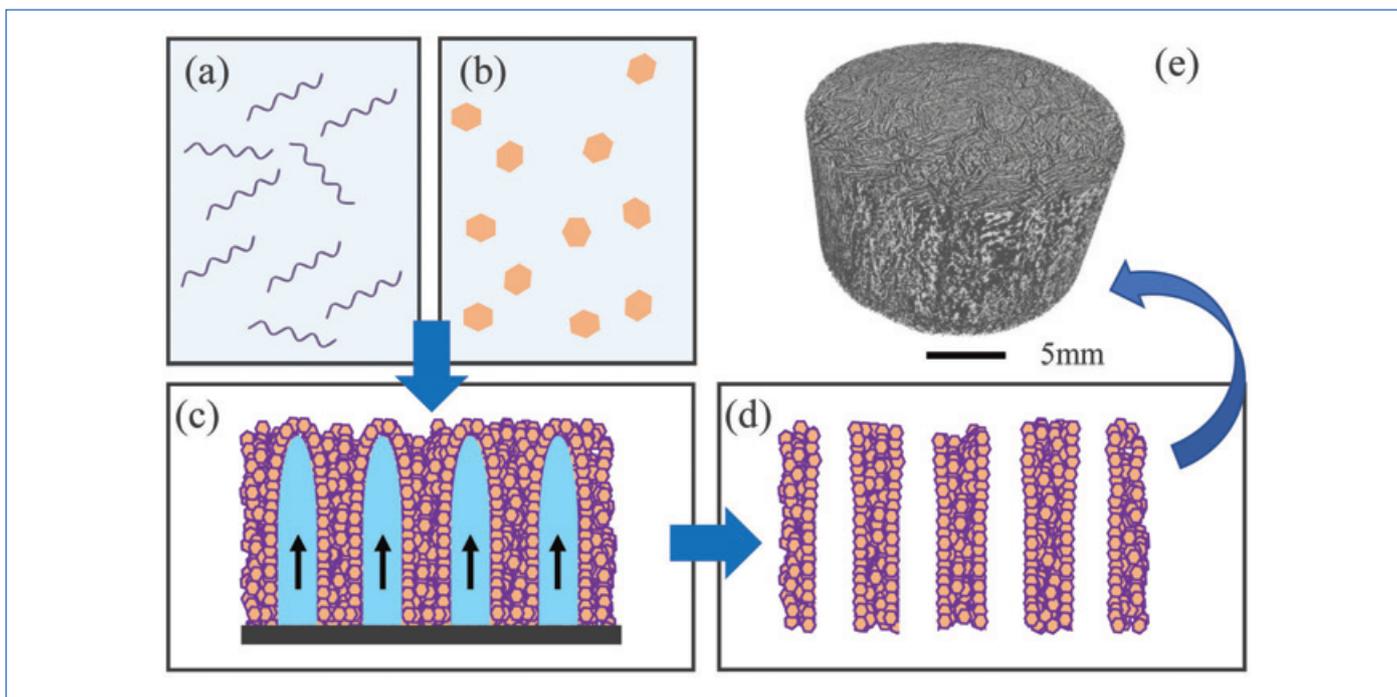


Figure 4 - Schéma de principe du procédé de « freeze-casting » : (a) et (b) les polymères et (nano)particules d'intérêt sont mis en solution/suspension dans le solvant ; (c) la congélation orientée permet la formation de cristaux de solvant autour desquels des murs composites se forment ; (d) la sublimation des cristaux de solvant permet de générer une porosité grâce à leur empreinte. La figure (e) est une reconstruction d'image tridimensionnelle issue de la microtomographie X. Les zones claires représentent la porosité alors que les zones plus sombres correspondent aux murs composites.

soit la taille moyenne des particules testées. À faible pression relative de vapeur d'eau, la forme des isothermes peut être reliée à l'affinité de l'eau pour la surface des particules d'HDL. Une hystérésis a pu être observée dans tous les cas entre les étapes d'adsorption et de désorption, témoignant de l'affinité de l'eau pour les espaces inter-feuillets. Les monolithes d'HDL ont adsorbé de fortes quantités d'eau, proches de 15 % à saturation, soulignant la possibilité d'accéder aux sites d'intercalation, même après consolidation, et donc de maintenir la réactivité des HDL. Cela a par ailleurs été confirmé en déterminant l'évolution de la surface spécifique accessible aux molécules d'eau en fonction de l'humidité relative (figure 3b), suivant une méthodologie préalablement mise au point pour l'étude de composés intercalants/gonflants de type argiles [7]. L'une des applications possibles des monolithes d'HDL pourrait être en dépollution. Afin d'illustrer cela, des expérimentations d'adsorption/intercalation d'un polluant modèle, le colorant méthyl orange (MO), ont été réalisées à la fois sur les poudres initiales et sur les monolithes obtenus par « cold sintering » comme décrit précédemment (figure 3c). Les résultats indiquent qu'à la fois les poudres et les monolithes peuvent effectivement retenir le MO. Si des capacités moindres ont été obtenues pour les monolithes par rapport aux poudres, ce qui est attendu pour tout matériau consolidé dû à une diminution de la surface d'échange, ces expérimentations démontrent clairement la possibilité d'utiliser ces monolithes pour leurs capacités d'adsorption/intercalation encore significatives.

Composites organiques-inorganiques poreux...

En fonction des caractéristiques souhaitées pour les pièces 3D, il peut être pertinent de disposer de matériaux poreux permettant une mise en contact contrôlée avec un fluide. Dans ce cadre, l'utilisation d'une matrice polymère permet

une mise en forme relativement aisée tout en générant une macroporosité (quelques centaines de microns) interconnectée. De plus, des particules inorganiques de type HDL peuvent être associées afin de conférer des fonctionnalités additionnelles (bioactivité, délivrance de principes actifs) et d'optimiser les propriétés mécaniques de tels composites organiques-inorganiques. De nouveau, une approche à basse température est requise pour ne pas altérer d'une part le réseau polymérique et d'autre part les cristaux d'HDL. À cette fin, la technique de congélation-sublimation ou « freeze-casting » apparaît particulièrement adaptée, d'autant qu'il est possible – moyennant un appareillage adapté – de contrôler la direction et la vitesse du flux de congélation (ex. : cristallisation de la glace) afin d'obtenir des matrices à porosité directionnelle particulièrement adaptées à la percolation de fluides.

Cette technique de « freeze-casting » requiert dans un premier temps la mise en solution d'un polymère dans un solvant adéquat de manière concomitante à la mise en suspension des particules d'HDL, suivie de leur homogénéisation (figure 4a et b). Dans un second temps, la congélation orientée de la suspension permet de contrôler le front de solidification du solvant (l'eau le plus souvent) par une maîtrise du gradient de température (figure 4c). Au cours de cette étape, les chaînes polymériques et les particules inorganiques sont repoussées autour des cristaux de solvant (ex. : glace). S'ensuit une étape de sublimation de ces cristaux qui agissent comme une empreinte induisant la génération d'une porosité colonnaire interconnectée (figure 4d).

La preuve de concept avec les HDL s'est inspirée de travaux précédents ayant mené à la fabrication de composites organiques-inorganiques impliquant des charges minérales en phosphate de calcium ou en verre bioactif [8]. Elle a été réalisée avec des particules d'HDL de composition $MgFe-CO_3$ et utilisant l'alginate de sodium comme polymère modèle. Les matrices obtenues après mise en forme par « freeze-casting »

présentent effectivement une structure macroporeuse, comme attesté par des analyses par MEB et par microtomographie X (figure 4e). Les micrographies MEB ont par ailleurs permis de mettre en évidence la présence de particules d'HDL enchâssées dans les murs constituant la porosité, et dont certaines sont exposées en surface, les rendant ainsi disponibles pour interagir avec un fluide percolant à travers la porosité. L'analyse structurale par DRX a par ailleurs montré que cette approche à basse température n'altérerait pas les caractéristiques des particules d'HDL initialement introduites. Ces résultats permettent donc d'envisager des applications variées, notamment dans le domaine biomédical, par exemple pour la régénération osseuse.

Une large variété de nouvelles applications

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des composés thermiquement métastables, requérant donc des approches de mise en forme à basse température. La méthodologie de consolidation à froid (« cold sintering ») préalablement mise au point sur des apatites biomimétiques a permis d'obtenir, pour la première fois, des monolithes d'HDL cohésifs et texturés, et ce pour différentes compositions et structures d'HDL. De telles pièces tridimensionnelles continuent à présenter une forte réactivité au niveau des espaces interfoliaires et peuvent ainsi mettre en œuvre des propriétés d'intercalation pertinentes.

L'obtention à basse température de matrices 3D poreuses minérales-organiques associant un polymère et des particules d'HDL enchâssées dans les murs de la porosité a également été explorée, par congélation-sublimation (« freeze-casting »). Il est ainsi possible d'obtenir des composites architecturés macroporeux et à porosité directionnelle permettant d'envisager la percolation de fluides, et ainsi une mise en contact avec les particules d'HDL exposées en surface des murs polymériques.

De telles approches « basse température » sont particulièrement adaptées à des composés réactifs et métastables comme les HDL et permettent d'envisager une large variété de nouvelles applications, de la catalyse à la dépollution, en passant par les substituts osseux et autres électrolytes solides.

Ce travail a été réalisé via une collaboration franco-coréenne en partie financée dans le cadre de projets Hubert Curien STAR, gérés par Campus France et par l'International Cooperation Program de la National Research Foundation of Korea (NRF-2017K1A3A1A21013758).

[1] L.P.F. Benício *et al.*, Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **2015**, *39*, p. 1-13; S. Tang *et al.*, Recent advances in the application of layered double hydroxides in analytical chemistry: a review, *Anal. Chim. Acta*, **2020**, *1103*, p. 32-48; G.H. Gwak, M.K. Kim, J.M. Oh, Composites of quasi-colloidal layered double hydroxide nanoparticles and agarose hydrogels for chromate removal, *Nanomaterials*, **2016**, *6*, p. 1-12.

[2] S. Han *et al.*, Hierarchically porous cobalt aluminum layered double hydroxide flowers with enhanced capacitance performances, *J. Mater. Sci.*, **2017**, *52*, p. 6081-92; N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Fukui, K. Nakanishi, M. Takahashi, Fabrication of hierarchically porous monolithic layered double hydroxide composites with tunable microcages for effective oxyanion adsorption, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, p. 57187-192; Y. Tokudome, N. Tarutani, K. Nakanishi, M. Takahashi, Layered double hydroxide (LDH)-based monolith with interconnected hierarchical channels: enhanced sorption affinity for anionic species, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, p. 7702-08.

[3] C. Drouet *et al.*, Bioceramics: spark plasma sintering (SPS) of calcium phosphates, *Adv. Sci. Technol.*, **2006**, *49*, p. 45-50; C. Drouet *et al.*, Nanocrystalline apatites: from powders to biomaterials, *Powd. Technol.*, **2009**, *190*, p. 118-122; D. Grossin *et al.*, Biomimetic apatite sintered at very low temperature by spark plasma sintering: physico-chemistry and microstructure aspects, *Acta Biomater.*, **2010**, *6*, p. 577-585.

[4] M. Luginina *et al.*, First successful stabilization of consolidated amorphous calcium phosphate (ACP) by cold sintering: toward highly-resorbable reactive bioceramics, *J. Mat. Chem. B*, **2020**, *8*, p. 629-635.

[5] J. Guo *et al.*, Cold sintering: progress, challenges, and future opportunities, *Ann. Rev. Mater. Res.*, **2019**, *49*, p. 275-295; S. Grasso *et al.*, A review of cold sintering processes, *Adv. Appl. Ceram.* **2020**, *119*, p. 115-143; S.H. Bang, T. Herisson De Beauvoir, C.A. Randall, Densification of thermodynamically unstable tin monoxide using cold sintering process, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2019**, *39*, p. 1230-36.

[6] H.J. Kim *et al.*, Cold sintering yields first layered double hydroxides (LDH) monolithic materials, *Mat. Sci. Eng. B*, **2022**, *280*, art. 115704.

[7] F. Salles *et al.*, Hydration sequence of swelling clays: evolutions of specific surface area and hydration energy, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2009**, *333*, p. 510-522.

[8] M. Schardosim *et al.*, Freeze-casting for PLGA/carbonated apatite composite scaffolds: structure and properties, *Mat. Sci. Eng. C*, **2017**, *77*, p. 731-738; P. Lagarrigue *et al.*, Poly(d,l-lactide)-grafted bioactive glass nanoparticles: from nanobricks to freeze-cast scaffolds for bone substitution, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2022**, *5*, p. 5278-91.

Christophe DROUET*¹, directeur de recherche CNRS, **Jérémy SOULIÉ***¹, maître de conférences, **Precillia LAGARRIGUE**¹, chercheuse postdoctorale, **Fabrice SALLES**², chargé de recherche CNRS, **Philippe TRENS**³, professeur, et **Jae-Min OH**⁴, associate professor.

¹CIRIMAT, Université de Toulouse.

²Institut Charles Gerhardt (ICGM), Université de Montpellier.

³École nationale supérieure de chimie de Montpellier, ICGM-ENSCM, Université de Montpellier.

⁴Dongguk University, Séoul (Corée du Sud).

* christophe.drouet@cirimat.fr ; jeremy.soulie@toulouse-inp.fr



Toute l'actualité de la
Société Chimique de France

et bien plus...

societechimiquedefrance.fr

Des polymères synthétiques bio-inspirés par les protéines

Résumé Les protéines sont des polymères naturels qui présentent de nombreuses caractéristiques encore inégalées par leurs homologues synthétiques. En chimie, la voie la plus économique et la plus efficace pour obtenir des polypeptides est la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'un monomère d'acide aminé N-carboxyanhydride (NCA). Bio-inspirées par les protéines, des approches récentes utilisant cette ROP montrent qu'une simple copolymérisation de NCA permet de mimer l'activité et la topologie des protéines, que les polypeptides de synthèse obtenus reproduisent la conformation et l'adaptation des protéines et que la ROP peut être mise en œuvre dans l'eau à l'instar de la traduction des protéines.

Mots-clés Chimie bio-inspirée, acides aminés, polypeptides, polymères biomimétiques.

Abstract Synthetic polymers bio-inspired by proteins

Proteins are natural building blocks that have many features still unrivaled by their synthetic counterparts. Interestingly, the most economical and efficient route to polypeptides is a chemical methodology: the ring-opening polymerization (ROP) of amino acid N-carboxyanhydride (NCA) monomer. Recent progress shows that a simple copolymerization of NCA gives access to macromolecules with protein-like activity and topology that reproduce protein conformation and adaptation, and that ROP can be carried out in water in the same way as protein translation.

Keywords Bioinspired chemistry, amino acids, polypeptides, protein-like polymers.

Dans la nature, les protéines fournissent un support physiologique aux cellules, aux tissus et aux organes, mais elles participent aussi à une myriade de processus métaboliques, notamment via la catalyse de réactions biochimiques, la régulation de signaux cellulaires et le transport de molécules. Dans ce contexte, utiliser des protéines pour la conception de nouveaux médicaments ou bien pour fabriquer de nouveaux matériaux devient extrêmement prometteur dans de nombreuses applications [1]. En particulier, et pour promouvoir la durabilité, ce sont des polymères de choix, à la fois dégradables et métabolisables.

Produire des protéines reste encore un défi

Les méthodologies qui utilisent le génie génétique ou la biologie synthétique sont souvent très coûteuses et nécessitent un développement important de plateformes biotechnologiques

spécifiques, ce qui limite encore l'échelle et la portée de ces voies de préparation [2]. La conception de « protéines synthétiques » via la chimie (synthèse *de novo*) est une approche alternative qui vise à reproduire, sans la biologie, la structure peptidique macromoléculaire de ces protéines. Il existe dans ce contexte deux voies majeures de préparation :

- La reproduction complète de la séquence primaire qui repose sur des méthodologies de synthèse multi-étapes dites de couplage itératif – par exemple, la synthèse supportée de Merrifield qui eut le prix Nobel en 1984 (SPPS, *figure 1*) [3]. Ces méthodes permettent la préparation d'oligomères à séquences contrôlées [4], mais l'utilisation d'un long processus combinant plusieurs étapes implique également que la taille des macromolécules est souvent limitée, que la production rentable à l'échelle du gramme est souvent un défi, et que la préparation de nouvelles structures synthétiques nécessite un schéma de synthèse spécifique qui doit être optimisé [5].

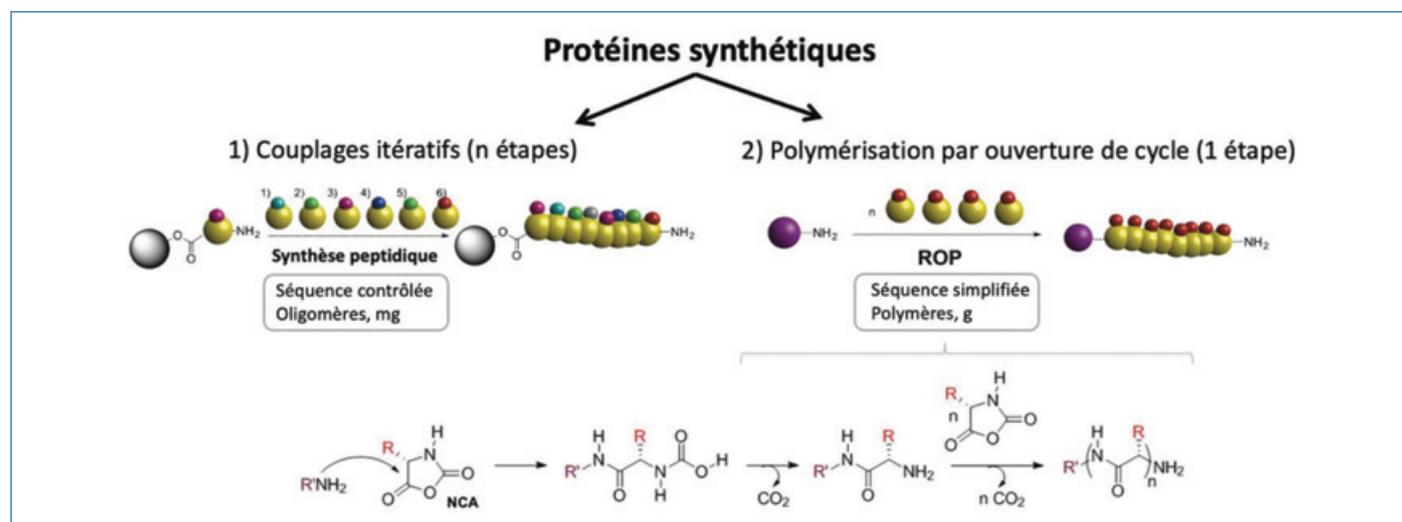


Figure 1 - La préparation de protéines synthétiques peut se faire via la synthèse peptidique (couplages itératifs) ou via la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) des N-carboxyanhydrides (NCA). Sur le schéma, les boules en jaune représentent les acides aminés, les plus petites boules d'une autre couleur leurs chaînes latérales.

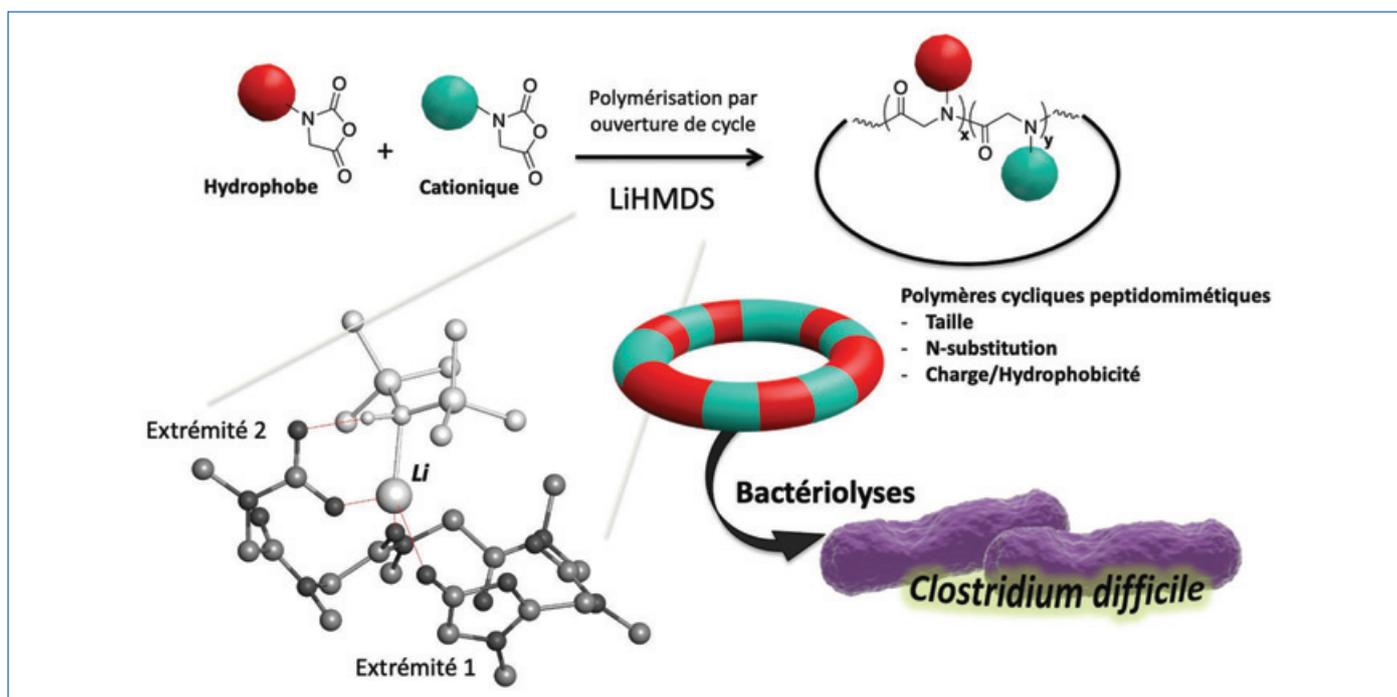


Figure 2 - Les copolymères peptidiques peuvent être des analogues simplifiés des peptides antimicrobiens. Leur synthèse très simple à mettre en œuvre permet de combiner plusieurs fonctions, tout en mettant en œuvre une ingénierie macromoléculaire permettant de mimer la topologie cyclique des modèles naturels.

Ces trois limitations sont des inconvénients significatifs qui freinent souvent l'utilisation de la synthèse peptidique à large échelle, par exemple pour concevoir des matériaux.

- Un procédé plus efficace pour préparer des structures peptidiques macromoléculaires via un procédé de polymérisation en une étape : la polymérisation par ouverture de cycle (ROP, figure 1) de monomères N-carboxyanhydrides (NCA) dérivés d'acides aminés [6]. Les polymères peptidiques ou polypeptides issus de cette polymérisation sont des macromolécules plus simples que les protéines naturelles : ce sont des homopolymères ou des copolymères avec des séquences primaires statistiques, etc. Comparés à d'autres polymères, les polypeptides combinent les caractéristiques avantageuses des macromolécules synthétiques (solubilité, traitement, élasticité, etc.) avec celles des protéines naturelles (structure secondaire, fonctionnalité, biocompatibilité, etc.) [7]. Un enjeu de recherche important pour cette famille de polymères consiste à mieux reproduire les propriétés structurales et fonctionnelles de leurs modèles naturels : les protéines (par exemple, pour leur conférer des activités thérapeutiques ou catalytiques spécifiques).

La copolymérisation pour mimer l'activité et la topologie des peptides naturels

Pour de nombreux systèmes vivants, la réponse à une infection implique la sécrétion de peptides antimicrobiens (AMP). Ces macromolécules à séquence contrôlée ont des structures chimiques très diverses et possèdent des caractéristiques structurales clés qui leur confèrent leurs propriétés biologiques : la nature des acides aminés qui constituent le squelette peptidique, l'hydrophobie globale, la charge globale de la macromolécule, sa topologie, sa structuration, etc. [8]. En particulier, les peptides antimicrobiens sont souvent cycliques (c-AMP) : comparés à leurs analogues linéaires, ils présentent une toxicité plus faible et ciblent plus sélectivement certaines bactéries.

C'est dans ce contexte que nous avons mis au point une méthode de copolymérisation en une étape permettant de mimer la séquence et la topologie de ces c-AMP. Nous avons d'abord développé la synthèse de différents monomères dérivés de la glycine qui sont N-substitués avec des groupes hydrophobes (figure 2, en rouge) et cationiques (figure 2, en bleu). Dans une deuxième étape, nous avons mis en œuvre leur polymérisation par ROP : nos travaux nous ont permis de révéler une voie d'accès nouvelle à des macromolécules cycliques grâce à l'utilisation d'un amorceur particulier, le di-amidure de lithium (LiHMDS). Durant la polymérisation, ce dernier favorise un mécanisme dans lequel l'amorceur et les extrémités du polymère sont stabilisés par un même complexe grâce à l'atome de Li (figure 2). Cette méthodologie nous a permis de moduler la taille et la composition du polymère en ajustant la stœchiométrie des monomères NCA et celle du LiHMDS [9].

Dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut Pasteur, nous avons finalement évalué le potentiel antibactérien de nos copolymères sur *C. difficile*, un agent pathogène à l'origine de maladies nosocomiales très graves, surtout chez les personnes âgées. Une étude approfondie des relations structure/activité a été réalisée en modulant certains paramètres macromoléculaires : contenu hydrophobe, nature du monomère (chaînes latérales hydrophobes et cationiques), degré de polymérisation, etc. Cette étude nous a permis de définir des pharmacophores macromoléculaires permettant de tuer sélectivement cette bactérie [9]. Un brevet a été déposé et nous développons en ce moment cette approche avec un partenaire industriel dans la perspective de valoriser les résultats de nos travaux [10].

Avec cette approche de copolymérisation, l'intérêt est le fait qu'une simple copolymérisation nous permet de mimer l'activité biologique normalement associée à la topologie et à la séquence primaire complexes de protéines/peptides naturels, ici les c-AMP. Cette simplification dans la conception ouvre de nombreuses perspectives comme le fait de produire

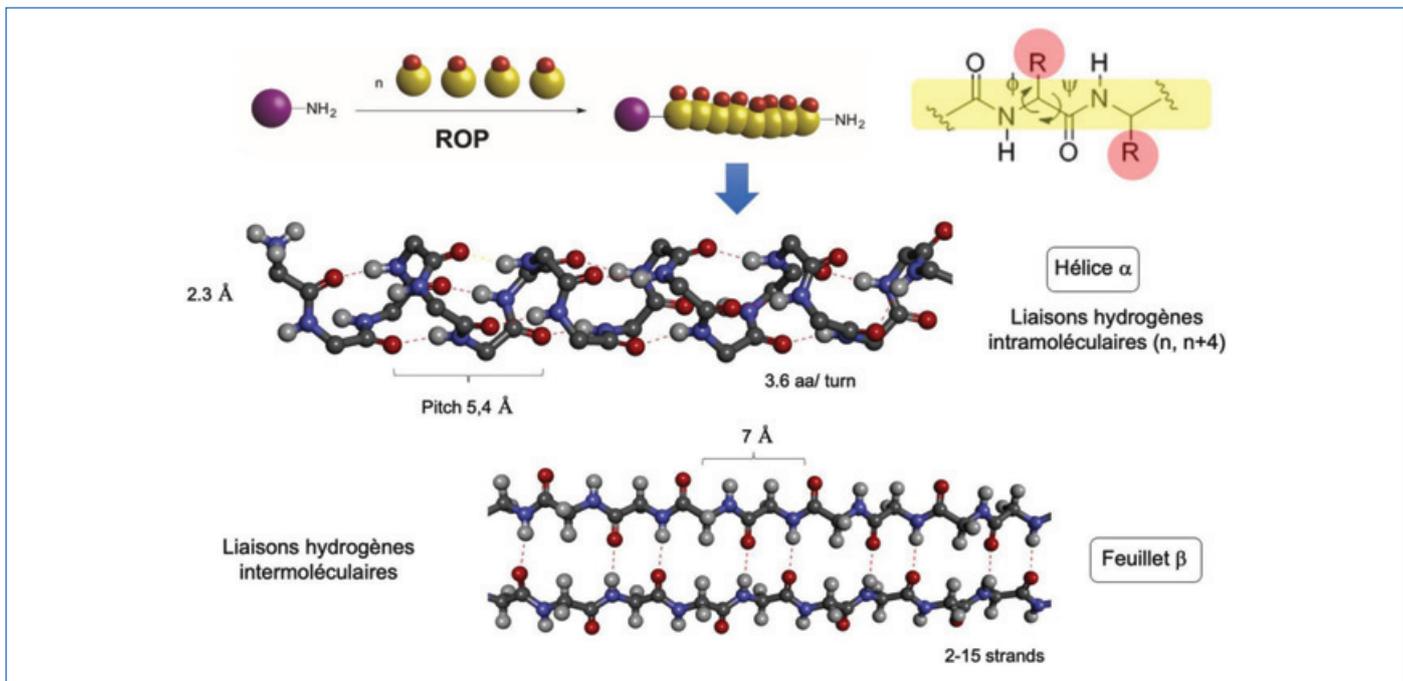


Figure 3 - Les polypeptides sont des analogues simplifiés des protéines qui reproduisent leurs structurations naturelles. Ici, deux exemples représentatifs de structuration : l'hélice α , conformation stabilisée par des liaisons hydrogènes intramoléculaires, et le feuillet β , une conformation stabilisée par des liaisons hydrogènes intermoléculaires.

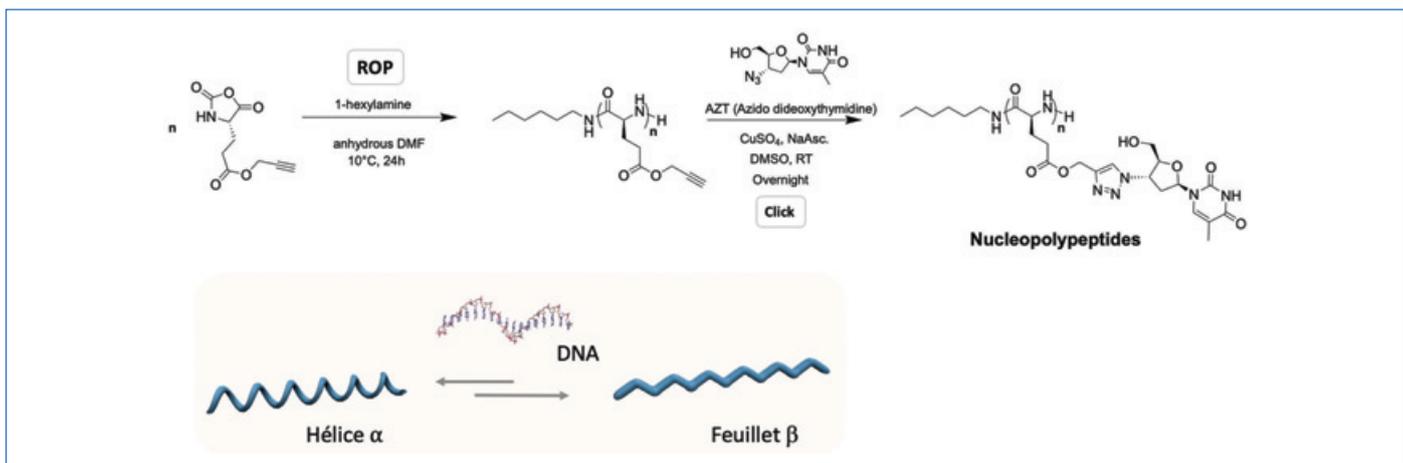


Figure 4 - Les nucléopolypeptides sont des analogues simplifiés des nucléoprotéines (ex. leucine zipper). Ce sont des polymères préparés en deux étapes simples : polymérisation (ROP) et cycloaddition de Huisgen (click). En présence de certaines séquences d'ADN, ces polymères peuvent adapter leurs structures pour mieux interagir avec des adénosines, une interaction qui a été étudiée en solution et à la surface de nanomatériaux.

beaucoup plus facilement des structures peptidiques d'intérêt pour l'infectiologie (traitement oral, etc.).

Les polymères peptidiques pour mimer la conformation et l'adaptation des protéines

Les polymères peptidiques sont plus simples que les protéines : un ou plusieurs acides aminés sont répétés plusieurs fois dans une séquence primaire qui n'est pas contrôlée. Malgré cela, les polymères peptidiques conservent la propriété de former des structures secondaires, des blocs rigides stabilisés localement par des liaisons hydrogènes aboutissant à une conformation privilégiée [7]. Historiquement, les polymères peptidiques ont ainsi servi de modèles pour éluder la structure des protéines : les structurations secondaires en hélice α et en feuillet β qui ont été découvertes par Pauling et Corey à l'Institut de technologie de Californie en 1951, deux ans avant la résolution de la structure de l'ADN par Watson et Crick (figure 3) [11].

Grâce à leurs structurations, les polymères peptidiques sont des candidats idéaux pour imiter les systèmes protéiques adaptatifs qui subissent des changements conformationnels en réponse à divers stimuli externes (température, pH, etc.). Nous avons démontré que des stimuli biologiquement pertinents tels que le pH, les changements redox ou encore la complexation à des métaux permettent de déclencher une transition conformationnelle réversible de ces polymères, comme on peut l'observer dans la nature avec les métalloprotéines [12].

Nous avons aussi développé une nouvelle classe de polypeptides intelligents, appelés nucléopolypeptides, qui sont des analogues des nucléoprotéines, des protéines qui interagissent spécifiquement avec les acides nucléiques dans le noyau cellulaire des systèmes vivants [13]. Nos polymères ont des chaînes latérales fonctionnalisées avec des nucléobases de façon à promouvoir un appariement spécifique avec les chaînes latérales de l'ADN (figure 4). En présence de certaines séquences d'ADN, l'adaptation conformationnelle de nos

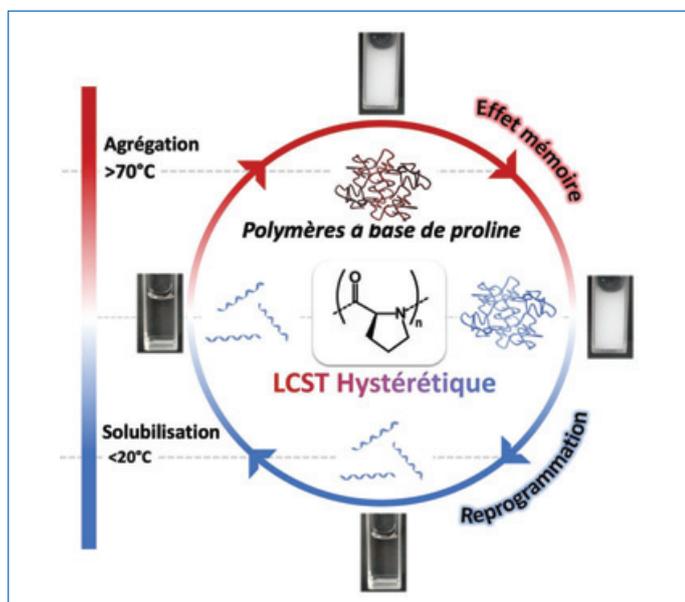


Figure 5 - Les polymères synthétiques constitués d'unités monomères de L-proline présentent une agrégation dans l'eau induite par la température avec une hystérèse sans précédent. Ce comportement semblable à celui de certaines protéines est robuste et est régi par la chiralité des unités de proline. Il ouvre la voie à de nouveaux procédés/matériaux qui seront pilotés par de simples changements de température ou de force ionique.

polymères permet d'optimiser leur interaction avec les nucléobases, une propriété peu commune en dehors des systèmes protéiques.

La polymérisation des NCA dans l'eau : une traduction simplifiée pour préparer des polypeptides

Former efficacement des liaisons peptidiques en milieu aqueux reste encore un défi pour la chimie de synthèse, alors que la traduction des protéines est un processus biologique aqueux très performant [14]. La réactivité particulière des NCA dérivés d'acides aminés dans cette même phase aqueuse, si l'on sait contrôler leur hydrolyse, permet de simplifier la traduction des protéines par une simple réaction de polymérisation dans l'eau. En suivant ce principe, nous avons par exemple développé la ROP des NCA en adaptant les procédés dits PISA (polymérisation induite par auto-assemblage) à l'obtention de polypeptides amphiphiles [15]. Ce procédé, appelé ROPISA, permet la formation de copolymères à blocs en phase aqueuse possédant une partie hydrophile et une autre hydrophobe qui forment des nanostructures qui ont la particularité d'être non sphériques (anisotropes). Cela signifie que leurs propriétés, par exemple optiques, changent selon leur orientation collective, ce qui est rarement observé avec des nanoparticules de polymère. Un brevet a été déposé et nous avons établi que la structuration secondaire des polymères peptidiques est à l'origine de l'efficacité du procédé, ainsi que de la forme spécifique des nano-objets [16]. Très récemment, en étudiant la polymérisation dans l'eau d'un monomère spécifique, la proline NCA – dans ce cas sans auto-assemblage –, nous avons aussi découvert que la conformation des polypeptides donnait lieu à une sensibilité thermique originale grâce à la phase aqueuse. Les macromolécules que nous avons synthétisées gardent la mémoire de leur agrégation (figure 5), une propriété pour l'instant observée en biologie avec des systèmes protéiques plus complexes (protéines dérivées de l'élastine par exemple),

mais qu'il était difficile de reproduire avec des polymères de synthèse, obtenus par exemple par chimie radicalaire (PNIPAM). L'utilisation de ce phénomène d'hystérèse pourrait permettre de concevoir de nouveaux procédés/matériaux pouvant tirer profit de cet effet mémoire [17].

Ces quelques exemples représentatifs montrent comment les polymères synthétiques à base d'acides aminés représentent une classe unique de macromolécules biomimétiques car : ils présentent le même squelette macromoléculaire que les protéines ; ils peuvent être obtenus à grande échelle (g, kg) et en une seule étape en utilisant la méthodologie de polymérisation par ouverture de cycle ; la combinaison aléatoire des acides aminés permet de reproduire certaines propriétés des protéines que l'on attribue à leurs séquences contrôlées ; la polymérisation est un moyen simple d'accéder à des topologies complexes (non linéaires : cycliques, branchées, etc.) ; et ils peuvent se replier en différentes structures secondaires comme le font les protéines, ce qui leur donne des propriétés physico-chimiques originales.

- [1] H. Zhang *et al.*, Fabrication and mechanical properties of engineered protein-based adhesives and fibers, *Adv. Mater.*, **2020**, 32(6), 1906360 ; A.J.D. Silvestre *et al.*, Protein-based materials: from sources to innovative sustainable materials for biomedical applications, *J. Mater. Chem. B*, **2014**, 2, 3715.
- [2] J.K. Montclare *et al.*, Protein-engineered functional materials, *Adv. Health. Mater.*, **2019**, 8(11), 1801374.
- [3] R.B. Merrifield, Solid phase peptide synthesis. I. The synthesis of a tetrapeptide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, p. 2149-54.
- [4] J.F. Lutz *et al.*, Synthesis of non-natural sequence-encoded polymers using phosphoramidite chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, p. 5629-85.
- [5] C.H. Wong, S.C. Zimmerman, Orthogonality in organic, polymer, and supramolecular chemistry: from Merrifield to click chemistry, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, p. 1679-95.
- [6] G. Qiao *et al.*, Ring opening polymerization of α -amino acids: advances in synthesis, architecture and applications of polypeptides and their hybrids, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49, p. 4737-4834.
- [7] C. Bonduelle, Secondary structures of synthetic polypeptide polymers, *Polym. Chem.*, **2018**, 9, p. 1517-29.
- [8] C. Bonduelle *et al.*, Synthetic polypeptide polymers as simplified analogues of antimicrobial peptides, *Biomacromolecules*, **2021**, 22(1), p. 57-75.
- [9] C. Bonduelle *et al.*, Cyclic poly(α -peptoids) by lithium bis(trimethylsilyl)amide (LiHMDS)-mediated ring-expansion polymerization: simple access to bioactive backbones, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, p. 3697-3702 ; www.inc.cnrs.fr/en/node/2990
- [10] Antimicrobial cationic peptoid and *N*-substituted peptidic copolymers, preparation and uses thereof., W02022175319A1.
- [11] D. Eisenberg, The discovery of the α -helix and β -sheet, the principal structural features of proteins, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, 100, p. 11207-210.
- [12] C. Bonduelle *et al.*, Cd^{2+} coordination: an efficient structuring switch for polypeptide polymers, *Polym. Chem.*, **2018**, 9(30), 4077.
- [13] C. Bonduelle *et al.*: Nucleopolypeptides with DNA-triggered α helix-to- β sheet transition, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, p. 7501-04 ; Ionic polypeptide polymers with unusual β -sheet stability, *Biomacromolecules*, **2018**, 19, p. 4068-74 ; Amphiphilic nucleobase-containing polypeptide copolymers-synthesis and self-assembly, *Polymers*, **2020**, 12, 1357.
- [14] J.W. Bode *et al.*, Rethinking amide bond synthesis, *Nature*, **2011**, 480, p. 471-479.
- [15] C. Bonduelle *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 622 ; www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/une-synthese-et-un-auto-assemblage-verts-pour-les-polypeptides
- [16] Method for preparing controlled peptide-based polymers and copolymers in an aqueous solution, W02021043865A1 ; C. Bonduelle *et al.*, Aqueous ROPISA of α -amino acid *N*-carboxyanhydrides: polypeptide block secondary structure controls nanoparticle shape anisotropy, *Polym. Chem.*, **2021**, 12, p. 6242-51.
- [17] C. Bonduelle *et al.*, Memory effect in thermoresponsive proline-based polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, e202209530 ; Synthetic polymers and copolymers with hysteresis properties EP22306210.0 ; www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/un-effet-memoire-exceptionnel-dans-des-gels-polymeres-thermosensibles-base-de-proline

Colin BONDUELLE,
Chercheur au CNRS, Laboratoire de chimie des polymères organiques (LCPO), Université de Bordeaux/CNRS/Bordeaux INP.

* colin.bonduelle@enscbp.fr

Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

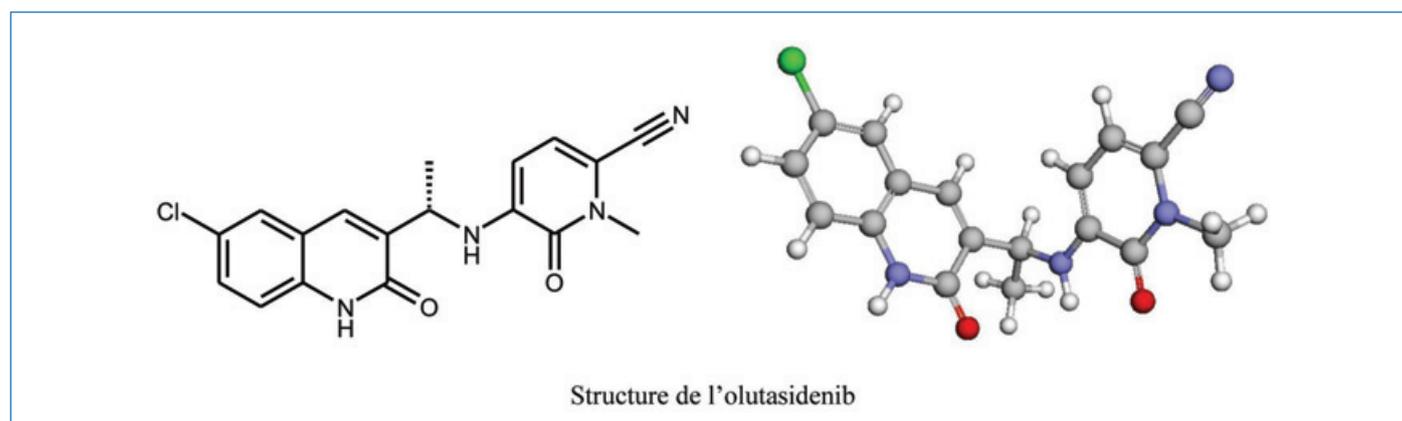
Bilan des approbations FDA en décembre 2022

Au cours de cette période, quatre nouvelles molécules de synthèse et trois nouvelles molécules d'origine biologique ont été approuvées. Une des nouvelles molécules de synthèse, le lenacapavir, a reçu deux approbations : une pour l'administration par voie orale, l'autre pour la voie injectable.

Molécules de synthèse

Principe actif	Compagnie	Indication
Olutasidenib	Rigel Pharms Inc.	Leucémie aiguë myéloïde
Adagrasib	Mirati Theraps	Cancer du poumon non à petites cellules
Lenacapavir	Gilead Sciences	Sida à souches multirésistantes
Xenon Xe 129 hyperpolarized	Polarean Inc.	Imagerie du poumon

L'**olutasidenib** est réservé au traitement des adultes atteints de leucémie myéloïde aiguë récidivante ou réfractaire portant une mutation de l'isocitrate déshydrogénase-1 (IDH1) détectée par un test approuvé par la FDA.



Nomenclature : 5-[[[(1S)-1-(6-chloro-2-oxo-1,2-dihydroquinolin-3-yl)ethyl]amino]-1-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyridine-2-carbonitrile ; CAS : 1887014-12-1.

*La représentation 3D provient du site Drugbank⁽¹⁾ (https://go.drugbank.com/structures/small_molecule_drugs/DB16267).

L'**adagrasib** est indiqué pour le traitement des adultes atteints d'un cancer du poumon non à petites cellules (NSCLC) localement avancé ou métastatique portant la mutation KRAS G12C détectée par un test approuvé par la FDA.

Le **lenacapavir** est une molécule de synthèse complexe (masse moléculaire : 968) qui est la première d'une nouvelle classe de médicaments inhibiteurs de la capsidase à être approuvée par la FDA pour le traitement du sida. Elle agit en bloquant la coque protéique (la capsidase) du virus VIH-1, interférant ainsi avec plusieurs étapes essentielles du cycle de vie viral.

Molécules d'origine biologique

Principe actif	Type de molécule	Compagnie	Indication
Mosunetuzumab-axgb	Anticorps monoclonal bispécifique	Genentech Inc.	Lymphome folliculaire récidivant ou réfractaire
Anacaulase-bcdb	Extrait de plantes	Mediwound Ltd	Escarres
Ublituximab-xiyy	Anticorps monoclonal	Tg Therapeutics Inc.	Sclérose en plaques récurrente

Le **mosunetuzumab** est un anticorps bispécifique de la cible tumorale (CD20) et du CD3 des lymphocytes T chargés d'éliminer des cellules anormales ; il induit donc le rapprochement de l'effecteur de sa cible.

⁽¹⁾Drugbank est une banque de données sur les principes actifs accessible sur Internet : D.S. Wishart *et al.*, DrugBank 5.0: a major update to the DrugBank database for 2018, *Nucleic Acids Res.*, 2018, 46, p. D1074-D1082, <https://doi.org/10.1093/nar/gkx1037>

Actualités des substances actives phytopharmaceutiques

Janvier 2023

Nouvelles autorisations

Une seule AMM est enregistrée, pour un insecticide à base de **cyantraniliprole** en suspension concentrée huileuse pour cultures légumières. Développé par DuPont, cet insecticide, de la famille des diamides, est réputé très toxique pour les abeilles et très rémanent avec une demi-vie de 1 300 jours dans le sol. Il a une action dite ryanolide comme la ryanodine, alcaloïde naturel qui interagit avec des récepteurs spécifiques en bloquant un type de canal calcium, ce qui entraîne la paralysie et la mort.

Modifications d'autorisations majeures

Un herbicide à base de bentazone est renouvelé avec extension d'usage majeur, ainsi qu'un fongicide à base d'une souche de *Trichoderma atroviride* avec extension d'usage mineur.

Le phosmet

Cette substance active insecticide, de la famille des organophosphorés inhibiteurs de la cholinestérase, est retirée du marché (voir *L'Act. Chim.* de mai-juin 2022) ; elle était utilisée contre les ravageurs phytophages de la pomme de terre (doryphore) et des crucifères oléagineuses, ainsi que contre divers ravageurs en cultures fruitières. Sa suppression laisse la filière colza sans alternative. Le 13 décembre dernier, les pouvoirs publics ont mis en place un plan d'action destiné à assurer la pérennité de la culture de colza par : une meilleure connaissance de la biologie des ravageurs en cause, la recherche de produits de biocontrôle, une optimisation des méthodes de culture du colza, l'éloignement des coléoptères d'automne à l'échelle du paysage, la formation des agriculteurs à ce plan d'action.

Le phosmet avait été introduit en 1961 par Stauffer (devenu Zeneca) ; il était commercialisé par Gowan Co.

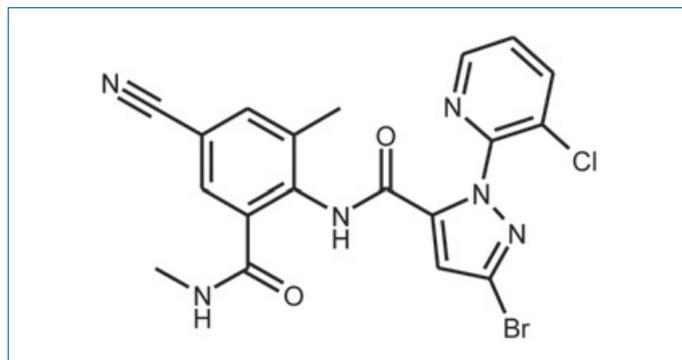
Le chlordécone

Classé cancérigène possible depuis 1979 par l'OMS, il a continué d'être autorisé par la France aux Antilles jusqu'en 1993. Comme sa formule le fait prévoir et comme de nombreuses études le confirment, cet organochloré est un produit stable et très rémanent qui persiste longtemps dans les sols et les tissus animaux. Sans qu'un lien ait pu être formellement et définitivement établi, l'exposition prolongée au chlordécone est soupçonnée d'être la cause de nombreux cas de cancers de la prostate aux Antilles. La maladie est reconnue comme maladie professionnelle depuis le 22 décembre 2021.

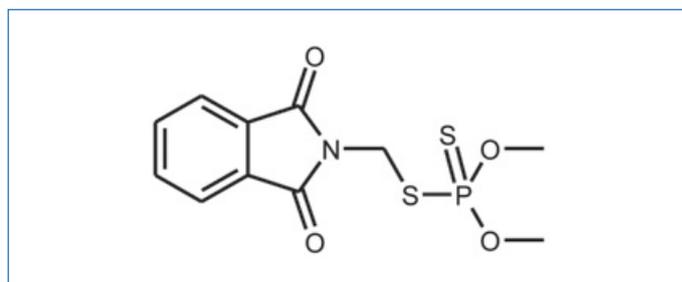
Le 2 janvier 2023, une ordonnance de non-lieu a été prononcée dans l'action en justice intentée contre l'État par des particuliers et plusieurs organisations sanitaires et environnementales.

De très nombreuses études ont été et continuent d'être conduites sur les résidus de chlordécone (voir [1]).

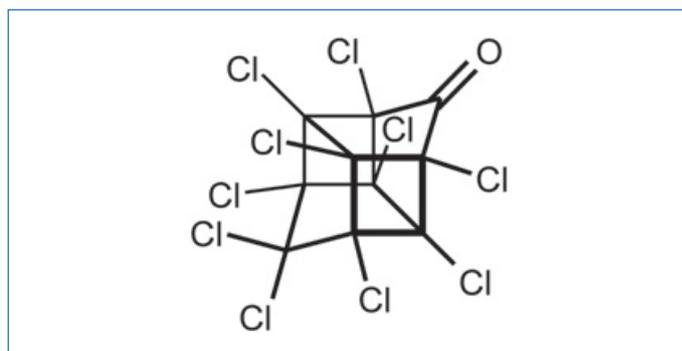
Nous donnons les formules du cyantraniliprole, du phosmet et du chlordécone :



Le cyantraniliprole, ou 4-bromo-1-(3-chloropyridin-2-yl)-N-[4-cyano-2-méthyl-6-(méthyl-carbamoyl)phényl]-1H-pyrazole-5-carboxamide (CAS n° 736994-63-1).



Le phosmet, ou dithiophosphate de O,O-diméthyle et de S-phthalimidométhyle (CAS n° 732-11-6).



Le chlordécone (CAS n° 143-50-0).

[1] J. Fournier, Le chlordécone, insecticide du charançon du bananier, *L'Act. Chim.*, **2008**, 316, p. 46 (<https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/le-chlordecone-insecticide-du-charancon-du-bananier-p46-n316/>).

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).

La vidéo pour s'engager dans la démarche scientifique

Vite et bien, une question d'équilibre !

Résumé En support aux enseignements, les vidéos à finalité pédagogique sont souvent utilisées pour illustrer des points clés. Mais elles peuvent aussi être utilisées avec les étudiants pour provoquer des questionnements, faire émerger des points d'étonnement. Ces derniers sont alors l'occasion pour les étudiants de formuler des hypothèses, de planifier et d'organiser de nouvelles expériences, de traiter les données obtenues puis de conclure sur la validité des hypothèses formulées. Une vidéo centrée sur la cinétique chimique sert ici de support à une séance expérimentale associant d'autres concepts autour de l'analyse et de la thermodynamique des équilibres en solution.

Mots-clés Vidéo, usage pédagogique, cinétique chimique, démarche scientifique.

Durant les dernières années, de nombreuses vidéos réalisées dans une intention d'usage pédagogique ont fleuri sur Internet. Beaucoup de créateurs de contenus se sont ainsi fortement investis dans l'élaboration de ce type de documents avec un succès d'audience très incertain et des contenus de niveau et de qualité variés. Les auteurs eux-mêmes sont aussi de nature très variée : des étudiants partageant leur expérience, des enseignants illustrant des points de cours, des vulgarisateurs scientifiques, des institutions... Ainsi, de très nombreuses ressources sont à disposition de chacun d'entre nous, prêtes à être utilisées pour faire progresser notre connaissance, et la connaissance des élèves et étudiants.

Dans chacune de ces vidéos, l'expert de la discipline trouvera toujours que des approximations ou des simplifications sont faites par l'auteur. Mais si le niveau de modélisation est en adéquation avec le niveau de connaissance visé pour son auditoire, l'auteur a respecté le cahier des charges dévolu à la ressource qu'il a produite. Par exemple, parler atomistique au collège ne nécessite pas l'introduction des orbitales atomiques, et il n'y aurait rien à redire d'une vidéo qui n'évoquerait pas ces orbitales quand le public visé est celui du collège. Dans un souci d'évaluation de la pertinence d'une ressource pour l'enseignement, le contenu de chaque ressource peut donc être questionné pour évaluer l'alignement entre les propos formulés et les intentions pédagogiques vis-à-vis du niveau de connaissance ciblé. Et au-delà de cette cible, avec un alignement qui est satisfaisant vis-à-vis de l'intention initiale, cette même ressource pourra aussi être utilisée pour atteindre un niveau de connaissance plus élevé, par exemple en cherchant à souligner les approximations formulées ou en ouvrant d'autres questionnements. Avec des étudiants, une telle approche basée sur l'analyse critique d'un contenu doit toutefois s'inscrire dans le développement d'une véritable démarche scientifique, permettant de structurer démarche et connaissances.

On se propose dans cet article de faire un retour d'expérience sur l'usage d'une vidéo dans le cadre d'une séance faite avec des étudiants en master MEEF physique chimie autour de la cinétique chimique (ce type de séance aurait tout aussi bien pu être proposé en licence 3 ou en master de chimie). La méthode proposée débute par l'analyse d'une ressource vidéo accessible sur le site web de Lumni [1]. « *Lumni est l'offre de tous les acteurs de l'audiovisuel public au service de l'éducation pour les élèves, les étudiants, les enseignants et les éducateurs. Cette*

offre inédite, gratuite, expertisée et sans publicité donne accès à la culture, au savoir et à la connaissance pour tous les enfants de 3 à 20 ans et couvre l'ensemble des disciplines scolaires de la maternelle à la terminale ». L'analyse de la vidéo a permis de s'engager dans des questionnements, de formuler des hypothèses, de prévoir des expériences à réaliser, d'acquérir de nouvelles données expérimentales, pour finalement proposer une vision sensiblement différente de ce que les propos pouvaient initialement laisser supposer.

Le contexte de l'expérience

Une semaine avant la séance en salle de travaux pratiques, les étudiants se sont vu proposer un travail personnel de visionnage d'une vidéo de 30 minutes qui couvre l'intégralité des éléments du programme de terminale sur la thématique « Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique ». Il est bien évident que toutes les notions présentées dans la vidéo ne peuvent pas être enseignées aussi rapidement au lycée ni même dans les premières années universitaires, et c'est donc une version condensée qui est proposée dans la vidéo, supportée par des résultats d'expériences réalisées sur le thème ciblé. Les étudiants avaient pour consigne d'identifier les passages qui sont sources d'imprécisions, de questionnements, de biais de mesure, ou d'interprétation hâtive. La séance de travaux pratiques a ensuite permis d'exposer les points d'étonnement, de formuler des hypothèses, de mettre en place les moyens de tester ces hypothèses, puis de conclure quant à la validité des hypothèses formulées. Pour vous lecteur, il peut être pertinent d'arrêter là votre lecture, et de prendre le temps de visionner la vidéo, d'en faire une analyse critique, pour ensuite reprendre la lecture de cet article.

Le cœur de la vidéo repose sur la réaction entre le bleu de méthylène (BM) et l'acide ascorbique (AcAsc). Ce dernier oxyde le bleu de méthylène, conduisant à une décoloration de la solution qui peut être suivie visuellement d'une part, et par spectrophotométrie d'autre part. Cette expérience a ainsi le double avantage d'être d'une part très visuelle (on voit que la couleur disparaît) et de conduire à des mesures quantitatives basées sur une fonction d'étalonnage (la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon \cdot l \cdot c$, avec A l'absorbance de la solution, ϵ le coefficient d'extinction molaire, l la longueur de la cellule de mesure et c la concentration de l'espèce absorbante). Une solution d'acide

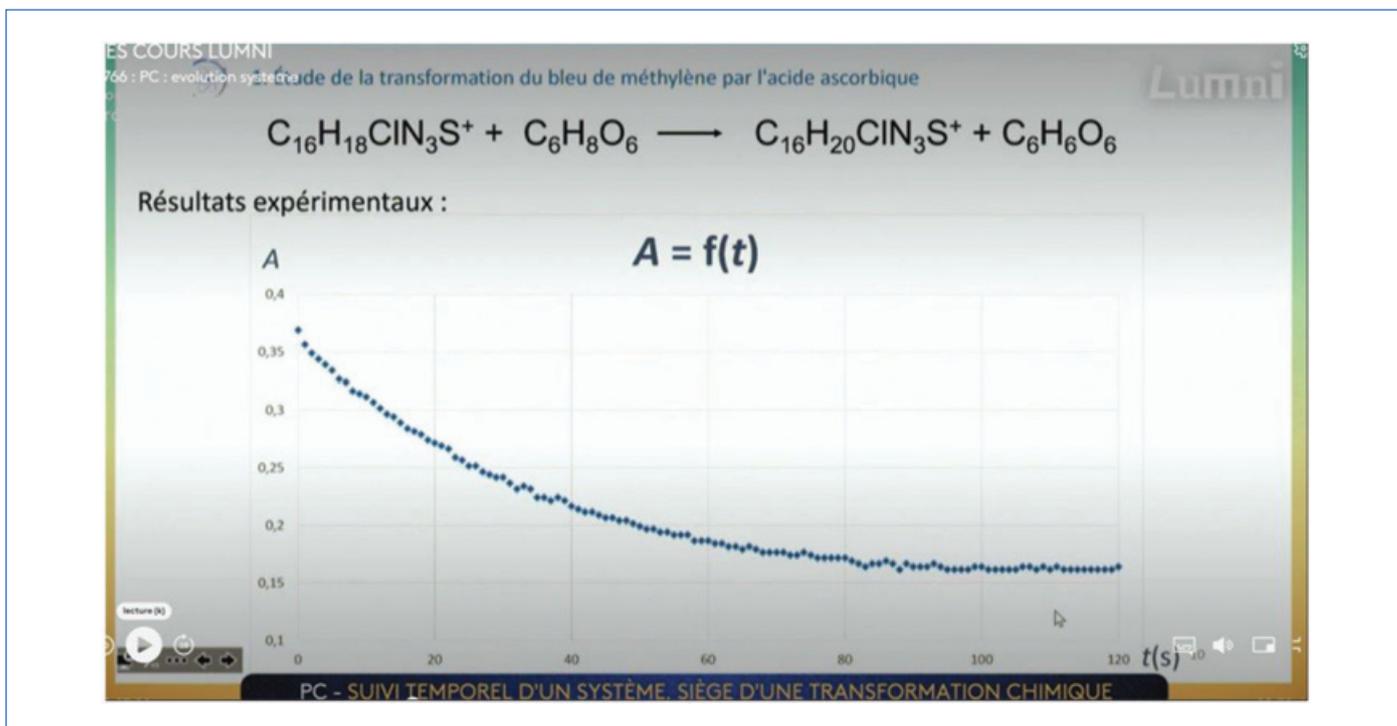


Figure 1 - Capture d'écran à 7' représentant l'absorbance de la solution à 660 nm lors de la réaction entre le bleu de méthylène et l'acide ascorbique (d'après [1]).

ascorbique ayant une absorbance nulle sur toute la plage de longueur d'onde du spectre visible, la mesure de l'absorbance à 660 nm permet de quantifier le bleu de méthylène dans la solution et ainsi de suivre l'évolution du système dans le temps. À un volume de 1 mL d'une solution de bleu de méthylène à $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ sont donc ajoutés 10 mL d'eau désionisée et 9 mL d'une solution d'acide ascorbique à $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Après homogénéisation et introduction de la solution dans la cuve de mesure, l'absorbance à 660 nm est enregistrée chaque seconde pendant deux minutes, conduisant aux résultats présentés sur la figure 1.

Confrontation aux données de la littérature

Le premier point d'étonnement relevé réside dans un problème de calcul de concentration dans le système. Avec les groupes d'étudiants qui n'identifient pas cet écart, une question indirecte leur est formulée : « La valeur du coefficient d'extinction molaire à 660 nm du bleu de méthylène rapportée à 9'23" après le début de la vidéo est de l'ordre de $920 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. On peut comparer cette valeur à celle rapportée dans l'article de Zanocco [2] qui est de l'ordre de $54\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. D'où peut provenir un tel écart ? ». Il est alors nécessaire de revenir sur la procédure utilisée pour déterminer le coefficient « ϵ » : la relation de Beer-Lambert a été utilisée avec $A = \epsilon \cdot l \cdot [BM]$. Ceci conduit les étudiants à formuler plusieurs hypothèses et les moyens de les tester :

- La longueur du trajet optique dans la cuve n'était pas de 1 cm.
- La mesure n'a pas été réalisée à la même longueur d'onde.
- Le zéro a été mal fait.
- La cuve était positionnée différemment entre blanc et mesure.

Pour tester ces hypothèses, les étudiants proposent de refaire les mesures (les 9 mL de la solution d'acide ascorbique ont été remplacés par 9 mL d'eau pour ne pas provoquer de réaction, tout en conservant le même volume final et donc la même

concentration de bleu de méthylène). Mais après avoir refait les solutions et les mesures, on arrive à la même valeur d'absorbance mesurée, et toutes les hypothèses formulées jusque-là sont donc rejetées. À côté de cela, certains groupes d'étudiants avaient déjà formulé une autre hypothèse : la concentration vraie du bleu de méthylène n'est peut-être pas celle que l'on a introduite dans la relation de Beer-Lambert lors du calcul du coefficient d'extinction molaire. Un retour sur la vidéo met bien en évidence les concentrations des solutions de départ à 3'14" puis les conditions de préparation du mélange à 6'57", telles qu'elles ont été reportées quelques lignes au-dessus. Ainsi en introduisant la bonne valeur de concentration liée à la dilution lors de la préparation du milieu réactionnel (dilution 1/20), à partir des données acquises en l'absence de réaction (sans acide ascorbique mais avec de l'eau), on peut recalculer la valeur du coefficient d'extinction à 660 nm ($50\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, très proche de la valeur que l'on trouve dans la littérature). On a donc maintenant le moyen de retrouver la concentration en bleu de méthylène suite à une mesure d'absorbance et de calculer les vitesses de réaction.

Un biais de confirmation

Le deuxième point d'étonnement est associé au graphique observé à 20'30" et repris ici sur la figure 2 qui représente l'absorbance en fonction du temps pour deux expériences quasi identiques du point de vue des quantités de matières et concentrations, mais réalisées à deux températures différentes : 7 et 22 °C. La conclusion tirée dans la vidéo est formulée ainsi : « La transformation est moins rapide à 7 °C ».

Nous avons ici volontairement supprimé la légende de la figure (la couleur des points pour chacune des deux températures), légende qui est bien présente sur le document original, pour laisser au lecteur le soin de retrouver sur la figure 2 les données correspondant à la température de 7 °C et celles associées à la température de 22 °C, ceci en adéquation avec la conclusion formulée dans la vidéo. Difficile de dire si la courbe

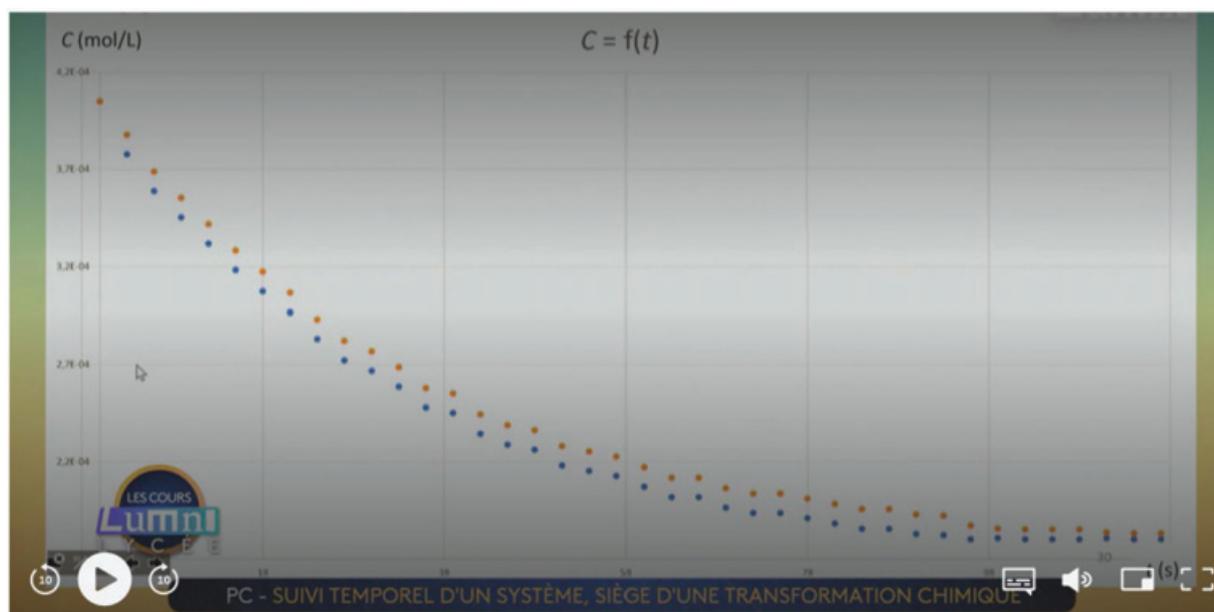


Figure 2 - Capture d'écran des courbes d'absorbance en fonction du temps pour deux températures différentes : 7 et 22 °C (d'après [1]).

bleue représente une transformation plus rapide que la courbe orange, peut-être est-ce le contraire ?! Nous sommes donc ici confrontés à un biais de confirmation : les conclusions sont biaisées en faveur de la confirmation de la croyance actuelle des auteurs qui veut que la cinétique de réaction soit plus rapide lorsque la température du système est plus grande.

La transformation était-elle bien totale ?

Le dernier point d'étonnement que nous relèverons ici est très riche de questionnements et d'expériences associées. Il apparaît sur la courbe affichée à 7' et reportée sur la *figure 1* (et aussi de façon indirecte sur la *figure 2*, mais offusqué par un choix d'échelle en ordonnée qui masque le phénomène). On peut observer sur la *figure 1* que l'absorbance mesurée à la fin (?) de la transformation semble tendre vers une valeur non nulle, environ 0,16.

Cela conduit une nouvelle fois à formuler plusieurs hypothèses, et en conséquence à définir des méthodes permettant de tester ces hypothèses... :

a) L'acide ascorbique est le réactif limitant. Il est possible de se lancer dans le calcul des quantités de matière en lien avec l'équation de réaction, mais les étudiants arrivent à la conclusion que l'acide ascorbique est en très large excès. Cette hypothèse est donc rejetée.

b) Le « zéro » d'absorbance n'a pas été correctement réalisé avant les mesures. Les étudiants répètent l'expérience en étant attentifs à ce point mais ils observent une absorbance non nulle bien qu'ils aient fait correctement le zéro. L'hypothèse est donc rejetée.

c) Le « zéro » était bien fait, mais la cuve a été repositionnée avec les faces dépolies sur le trajet du faisceau lumineux entraînant une perte d'intensité reçue par le détecteur se traduisant par une valeur apparente d'absorbance non nulle. L'expérience est répétée mais les étudiants observent une absorbance non nulle en ayant fait correctement le zéro et bien positionné la cuve. L'hypothèse est donc rejetée.

d) La transformation n'est pas totale, il pourrait y avoir un équilibre chimique (il se trouve que dans les activités précédemment réalisées avec ces étudiants, nous avons déjà fait une séance de 3 h autour de l'équilibre en chimie avec des solutions contenant des ions Fe^{3+} et SCN^- [3]). Si ce phénomène est réellement présent, l'état final est régi par une constante d'équilibre qui ne dépend pas des conditions initiales (hormis la température du système). Il est donc décidé de réaliser la transformation avec des conditions initiales variées, pour lesquelles la mesure de l'absorbance au début et en fin de transformation reste réalisable, et de calculer le quotient réactionnel à la fin de la transformation. Les étudiants observent que le quotient de réaction obtenu en fin de manipulation pour les différentes expériences est constant, donc l'hypothèse d'un équilibre est plausible avec une valeur de $\log(K)$ de l'ordre de -2,3 (sigma 0,15 ; n = 4) (voir données complémentaires en *annexe**).

Et on peut poursuivre

Avant de conclure la séance, on évoque ensuite d'autres questions (vidéo à 11'30") :

- À quel moment, après le début de l'expérience, peut-on parler de $t_{1/2}$ (consommation de la moitié de quantité initiale de bleu de méthylène) pour la transformation observée, qui est maintenant modélisée par un équilibre chimique ?

- Quelle signification donner à $t_{1/2}$ dans ce cas ?

- Quel usage peut-on faire de ce $t_{1/2}$ pour une transformation qui ne peut être modélisée par une réaction totalement déplacée vers les produits ?

Finalement, en cherchant sur Internet des informations sur cette expérience, les étudiants ont identifié dans la littérature un moyen expérimental qui a permis de se réconcilier avec la réaction de l'acide ascorbique avec le bleu de méthylène pour un usage pédagogique dans le champ de la cinétique chimique : si le milieu réactionnel contient de l'acide chlorhydrique avec une concentration voisine de 1M, alors l'équilibre est fortement déplacé et on peut exploiter les données en vue

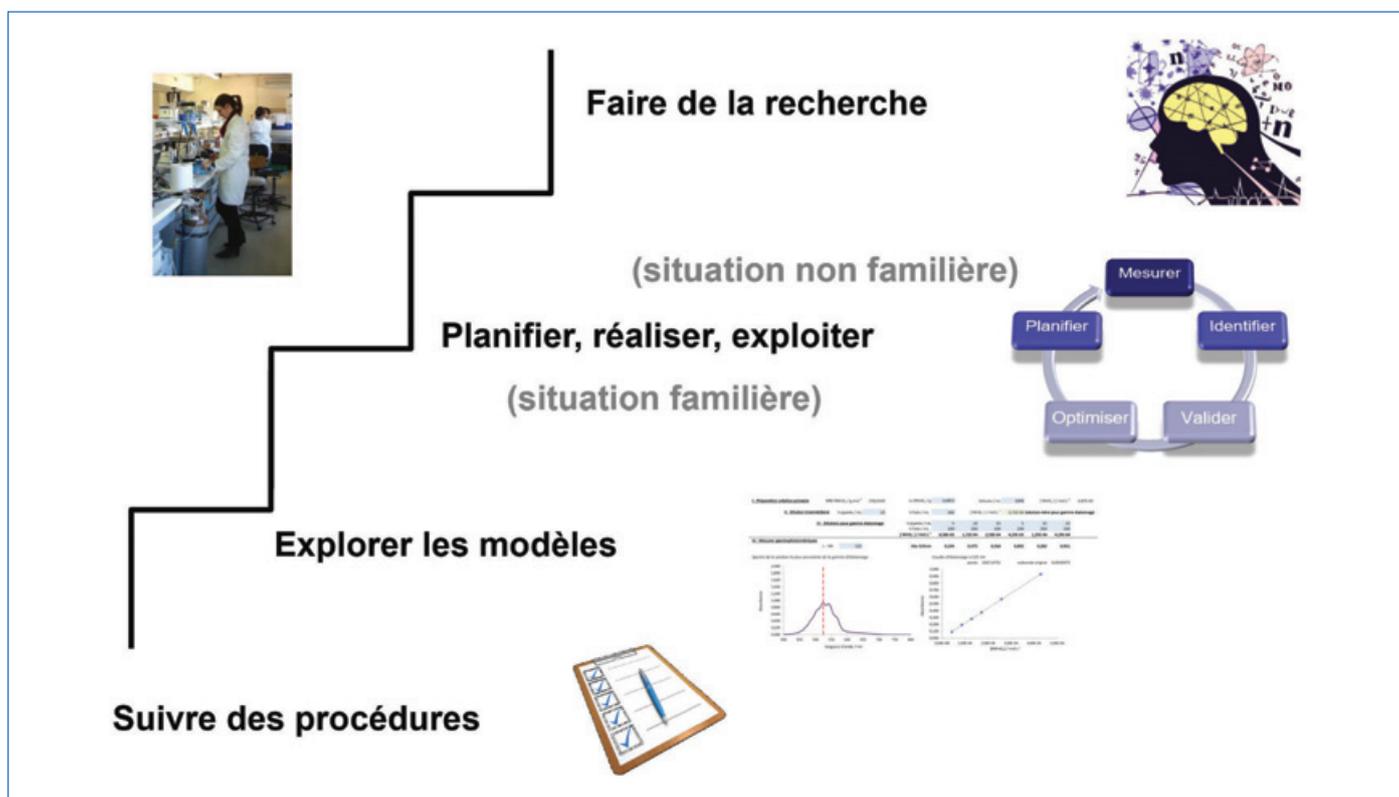


Figure 3 - Modèle de curriculum pour développer les approches expérimentales (fortement inspiré de [6]).

d'une étude cinétique conduisant à une modélisation sur une réaction avec une cinétique d'ordre pour le bleu de méthylène [4].

En conclusion, l'analyse de cette vidéo invite les étudiants à se projeter dans une véritable démarche scientifique pour élaborer des connaissances : formuler des hypothèses, mettre en place les moyens de les tester, conclure quant à leur validité, tout ceci en faisant des expériences documentées. Il est important de souligner ici que le travail de production associé à toute vidéo est considérable pour les auteurs, et que le tournage de la vidéo utilisée pour notre propos a été réalisé dans une période Covid très stressante, dans un temps très court qui ne permettait pas aux auteurs de revenir sereinement sur les expériences et les données associées. D'autre part, de nombreux points évoqués dans cette vidéo sont fort pertinents et utiles pour les lycéens et étudiants. L'objectif n'est nullement de jeter la pierre aux créateurs mais de montrer aux étudiants que la démarche scientifique suit son chemin : la connaissance progresse quand on prend le temps de revenir collectivement sur les travaux réalisés par d'autres scientifiques, en toute bienveillance. C'est même un des piliers fondamentaux de la science [5]. Dans le futur, comme cela a été le cas aujourd'hui, de nouvelles expériences pourront être faites et refaites par d'autres scientifiques ! Et peut-être vont-elles invalider les conclusions formulées ici ! Pas de problème, c'est comme cela que la science avance.

De façon plus générale, face aujourd'hui à une réduction importante du nombre de séances de travaux pratiques, ce sont aussi des approches pédagogiques du type de celle qui est reportée ici qui peuvent permettre aux étudiants d'apprendre à faire de la science. Il s'agit alors de mettre en place des situations qui engagent l'étudiant dans des activités de design, de planification, de réalisation d'expériences et d'exploitation des données, bien au-delà des activités de suivi de procédure

[6] (figure 3). Dans nos enseignements, de temps en temps, nous pouvons ainsi abandonner les expériences qui marchent et ne servent qu'à illustrer les modèles que nous voulons transmettre (dans cet objectif, la simulation informatique peut tout à fait trouver sa place), pour permettre aux étudiants de se confronter à des résultats quelque peu inattendus, et de rebondir !

* Le fichier des annexes est téléchargeable librement sur www.lactualitechimique.org (page liée à cet article).

[1] www.lumni.fr/video/suivre-et-modeliser-l-evolution-temporelle-d-un-systeme-siege-d-une-transformation-chimique

[2] A.L. Zanocco, G. Günther, E. Lemp, E.A. Lissi, Release of methylene blue from dioctadecyldimethylammonium chloride vesicles, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2, p. 319-324. Voir aussi S. Mowry, P.J. Ogren, Kinetics of methylene blue reduction by ascorbic acid, *J. Chem. Edu.*, **1999**, 76, 970.

[3] Les expériences associées à la transformation $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{FeSCN}^{2+}$ sont fort intéressantes pour introduire, par une approche visuelle, l'équilibre chimique et déconstruire le modèle de la réaction totale ; voir J. Randon, Introduire l'équilibre chimique dans l'enseignement par une approche visuelle, *L'Act. Chim.*, **2014**, 385, p. 35.

[4] N. Kreuziger Kepky, M.W. Allen, *Thermo Scientific Application Note*, 51867.

[5] G. Lecointre, *Savoir, opinion, croyance : Une réponse laïque et didactique aux contestations de la science en classe*, Belin Éducation, **2018**.

[6] M.K. Seery, H.Y. Agustian, X. Zhang, A framework for learning in the chemistry laboratory, *Isr. J. Chem.*, **2019**, 59, p. 546-553.

Jérôme RANDON,

Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des sciences analytiques, CNRS, UMR 5280, Villeurbanne.

* randon@univ-lyon1.fr

Prix et distinctions

De nouveaux membres élus à l'Académie des sciences

L'Académie des sciences vient d'élire dix-huit nouveaux membres, parmi lesquels (section Chimie) :

- **Olivier Donard**, directeur de recherche émérite au CNRS, directeur du centre MARSS (Centre de spectrométrie de masse pour les sciences de la réactivité et de spéciation), Hélioparc (Pau) ;

- **Philippe Walter**, directeur de recherche au CNRS, directeur du Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale (LAMS, Sorbonne Université).

La cérémonie de réception des nouveaux élus aura lieu mardi 6 juin 2023, sous la coupole de l'Institut de France.

• Source : Académie des sciences, 19/12/2022.

Recherche et développement

La France à la pointe sur les techniques analytiques



Le nouveau spectromètre RMN 1 200 MHz installé à Lille. © Alexandre CAFFIAUX - Université de Lille.

Un spectromètre de nouvelle génération a été inauguré tout début janvier à Lille, ouvrant la voie à des découvertes importantes en chimie, physique, sciences des matériaux et biologie. Grâce à un champ magnétique plus puissant que ses prédécesseurs, ce nouveau spectromètre offrira une meilleure sensibilité et une meilleure résolution, pour des échantillons aussi bien liquides que solides. Il est l'un des trois premiers outils de ce type au monde permettant la caractérisation des matériaux inorganiques et hybrides ; il permettra de sonder la composition chimique de matériaux variés ou de protéines complexes de manière plus fine, plus rapidement – utile pour les systèmes peu stables –, ou avec des échantillons plus petits ou moins concentrés.

Ses cibles seront par exemple des catalyseurs développés pour transformer le dioxyde de carbone en matériaux à haute valeur ajoutée (plastiques biodégradables) et qui contiennent des éléments chimiques aujourd'hui difficilement observables par RMN. Il s'agira aussi de matériaux innovants utilisés dans les domaines de l'énergie (batteries entièrement solides, panneaux solaires, etc.), de la santé, de l'agroalimentaire ou de

Prix Jeunes pour l'Environnement EpE-TF1/LCI

Le prix Jeunes pour l'Environnement donne l'occasion aux étudiants, jeunes diplômés ou actifs de moins de 30 ans d'apporter leur réponse concrète à un aspect de la transition écologique. Cette année, le thème porte sur l'adaptation au changement climatique. Visant à limiter les impacts du changement climatique et les dommages associés, l'adaptation doit être sobre et durable afin de répondre aux enjeux climat, ressources et biodiversité. Entre l'autonomie ou la transformation d'un système, les recommandations des parties prenantes sont nombreuses et diversifiées. Quelles sont les solutions les plus efficaces, et les plus sobres ?

Les candidats sélectionnés présenteront leur projet devant un jury composé d'experts et de partenaires aux profils variés (journalistes, représentants d'entreprises, professeurs, anciens lauréats). Les auditions et la cérémonie de remise des prix sont publiques et auront lieu le 22 juin 2023 (date prévisionnelle).

Date limite de réception des dossiers : 20 mars 2023.

• www.epe-asso.org/prix-epe-lci-2023

la cosmétique. Côté biomolécules, le spectromètre permettra d'observer en détail des protéines impliquées dans le traitement de la maladie d'Alzheimer et de maladies infectieuses, ou encore de suivre plus précisément les interactions entre protéines, ARN et petites molécules, notamment à visée thérapeutique.

Pour arriver à un tel niveau de résolution et de sensibilité, il fallait dépasser une limite technologique. Les aimants supraconducteurs à basse température ne fonctionnent en effet que pour des fréquences pour les protons inférieures ou égales à 1 GHz. Pour aller au-delà, il a fallu combiner ces premiers aimants avec des bobines supraconductrices à haute température, contenant des kilomètres de rubans en céramique. Ce nouveau type d'aimant RMN hybride produit

À propos du cannabidiol (CBD)

L'Académie de médecine communique

Dans le chanvre (*Cannabis sativa*) sont présents de nombreux cannabinoïdes dérivés d'un même précurseur, le cannabigérol (CBG). Des enzymes spécifiques convertissent le CBG en d'autres molécules, dont les plus connues sont le tétrahydrocannabinol (THC), psychotrope addictif majeur du cannabis, et le cannabidiol (CBD), non addictif mais dont les effets indésirables méritent d'être mieux connus.

Le CBD, substance active d'origine le plus souvent naturelle, fait partie des phyto-cannabinoïdes. Il est présent dans la fleur de cannabis séchée et des produits de composition complexe qui, pour pouvoir être commercialisés, doivent être, conformément à la réglementation, pauvres (< 0,3 %) en THC (substance la plus psychoactive du cannabis). De nombreux produits contenant du CBD sont ainsi commercialisés : huiles, produits cosmétiques, produits alimentaires (boissons alcoolisées ou non, sucreries, tisanes), et produits à usage vétérinaire [1].

Contrairement au THC, le CBD ne relève pas de la réglementation des stupéfiants, ni de celle des psychotropes. Cependant, l'arrêté du 30 décembre 2021 indique que les produits contenant du CBD ne peuvent, sous peine de sanctions pénales, revendiquer des allégations thérapeutiques, à moins qu'ils n'aient été autorisés comme médicament⁽¹⁾. Au regard de la réglementation européenne sur les nouveaux aliments, l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) a suspendu l'évaluation du CBD dans l'attente de données complémentaires sur la sécurité d'emploi.

Dans le corps humain, le CBD se lie à plusieurs dizaines de récepteurs différents, notamment ceux de la sérotonine et de la dopamine, et à des acides aminés excitateurs et inhibiteurs. Les données constatées *in vitro* (cultures cellulaires) et chez l'animal ne sont pas extrapolables à l'espèce humaine en termes d'effets cliniques, thérapeutiques ou indésirables. En dehors d'une utilisation en thérapeutique adjuvante [2] à dose élevée dans des épilepsies pharmaco-résistantes, les preuves scientifiques d'un intérêt thérapeutique de l'usage du CBD seul manquent.

Souvent présenté sous la dénomination de « cannabis light », « cannabis légal » ou « cannabis bien-être », le CBD est revendiqué comme favorisant le « bien-être », les usagers rapportant des finalités d'usage pour soulager l'anxiété, le stress ou la douleur, améliorer le sommeil, voire aider au sevrage en cannabis (riche en THC) [3]. Il est alors difficile de faire la part d'un effet propre de la substance (pharmacologique) et d'un effet placebo.

Le CBD peut induire des effets indésirables (troubles digestifs, toxicité hépatique, somnolence, fatigue), dont la fréquence augmente avec la dose par prise et la dose quotidienne. Il existe aussi un risque d'interaction avec de nombreux médicaments, d'autant plus élevé que la dose de CBD consommée est élevée. Une augmentation des concentrations sanguines de certains de ces médicaments, donc de leurs effets indésirables, peut en résulter.

Le CBD n'étant pas une substance classée parmi les stupéfiants, son usage associé à la conduite d'un véhicule n'est pas interdit. Toutefois, les produits contenant du CBD contiennent toujours du THC, mais en quantité variable, ce dont le consommateur n'est pas forcément clairement informé. Selon la concentration en THC, la quantité et la fréquence d'usage du produit contenant du CBD, il est donc possible que le prélèvement d'un utilisateur de CBD soit testé positif pour le THC, lors du sport ou dans le cadre de la sécurité routière.

Dans le sport, les bénéfices du CBD, notamment lors des phases de récupération, ne sont pas bien établis, et il ne faut pas méconnaître ses effets indésirables potentiels tels qu'une baisse de la vigilance ou des troubles digestifs, qui peuvent s'avérer incompatibles avec des performances sportives. Le CBD ne fait pas partie des substances dopantes. Néanmoins, son usage associé à des pratiques sportives peut conduire, comme déjà évoqué, à un test positif pour le THC [4].

L'Académie nationale de médecine appelle l'attention sur les risques liés à l'usage du CBD et propose que :

- les informations sur les emballages des produits non pharmaceutiques contenant du CBD soient améliorées : risque d'interactions médicamenteuses ; procédure pour déclarer un effet indésirable ; risques associés à la conduite automobile ; risque de test positif au THC dans le cadre de la sécurité routière ou du sport ;
- les usagers soient informés sur la dose en milligrammes de CBD consommée par prise, et que, si elle dépasse 50 mg/jour, cette prise soit précédée, en cas de traitement médicamenteux en cours, par la recherche préalable, avec un professionnel de santé (médecin, pharmacien), de possibles interactions médicamenteuses, et ne conduise pas à un arrêt du traitement médicamenteux ;
- compte tenu de la diversité des produits contenant du CBD, la réglementation et les conditions d'accès à ces produits soient harmonisées, afin que les usagers disposent d'une information, voire d'un accompagnement adapté, en cas d'usage de ces produits ;
- enfin, que des travaux de recherche explorent l'hypothèse que la consommation de CBD fumé puisse constituer une incitation comportementale à l'usage de la cigarette (de tabac ou de cannabis).

• Source : Académie de médecine, 08/12/2022.

⁽¹⁾ C'est le cas, notamment, pour un médicament contenant exclusivement du cannabidiol purifié, l'Epidyolex, autorisé en France pour certaines formes d'épilepsies pharmaco-résistantes, et qui relève de la réglementation des substances vénéneuses.

[1] N. Authier, *Le Petit Livre du CBD*, First Editions, 2022, p. 49-55.

[2] J.C. Alvarez *et al.*, Le cannabidiol (CBD) : que faut-il retenir ?, *Tox. Anal. Clin.*, 2022, 34, p. 211-214.

[3] N. Authier N. *Le Petit Livre du CBD*, *Op cit.*, p. 64-65.

[4] U. Mareck *et al.*, Preliminary data on the potential of unintentional antidoping rule violations by permitted cannabidiol (CBD) use, *Drug Test Anal.*, 2021, 13, p. 539-549.

ainsi un champ magnétique de 28 teslas – environ 600 000 fois plus intense que le champ magnétique terrestre en France – avec une fréquence de 1,2 GHz pour les protons.

Le spectromètre à 1,2 GHz de Lille sera le premier en France et le septième au monde, les six précédents ayant été installés en Europe depuis 2020. Suite à la réussite de ces opérations en Europe, plusieurs laboratoires américains et asiatiques cherchent maintenant à acquérir ce type d'appareillage mis en place par l'entreprise Bruker.

Le projet, qui aura nécessité dix ans de travail, aura coûté environ 15 millions d'euros, dont 2,5 M€ pour le bâtiment qui accueille le spectromètre sur le campus de la cité scientifique à Villeneuve d'Ascq. Le financement a fait appel à de nombreux partenaires : l'Europe, l'État, la Région Hauts-de-France, le département du Nord, la métropole européenne de Lille, le CNRS et l'Université de Lille.

Le bâtiment a lui-même été un défi : pour assurer une performance optimale de l'outil, la température ne doit pas varier de plus de 0,5 °C sur 24 heures, l'hygrométrie doit être maîtrisée et les vibrations sont amorties par une dalle en béton sans acier (qui perturberait l'aimant) d'une épaisseur de 1,5 mètre. L'installation de l'aimant, qui mesure plus de quatre mètres de haut et deux mètres de large et pèse presque 10 tonnes, a nécessité plus de 4 000 litres d'hélium liquide pour le refroidir. Un système de récupération de l'hélium, ressource non renouvelable, a été mis en place pour limiter l'impact environnemental.

L'accueil de ce nouveau spectromètre s'est fait dans le cadre d'Infranalytics, infrastructure nationale née en 2020 de la fusion de trois infrastructures de recherche proposant des techniques analytiques de pointe en chimie, Infranalytics compte aujourd'hui 23 équipements sur treize sites en France et accueille environ 200 projets par an d'universitaires français et étrangers, voire d'industriels. Avec ses domaines d'applications variés, le spectromètre à 1,2 GHz viendra remplacer un spectromètre moins puissant qui était également à Lille.

Au-delà de ce nouveau spectromètre RMN, l'infrastructure de recherche Infranalytics vise à développer les deux autres techniques qu'elle héberge : la spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-ICR) et la résonance paramagnétique électronique (RPE), cousine de la RMN. Pour la première, un spectromètre montant à 18 teslas – le plus haut champ en Europe – sera livré en 2024 à Rouen, représentant un saut technologique et permettant un gain important en sensibilité et résolution. Pour la seconde, un nouvel appareil devrait être bientôt commandé pour le Laboratoire de spectroscopie pour les interactions, la réactivité et l'environnement (LASIRE, CNRS/Université de Lille).

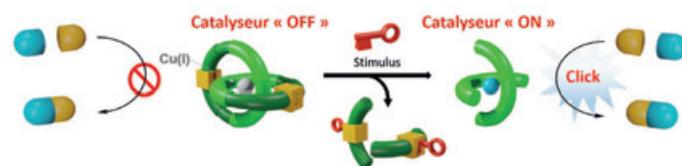
• Source : CNRS, 04/01/2023.

Des catalyseurs OFF/ON à base de caténanes

Inspirés par les travaux pionniers de Jean-Pierre Sauvage, prix Nobel de chimie en 2016, des chimistes ont conçu des catalyseurs originaux activables « à la demande ».

Les molécules entrelacées, telles que les rotaxanes ou les caténanes, présentent des propriétés particulières qui découlent de la présence au sein de leur structure d'une ou plusieurs liaisons mécaniques. Un rotaxane est une molécule constituée d'un anneau – une grande molécule cyclique appelée macrocycle – lié mécaniquement à une molécule linéaire qui le traverse de part en part et autour de laquelle il peut tourner, tandis qu'un caténane est formé d'au moins deux anneaux

imbriqués l'un dans l'autre comme les maillons d'une chaîne. Depuis leur découverte, ces molécules uniques qui peuvent agir comme de véritables moteurs moléculaires ont rapidement trouvé des applications dans des domaines aussi variés que l'énergie, la médecine, les matériaux, la catalyse, etc.



Mécanisme d'activation des catalyseurs OFF/ON à base de caténanes auto-immolables. © S. Papot.

Des chimistes de l'Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers (CNRS/Université de Poitiers) ont récemment étudié la possibilité d'utiliser les propriétés des caténanes pour concevoir des catalyseurs originaux à base de cuivre activables « à la demande ». Les molécules étudiées sont constituées d'un ion cuivreux (Cu^+) encapsulé au sein de deux macrocycles associés entre eux par une liaison mécanique. Ainsi « emprisonné » dans la cavité formée par les deux anneaux entrelacés, le Cu^+ ne peut pas catalyser la réaction pour laquelle il était prévu, ici une réaction de chimie click*. Dans cette configuration, le catalyseur est donc en mode OFF. En revanche, en présence d'un stimulus spécifique, les deux macrocycles peuvent s'ouvrir (ils sont dits auto-immolables), libérant ainsi l'activité catalytique du Cu^+ (catalyseur en mode ON).

Si l'ouverture des anneaux moléculaires est elle-même catalytique, ces nouveaux catalyseurs OFF/ON peuvent servir à amplifier un signal, par exemple la détection de molécules organiques ou de métaux à de très faibles concentrations. Ainsi, grâce au contrôle de la rupture de la liaison mécanique de leurs caténanes de cuivre, les chimistes ont pu mettre en évidence la présence de palladium à des concentrations aussi faibles que 1 ppb (partie par milliard). L'activation des caténanes de cuivre pouvant être contrôlée de façon spatio-temporelle, elle permet également de déclencher la synthèse d'une molécule d'intérêt uniquement là où on le souhaite et lorsqu'on le souhaite.

Cette approche ouvre des perspectives pour le traitement localisé et parfaitement ciblé de tumeurs par un agent anticancéreux formé en leur sein de manière catalytique en évitant les effets secondaires sur les tissus sains.

• Source : CNRS, 20/12/2022.

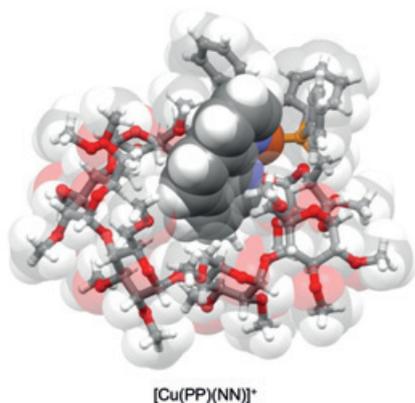
Réf. : A. Bessaguet, Q. Blancart-Remaury, P. Poinot, I. Opalinski, S. Papot, Stimuli-responsive catenane-based catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, <https://doi.org/10.1002/anie.202216787>

*Développée par K. Barry Sharpless et Morten Meldal (prix Nobel de chimie en 2022), la chimie click regroupe les réactions biocompatibles qui permettent d'accrocher chimiquement une biomolécule spécifique à un substrat choisi.

Une corbeille moléculaire tout en lumière

Un des défis majeurs de la chimie est d'effectuer des transformations efficaces tout en minimisant leur impact environnemental. Pour cela, le développement de photocatalyseurs qui permettent d'initier une réaction ou une transformation chimique en utilisant simplement l'énergie de la lumière solaire est un axe de recherche particulièrement dynamique. Elle nécessite de développer des matériaux à la fois stables

et aux propriétés photophysiques optimisées dans le spectre de la lumière visible pour produire l'action catalytique recherchée. Les meilleurs candidats sont des complexes métalliques luminescents à base de métaux rares et chers comme l'iridium ou le ruthénium. Une alternative plus écoresponsable très étudiée ces dernières années concerne les complexes de cuivre, un métal bien plus abondant, meilleur marché et dont l'extraction pose moins de problèmes environnementaux.



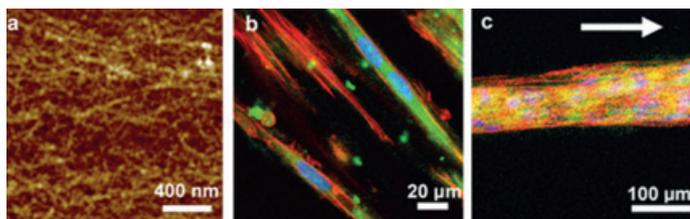
© Tuan-Anh Phan *et al.*

Les complexes métalliques de cuivre luminescents présentent une faible stabilité en solution et ne sont pas encore assez performants. Afin de pallier ces défauts, des chimistes de l'Institut de chimie de Strasbourg, du Laboratoire d'innovation moléculaire et applications (CNRS/Université de Strasbourg) et du Laboratoire de chimie de coordination (CNRS/Toulouse), en collaboration avec une équipe italienne, ont synthétisé un ligand phosphoré original qui, associé à des ligands azotés plus classiquement utilisés, permet d'obtenir des complexes de cuivre remarquablement stables en solution. Du fait de sa structure rigide, ce ligand joue le rôle d'une corbeille moléculaire qui permet d'optimiser les propriétés photophysiques de cette nouvelle famille de complexes métalliques. Ces derniers sont non seulement luminescents en solution, mais les temps de vie de leurs états excités, tant en solution qu'à l'état solide, sont parmi les plus longs jamais mesurés pour des complexes de cuivre. Ces résultats, qui ouvrent de nouvelles perspectives en photocatalyse, pourraient bien remplacer les photocatalyseurs actuels à base de métaux nobles.

• Source : CNRS, 20/12/2022.

Réf. : T.-A. Phan, N. Armaroli, A. Saavedra Moncada, E. Bandini, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, D. Armspach, Stable luminescent [Cu(NN)(PP)]⁺ complexes incorporating a β -cyclodextrin-based diphosphane ligand with metal-confining properties *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202214638>

Peindre des nanofilms de collagènes pour créer des tissus musculaires



(a) Fibres de collagène orientées des nanofilms. (b, c) Myoblastes humains (marquage des noyaux en bleu et le cytosquelette en rouge) orientés et différenciés en myotubes (marquage spécifique de l'actine en vert) après douze jours en culture sur les nanofilms. © Muhammad Haseeb Iqbal.

Le traitement et le remplacement de tissus musculaires malades ou endommagés pourrait bien être impacté par une nouvelle technique de peinture proposée par des scientifiques du CNRS et de l'INSERM.

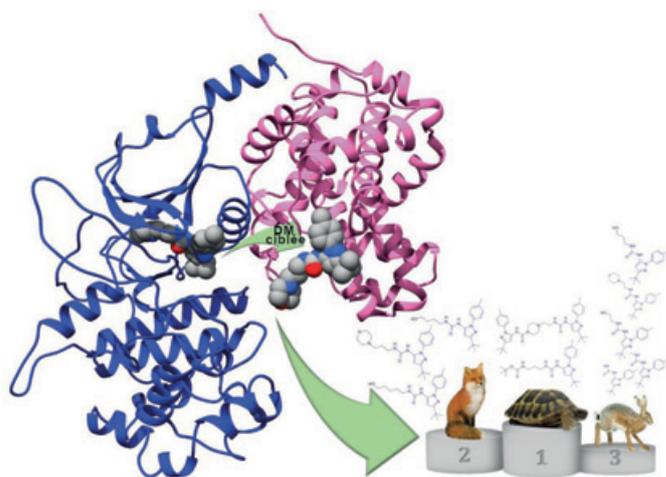
Les muscles sont des tissus orientés qui se développent à partir de cellules souches, appelées myoblastes. Au cours de leur différenciation, les myoblastes s'orientent et s'organisent pour former les myotubes qui composent les fibres musculaires. L'ingénierie de telles fibres *in vitro* motive une recherche très active car elle permettrait de traiter des blessures et des maladies musculaires. Si la culture et la différenciation de myoblastes sur des supports biocompatibles orientés a déjà permis de créer des tissus composés de myotubes organisés, les techniques utilisées jusqu'ici sont complexes et nécessitent un appareillage sophistiqué.

Des physico-chimistes de l'Institut Charles Sadron (CNRS/Université de Strasbourg), en collaboration avec des équipes du laboratoire Biomatériaux et Bioingénierie (INSERM/Université de Strasbourg) et du Centre for Research in Myology (INSERM/Sorbonne Université), ont récemment montré qu'un simple brossage au pinceau sur un support de verres de couches nanométriques de collagène, un polymère naturel très abondant, permettait de créer un nanofilm biocompatible très orienté sur lequel adhèrent les myoblastes. Leurs multiplication, croissance et orientation se produisent ensuite spontanément grâce à la forte orientation des fibres de collagène. Qui plus est, la différenciation des myoblastes en myotubes est favorisée et accélérée par l'utilisation d'acide tannique, autre molécule naturelle, en alternance avec les fibres de collagène. L'acide tannique est en effet connu pour contribuer à la santé musculaire en raison de ses propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires. Ce procédé simple de brossage au pinceau permet le développement *in vitro* de tissus anisotropes qui pourraient remplacer des tissus humains endommagés, ou encore servir de système modèle pour le criblage de médicaments ciblant les fibres musculaires.

• Source : CNRS, 20/12/2022.

Réf. : M. Haseeb Iqbal, F.J.R. Revana, E. Pradel, V. Gribova, K. Mamchaoui, C. Coirault, F. Meyer, F. Boulmedais, Brush-induced orientation of collagen fibers in layer-by-layer nanofilms: a simple method for the development of human muscle fibers, *ACS Nano*, 2022, <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c06329>

Prédire l'efficacité de candidats médicaments par leur temps de résidence sur leur cible



© Samia Aci-Sèche.

Le temps de résidence d'un médicament sur sa cible est un facteur clé dans la sélection d'un nouveau candidat médicament car la durée pendant laquelle une molécule reste liée à sa cible peut avoir un impact significatif sur son efficacité *in vivo*. La difficulté demeure de déterminer de façon systématique ce temps de résidence des composés dans les toutes premières étapes

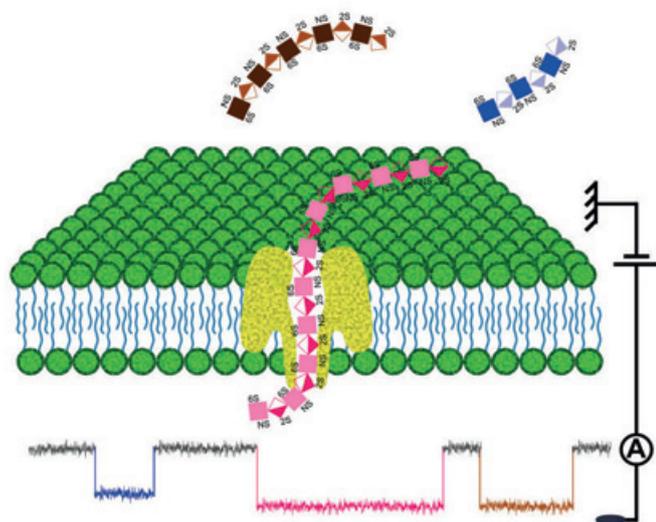
de découverte d'un nouveau médicament. En effet, il n'y a pas à l'heure actuelle de protocole de calcul permettant de prédire rapidement cette mesure, en particulier pour les médicaments qui ciblent des protéines de grandes tailles et flexibles.

Dans une publication récente, des scientifiques de l'Institut de chimie organique et analytique (ICOA, CNRS/Université d'Orléans) et de l'Institut de recherches Servier présentent un protocole basé sur des simulations de dynamique moléculaire ciblée. Celui-ci permet d'obtenir des informations cruciales sur le mécanisme de dissociation du ligand avec sa cible. Cette méthode a été évaluée sur un ensemble de dix inhibiteurs bien connus de la protéine CDK8, une cible thérapeutique large et flexible. Les temps de résidence de ces inhibiteurs, évalués expérimentalement, varient de l'échelle de la minute à celle des heures. La méthode a permis de classer efficacement ces composés par rapport à leur temps de résidence expérimental. L'analyse des interactions protéine-ligand le long des trajectoires de dissociation a mis en évidence la contribution favorable des contacts hydrophobes sur le temps de résidence des composés et identifié certains résidus clés de la protéine. Cet outil théorique, qui s'inscrit dans un axe de recherche de l'équipe déjà présenté en 2020 et qui vise à mettre au point des outils prédictifs des paramètres cinétiques des inhibiteurs de protéines, devrait permettre d'avancer plus rapidement dans le choix de nouveaux candidats médicaments.

• Source : CNRS, 10/01/2023.

Réf. : S. Ziada, J. Diharce, E. Raimbaud, S. Aci-Sèche, P. Ducrot, P. Bonnet, Estimation of drug-target residence time by targeted molecular dynamics simulations, *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2022, DOI:10.1021/acs.jcim.2c00852

Décrypter les GAG : une nouvelle voie de séquençage de polysaccharides



© Régis Daniel.

Le séquençage est une technique d'analyse qui permet de remonter à l'enchaînement exact des briques constitutives d'un biopolymère. Si de nombreuses méthodes de lecture et d'analyses structurales ont été mises au point pour l'ADN ou diverses protéines, le séquençage des polysaccharides de la famille des glucides, est quant à lui très en retard. Décrypter la structure exacte de certains polysaccharides bioactifs, et parmi eux les glycosaminoglycans (GAG) exprimés à la surface des cellules et dans la matrice extracellulaire où ils jouent un rôle central dans la communication des cellules avec leur environnement, s'avère pourtant essentiel. Les GAG sont des polysaccharides linéaires fortement anioniques, sulfatés pour la

plupart, et constitués d'unités disaccharidiques. Ils présentent une extraordinaire complexité structurale de par les combinaisons innombrables de ces unités, ce qui rend les méthodes biostructurales conventionnelles peu efficaces.

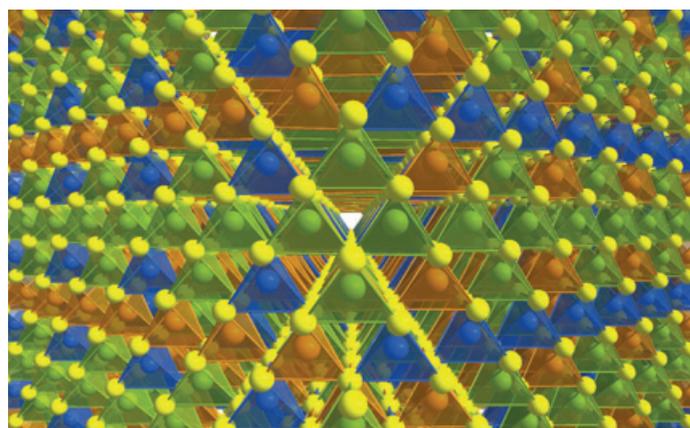
Dans ce contexte, une équipe du Laboratoire analyse, modélisation, matériaux pour la biologie et l'environnement (LAMBE, CNRS/Université Paris-Saclay, Univ. Evry) propose une approche innovante qui exploite les propriétés de confinement et de translocation de biomolécules individuelles à travers des nanopores de nature protéique. Le principe de détection et d'analyse structurale par nanopore repose sur la mesure du courant ionique entre deux chambres soumises à une tension et séparées par une membrane lipidique. Un courant ne peut être mesuré que lorsqu'un pore nanométrique traverse la membrane et relie les deux chambres. Lorsqu'une biomolécule traverse le pore, elle en obstrue une partie plus ou moins importante en fonction de sa taille et des caractéristiques structurales, ce qui entraîne une diminution proportionnelle du courant. Cette diminution permet non seulement la détection de la biomolécule, mais constitue une véritable signature structurale de cette dernière dont les caractéristiques peuvent être déduites.

Appliquée aux GAG, cette stratégie a permis la mise en évidence de différentes séquences d'oligosaccharides variant par leur taille (degré de polymérisation), le type d'unités constitutives disaccharidiques, le type de liaisons et les différentes modifications distribuées le long de la chaîne. La discrimination des briques constitutives atteinte dans cette étude constitue une étape importante vers le séquençage de ces glucides.

• Source : CNRS, 10/01/2023.

Réf. : P. Bayat, C. Rambaud, B. Priem, M. Bourderioux, M. Bilong, S. Poyer, M. Pastoriza-Gallego, A. Oukhaled, J. Mathé, R. Daniel, Comprehensive structural assignment of glycosaminoglycan oligo- and polysaccharides by protein nanopore, *Nat. Commun.*, 2022, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32800-4>

Mieux comprendre la cristallographie à l'origine des propriétés thermoélectriques



© Emmanuel Guilmeau.

Des scientifiques du laboratoire de Cristallographie et sciences des matériaux (CRISMAT/CNRS/Université Caen Normandie/ENSICAEN), de l'Institut des sciences chimiques de Rennes (ISCR/CNRS/Université Rennes 1/ENSCR/INSA Rennes) et de l'Institut Jean Lamour (IJL/CNRS/Université de Lorraine) montrent que la structure cristalline et la composition du composé $\text{Cu}_7\text{Sn}_3\text{S}_{10}$ publiée en 2020⁽¹⁾, ainsi que l'interprétation de ses propriétés thermoélectriques remarquables, sont erronées. En combinant des analyses structurales par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission, les chercheurs démontrent que

la structure cristalline n'est pas tétragonale mais cubique et semblable à celle du composé $\text{Cu}_{22}\text{Sn}_{10}\text{S}_{32}$, découvert par les équipes du CRISMAT et de l'ISCR en 2021⁽²⁾.

Cette étude, parue dans la revue *Energy & Environmental Science*, met en évidence la complexité des phénomènes d'ordre/désordre dans les sulfures du cuivre et l'importance de l'analyse structurale pour mieux comprendre l'influence subtile de la cristallographie sur les propriétés de transport dans cette vaste famille de composés.

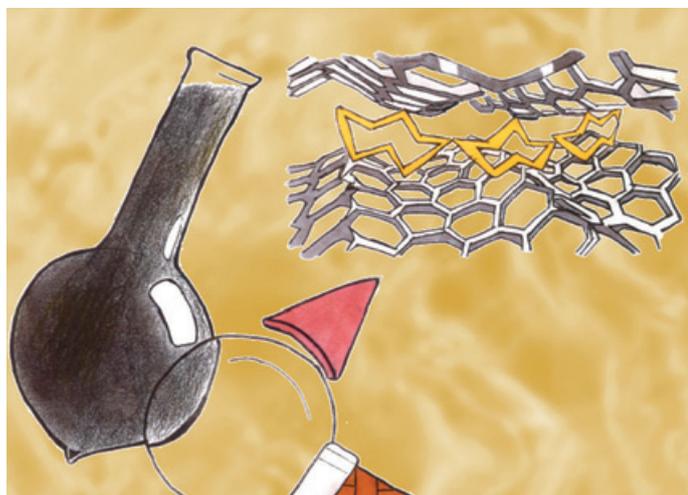
• Source : CNRS, 20/12/2022.

Réf. : P. Lemoine, B. Raveau, P. Boullay, E. Guilmeau, Comment on the "Discovery of high-performance thermoelectric copper chalcogenide using modified [...] », *Energy Environ. Sci.*, 2022, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/ee/d2ee01588a#>

⁽¹⁾ T. Deng *et al.*, Discovery of high-performance thermoelectric copper chalcogenide using modified diffusion-couple high-throughput synthesis and automated histogram analysis technique, *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13, 3041, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ee/d0ee02209h>

⁽²⁾ V. Pavan Kumar *et al.*, Local disorder-induced low thermal conductivity in degenerate semiconductor $\text{Cu}_{22}\text{Sn}_{10}\text{S}_{32}$, *Inorg. Chem.*, 2021, 60, 16273, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.1c02105?ref=PDF>

Décrypter les interactions soufre-carbone pour optimiser les cathodes des batteries Li-S



Ce dessin illustre le principe de la microcalorimétrie d'immersion : une ampoule en verre contenant un échantillon de carbone microporeux est scellée sous vide. L'extrémité cassante du bulbe est brisée dans le soufre liquide à l'intérieur d'une cellule calorimétrique. Le soufre liquide constitue principalement d'anneaux S8 mouillés l'ensemble de la surface disponible, y compris les micropores. © Vanessa Coulet.

Les batteries lithium-soufre (Li-S) du futur pourraient être composées d'une anode métallique en lithium et d'une cathode en soufre. En effet, le couple Li-S présente une densité d'énergie théorique de 2 500 kW/kg bien plus élevée que les couples électrochimiques actuellement utilisés dans les batteries Li-ion, d'où son intérêt pour être intégré à ce type de dispositif. Hélas, le soufre est un isolant et doit être confiné dans des matrices poreuses de carbone pour réaliser des électrodes (cathodes) conductrices. L'efficacité des électrodes va alors dépendre de la taille de pores de la matrice de carbone, de l'interaction entre les atomes de soufre et de carbone qui influence la stabilité de l'électrode, et de l'étendue de la surface de carbone en contact direct avec le soufre.

Des scientifiques du laboratoire MADIREL (CNRS/AMU) ont utilisé la thermodesorption et la calorimétrie d'immersion pour décrire comment le soufre était piégé dans les micropores. Ils ont ainsi évalué l'énergie d'interaction entre le soufre et la surface des carbones poreux. Leurs résultats montrent que les interactions soufre/carbone dépendent peu de la structure du réseau poreux, que les éventuels effets de chimisorption sont

négligeables, et que la surface totale accessible au soufre est comparable à celle déterminée par la méthode « classique » d'adsorption d'azote à 77 K. Ces résultats ouvrent la voie à une imprégnation mieux contrôlée des carbones poreux par le soufre pour des cathodes de batteries Li-S aux propriétés optimisées.

• Source : CNRS, 20/12/2022.

Réf. : M.-V. Coulet, L. Gourmellen, R. Denoyel, Energetics of sulfur-carbon interaction, *ChemPhys Chem*, 2022, 23(24), e2022004, <https://doi.org/10.1002/cphc.202200416>

Industrie

TotalEnergies met en service BioBéarn, la plus grande unité de méthanisation en France



Méthaniseur de BioBéarn. © TotalEnergies.

Leader du secteur du biogaz en France, TotalEnergies a démarré sa 18^e unité de production – soit sept unités de méthanisation produisant du biométhane, injecté dans le réseau gazier, et onze unités de production de biogaz fournissant de l'électricité et de la chaleur, via la cogénération – qui sera, avec une capacité maximale de 160 GWh, la plus importante du pays. Baptisée BioBéarn et située à Mourenx (Pyrénées-Atlantiques), cette nouvelle unité, alimentée en déchets organiques, a commencé à injecter, dans le réseau de transport de gaz naturel opéré par Téréga, ses premiers m³ de biométhane, un gaz à la fois renouvelable, décarboné et produit localement. Elle en produira 69 GWh en 2023, puis montera progressivement en puissance pour répondre à une demande de biogaz en forte croissance.

Ce projet, qui illustre la volonté de TotalEnergies de promouvoir l'économie circulaire, permet de valoriser 220 000 tonnes de déchets organiques (résidus provenant d'activités agricoles et de l'industrie agro-alimentaire) en 200 000 tonnes par an de digestat, un fertilisant naturel qui sera valorisé en épandage agricole sur des parcelles cultivées dans un rayon de 50 km autour de l'unité (permettant une réduction de près de 5 000 tonnes d'engrais chimique) et 160 GWh de biométhane, soit l'équivalent de la consommation annuelle moyenne de 32 000 habitants.

BioBéarn permet plus particulièrement au bassin de Lacq, historiquement tourné vers les activités gazières, de poursuivre sa stratégie de croissance locale et durable, cette nouvelle unité permettant d'éviter l'émission de 32 000 tonnes de CO₂ par an.

Le développement de BioBéarn, engagé en 2016, est le fruit d'une concertation engagée avec l'ensemble des parties prenantes locales – dont plus de 200 agriculteurs et industriels agroalimentaires, les riverains et les représentants locaux et élus – permettant au projet de s'adapter aux besoins et potentiels du territoire.

Leader du secteur en France avec désormais près de 700 GWh de capacité de production de biogaz, TotalEnergies a pour ambition de devenir un acteur majeur du marché à l'international. Le groupe vise à produire 20 TWh par an d'ici à 2030, soit l'équivalent de la consommation annuelle moyenne de 4 millions de consommateurs français, pour une réduction d'émissions de CO₂ de 4 millions de tonnes.

• Source : TotalEnergies, 12/01/2023.

Chemours investit dans l'Oise pour accompagner l'essor de l'hydrogène bas carbone

Le groupe américain Chemours va investir environ 186 millions d'euros sur son site chimique de Villers-Saint-Paul (Oise) pour y produire des membranes essentielles pour les applications de l'hydrogène bas carbone (électrolyse de l'eau, piles à combustibles). Quarante postes seront créés et deux bâtiments édifiés d'ici au début de l'année 2025 pour ces productions que Chemours ne fabrique qu'aux États-Unis aujourd'hui.

L'investissement de Chemours est dépendant de l'obtention de tous les permis et licences habituels nécessaires à la construction et à l'exploitation du site de Villers-Saint-Paul, d'une superficie de 40 hectares, qui comprendra le développement de la production d'ionomères et des membranes associées afin de fournir une capacité supplémentaire dans la chaîne d'approvisionnement des matériaux Nafion™.

La technologie de membranes échangeuses de protons (« proton exchange membrane », PEM) Nafion™ est l'une des solutions les plus prometteuses en matière de production d'hydrogène vert. Elle offre plusieurs avantages, notamment un démarrage plus rapide, moins de composants, une empreinte plus faible, un entretien plus simple et zéro émission lorsqu'elle est couplée à une énergie renouvelable.

Cet investissement traduit l'engagement de Chemours en faveur d'une fabrication responsable, tout en soutenant l'objectif de responsabilité sociale d'entreprise à l'horizon 2030 dont l'objectif est de générer 50 % ou plus de ses revenus à partir de produits contribuant aux objectifs de développement durable des Nations unies.

Cet investissement s'ajoute aux efforts déployés aux États-Unis pour disposer d'une chaîne d'approvisionnement fiable et d'une capacité robuste au service de l'économie de l'hydrogène. Il répondra à la demande croissante du marché pour la production d'hydrogène propre à l'aide d'électrolyseurs à eau, le stockage d'énergie dans des batteries à écoulement et la

conversion de l'hydrogène pour alimenter les véhicules à piles à combustible, tout en contribuant aux efforts européens et mondiaux pour permettre la transition vers une énergie propre.

• Source : Chemours, 11/01/2023.

Enseignement et formation

Un équipement exceptionnel bientôt à Grenoble INP



© SIMAP.

Dans le cadre du Contrat de plan État-Région (CPER) 2021-2027, une sonde atomique tomographique de nouvelle génération (la première en France et la deuxième en Europe) sera installée au Laboratoire de science et ingénierie des matériaux et procédés (SIMAP, CNRS, Grenoble INP-UGA). Gérée par la plateforme technologique CMTC dès mai 2023, elle sera accessible aux partenaires industriels et académiques.

La sonde atomique tomographique est une technique d'analyse tridimensionnelle de haute résolution qui permet d'observer la distribution spatiale des atomes dans un matériau. On obtient une cartographie de la distribution des atomes dans l'échantillon avec une résolution atomique en trois dimensions. La machine permet une reconstruction de 10 à 100 millions d'atomes en quelques heures.

La nouvelle version de la machine combine les impulsions d'un laser femtosecondes dans l'ultraviolet avec l'impulsion électrique. Cela permet d'analyser à peu près tous les matériaux, depuis les alliages métalliques jusqu'aux matériaux non conducteurs: roches, céramiques, semi-conducteurs, nitrures, oxydes... voire des électrolytes liquides de batteries solidifiés par le froid. La longueur d'onde du laser, diminuée par rapport aux générations précédentes, permet de limiter l'échauffement de la pointe et donc de limiter le mouvement

Retrouvez l'intégralité du colloque « Pasteur, un visionnaire »



200 ANS

LOUIS PASTEUR

1822 – 1895

Organisé par l'Académie des sciences et l'Académie française le 8 décembre 2022, ce colloque s'inscrivait dans le cadre des célébrations du bicentenaire de la naissance de Louis Pasteur. Si Louis Pasteur est célèbre pour son vaccin contre la rage, qui lui valut le qualificatif de « bienfaiteur de l'humanité », l'ampleur de son œuvre scientifique est moins connue, alors qu'elle impacte aujourd'hui encore notre vie quotidienne, la recherche et la médecine.

• www.academie-sciences.fr/fr/Seances-publiques/pasteur-un-visionnaire.html

des atomes avant leur évaporation, améliorant la résolution de l'instrument. La combinaison des impulsions électriques et laser, qui sera unique en France, permettra une ionisation plus efficace dans les matériaux réputés difficiles à mesurer. La reconstruction 3D d'un échantillon peut être utile pour créer des matériaux architecturés à l'échelle nanométrique répondant à des propriétés spécifiques (mécaniques, électroniques...) en fonction des applications visées. Elle pourra en outre être mise à profit pour voir comment évolue un matériau pendant sa fabrication et son utilisation afin de maîtriser sa durabilité.

Parmi les utilisations possibles figure le recyclage des matériaux. Lors du recyclage, les matériaux sont mélangés et des espèces chimiques indésirables se logent dans les défauts cristallins. La sonde atomique peut aider à comprendre la nocivité éventuelle de ces défauts.

En géologie, la technique peut être utilisée pour réaliser des mesures isotopiques, pour des datations par exemple, ou encore pour étudier les déformations, les mélanges, et au final l'histoire de la roche.

• Source : Grenoble INP – UGA, 15/12/2022.

À propos des femmes ingénieures...

Qui sont les femmes ingénieures ? Quels métiers exercent-elles ? Quelle est leur rémunération ? La nouvelle édition de l'Observatoire publié par l'association Femmes Ingénieures répond à ces questions*.

Sur une population totale d'environ un million d'ingénieurs en activité, on compte 24 % de femmes ingénieures, et 30 % d'étudiantes ingénieures, chiffre qui n'augmente plus depuis dix ans ; le monde de l'ingénieur est donc encore largement masculin. C'est dans les tranches d'âge en dessous de 40 ans que le pourcentage de femmes ingénieures est le plus élevé (34,3 % pour la tranche des 30-39 ans, 29 % pour les moins de 30 ans).

Le passage par les classes préparatoires classiques (CPGE) est toujours la voie principale (52 %) pour accéder aux études d'ingénieurs même si la part des ingénieurs issus de prépas intégrées augmente, notamment chez les femmes (25 %). Les classes préparatoires classiques représentaient 57 % des formations d'origine des jeunes femmes ingénieures en 2017. Le nombre de femmes ingénieures venant de prépas intégrées a augmenté dans le même temps de cinq points.

La part d'ingénieures de moins de 30 ans, qui ont obtenu leur diplôme d'ingénieur, sous statut « apprenti », dépasse légèrement 10 %. C'est une voie de professionnalisation très intéressante, qui permet également de financer ses études.

Le salaire brut médian annuel varie selon l'activité dominante, le lieu de l'activité, la taille de l'entreprise, mais aussi selon le type de contrat. Il est de 50 100 € pour les femmes, alors que celui des hommes est de 58 900 €, soit 18 % de plus. En 2019, il était de 49 700 €, tandis que celui des hommes était de 60 120 €, soit 21 % de plus. L'écart entre les salaires médian entre les femmes et les hommes ingénieurs semble se réduire, mais ce constat est à nuancer en raison du ralentissement de la fluidité du marché du travail pendant les années Covid. Le salaire évolue en fonction de la tranche d'âge, ce qui permet de relever que le salaire des ingénieures évolue de manière moins conséquente que celui des ingénieurs.

Concernant l'emploi, les CDD sont deux fois plus nombreux chez les femmes que chez les hommes. On constate un écart de près de 8 points au niveau des CDI en défaveur des femmes ingénieures. Si les femmes ingénieures connaissent le plein emploi (moins de 5 % de chômage) et 72 % d'entre elles n'ont jamais connu de période de chômage depuis le début de leur carrière, 42 % des femmes ingénieures ne possèdent aucune responsabilité (contre 33 % des ingénieurs hommes), toutes formes de responsabilités confondues (hiérarchiques, budgétaires ou portant sur des résultats financiers). Ceci a évidemment un impact sur les salaires, puisque les responsabilités vont de pair avec un niveau de salaire plus élevé.

Les ingénieures sont les plus représentées dans de nombreux secteurs comme celui de l'industrie (35 %), des activités tertiaires (hors sociétés de services) (35 %) et sociétés de services et édition de logiciels (13 %). D'autre part, les femmes sont plus représentées que les hommes dans les secteurs du tertiaire, de l'agriculture, de la sylviculture et de l'eau et la dépollution, qui sont également les moins rémunérateurs. Les études, la recherche et la conception sont les activités les plus représentées chez les ingénieurs, femmes ou hommes. Les postes de direction générale arrivent en deuxième position des activités les moins représentées dans la population des femmes, alors qu'ils sont dans le top 4 des activités où l'on retrouve le plus d'hommes. Environ un quart des ingénieurs femmes ou hommes exercent des fonctions dans lesquelles on n'imagine pas forcément des ingénieurs, telles que commerciales, marketing, audit & gestion.

D'après l'étude menée, la part des femmes ressentant de l'inquiétude envers leur entreprise augmente en fonction de l'âge, ce qui signifierait qu'elles sont de moins en moins confiantes envers leur entreprise au fil de leur carrière professionnelle (la part de femmes (très) inquiètes passe de 11 à 19 % entre les moins de 30 ans et les 50-64 ans). Il en est de même pour le désenchantement des femmes envers leur entreprise, bien que la majorité reste enthousiaste ou neutre, toutes générations confondues. On peut y voir la conséquence de l'expérience des difficultés à progresser dans leur carrière.

« La pénurie d'ingénieurs commence à se faire ressentir dans le monde de l'industrie. Chaque année en France, il faudrait 60 000 nouveaux ingénieurs, or seulement 44 000 sont formés par an. De plus, avec la réforme du bac, les jeunes et surtout les filles choisissent de moins en moins les filières scientifiques » précise Aline Aubertin, présidente de l'association.

• Source : Femmes Ingénieures, 12/01/2023.

*L'étude s'appuie sur les données recueillies lors de l'enquête annuelle de la Société des Ingénieurs et Scientifiques de France (IESF) parue en 2022 et basée sur des données 2021. Le sondage repose sur plus de 52 000 réponses, dont 12 730 de femmes ingénieures.



Biomimétisme

Il y a du génie dans la nature !

J.-P. Camborde

160 p., 26 €

Éditions Quæ, 2022

Selon le Ministère de la transition écologique et de la cohésion des territoires, le biomimétisme est une démarche consistant à « aller chercher [son] inspiration, pour une innovation durable, dans la nature, où l'on trouve des stratégies à la fois performantes, efficaces et résilientes pour synthétiser et dégrader des matériaux, se fixer ou se déplacer, stocker ou distribuer l'énergie, traiter l'information, organiser les réseaux et les échanges, et bien d'autres choses encore ».

C'est aussi, selon l'auteur de cet ouvrage, une démarche d'innovation qui fait appel au transfert et à l'adaptation des principes et stratégies élaborés par les organismes vivants et les écosystèmes, afin de produire des biens et des services de manière durable et rendre les sociétés humaines compatibles avec la biosphère.

Une fois cette définition bien établie, l'auteur nous entraîne dans une trentaine d'exemples bien choisis. Le

premier est celui qui, directement inspiré des ailes de requins, a conduit l'industrie aéronautique à équiper la plupart des avions de ligne de « sharklets », un barbarisme anglais désignant des dispositifs d'extrémité de voilure, qui permettent d'améliorer l'aérodynamisme de l'appareil ainsi que sa portance, réduisant la consommation de carburant de 3,5 %. De plus, en s'inspirant de la peau de ces mêmes requins, l'entreprise américaine Sharklet a réussi à mettre au point des nouveaux revêtements réduisant de 94 % la propagation des bactéries par rapport à une surface classique ; de quoi lutter contre les infections nosocomiales.

Autre exemple si fascinant et pourtant si simple : celui des araignées, dont les toiles sont des merveilles de technologies combinant légèreté et solidité que l'homme voudrait bien maîtriser.

Dans le même monde animal, ce sont également les applications bio-inspirées des vols des étourneaux en nuées, ou encore de la nage intermittente du petit poisson, le nez rouge, pour faire voler en essaim des drones et réaliser des tâches collectives. De telles intelligences collectives se retrouvent chez les fourmis, et l'auteur voit là également une possibilité de développer une intelligence collective pour l'homme et de lutter contre les « fake news ».

L'étude du monde végétal représente également une source de bio-inspiration

avec l'automédication animale comme celle chez les chimpanzés, les champignons dépollueurs, les algues protectrices. Mettre côte à côte papillons, solaire et énergies renouvelables semble aberrant et pourtant, l'air et la chitine, constituant une partie de leurs ailes, réussit à faire de l'optique, de la mécanique, de la thermique et de la fluïdique, laissant envisager de nouveaux matériaux inspirés du vivant.

Les autres chapitres, intitulés Une lumière naturelle, Une bouilloire bio-inspirée, Le ver donneur de sang, Une colle qui aime l'eau, Le scarabée collecteur d'eau, Le manchot et les bactéries, Le lotus et le fakir... sont tout autant de titres évocateurs et d'exemples passionnants qu'il est impossible de décrire ici. Toutefois, précisons que les deux exemples bien connus de notre communauté de chimistes sont celui de Claude Grison avec la dépollution de sites miniers par des plantes, et celui de Marc Fontecave sur des mimes de catalyseurs chimiques naturels comme sources d'énergie alternative.

Cet ouvrage très pédagogique s'adresse à un large public. Il est de présentation très soignée avec une riche iconographie. Seul petit bémol : l'absence de bibliographie, même succincte, qui aurait été un plus, pour celui qui veut aller un peu loin dans l'analyse.

Claude Monneret

45
Sc
21

Culture
iencesChimie



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>



Agenda

27 février 2023

3rd International conference on green chemistry and catalysis

Webinar

<https://green-catalysis.conferenceseries.com>

4 mars 2023

Colloque inaugural des JNI 2023

10^e Journées nationales de l'ingénieur

Webconference

Thème : Transition énergétique et écologique.

<https://jni.iesf.fr>

8-10 mars 2023

3rd MOMENTOM international congress

Saclay

Thème : « Energy at the crossroads ».

<https://momentom2023.sciencesconf.org>

21-24 mars 2023

FJS 2023

JungChemikerForum

Giessen (Allemagne)

<https://symposium.jcf.io>

27-30 mars 2023

GFECI 2023

Réunion annuelle du Groupe français d'étude des composés d'insertion

Biarritz

Voir p. 54.

<https://gfeci2023.sciencesconf.org>

28-30 mars 2023

SEP 23

15^e Congrès de l'Association

Francophone des Sciences Séparatives

Paris

www.sep2023.fr

4 avril 2023

Estimations des incertitudes de mesure

Premier pas

Paris & online

www.cfmetrologie.com/fr/journee-technique/estimations-des-incertitudes-de-mesure-91-detail

25-27 avril 2023

JEC world 2023

International composites show

Paris Nord Villepinte

www.jeccomposites.com/events/jec-world-2023

10-11 mai 2023

NeMMo 2023

New materials for future mobility

Nantes

www.sfip-plastic.org/evenements/2871

11-12 mai 2023

IWMPG 12

12th International workshop

on molecular and physical gastronomy

Palaiseau

<https://icmpg.hub.inrae.fr/international-activities-of-the-icmpg/iwmpg/iwmpg-12>

15-17 mai 2023

CP2P'23

France/Switzerland/Germany

conference on photochemistry, photophysics and photosciences

Mulhouse

<https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2023/01/221216-flyer-CP2P-v2-light.pdf>

22-23 mai 2023

3rd International conference on lipid droplets

& oleosomes

Wageningen (Pays-Bas)

<https://lipiddropletsoleosomes.org>

22-24 mai 2023

JCAT53

53^e Journées de calorimétrie et analyse thermique

Palaiseau

<https://jcat53.sciencesconf.org>

22-26 mai 2023

Gecom-Concoord 2023

Fournols

<https://gecomconcoord23.sciencesconf.org>

23-25 mai 2023

Ceramics network

Limoges

<https://ceramicnetwork2023.vimeet.events/en/question/464>

10-13 juin 2023

ACSMEDI-EFMC medicinal chemistry frontiers 2023

Boston (États-Unis)

www.medchemfrontiers.org

14-16 juin 2023

XXII EuroFoodChem congress

Belgrade (Serbie)

<https://xxiieurofoodchem.com>

18-21 juin 2023

Fluoropolymer 2023

Denver (CO, États-Unis)

www.polyacs.net/23fluoropolymer

18-22 juin 2023

ISOS 2023

47th "A. Corbella" international

summer school on organic synthesis

Gargnano (Italie)

<https://corbellasummerschool.unimi.it>

26-27 juin 2023

Li3

International workshop on the characterisation and quantification of lithium

Paris

Thème : « From the micro- to the nanoscale, from mining to energy ».

<https://cqlmns.sciencesconf.org>

27-28 juin 2023

La microbiologie du sol au service d'une agriculture durable

Romainville

<https://asso.adebiotech.org/la-microbiologie-du-sol-au-service-dune-agriculture-durable-diagnostics-et-solutions-innovantes>



© Eric Jacobsen.

Eric N. Jacobsen, ambassadeur CNRS des sciences chimiques, entamera le 21 février une série de conférences dans plusieurs laboratoires français*.

Professeur à l'Université de Harvard (Dept. of Chemistry & Chemical Biology, Cambridge, E.-U.), Eric N. Jacobsen élabore de nouvelles réactions en catalyse asymétrique et met en œuvre des techniques de pointe appliquées à la compréhension des mécanismes impliqués dans ces réactions.

*<https://www.inc.cnrs.fr/cnrsinfo/institut-de-chimie-souhaite-la-bienvenue-eric-jacobsen-ambassadeur-cnrs-des-sciences>

Les sociétés de Chemistry Europe s'engagent pleinement dans la publication en libre accès



En mai 2022, les représentants des seize sociétés de chimie du consortium Chemistry Europe [1] (dont la SCF) ont décidé de choisir *ChemElectroChem* comme premier titre de leur portefeuille de dix-neuf revues à passer d'un modèle d'abonnement payant des lecteurs à un modèle de libre accès payant pour les auteurs [2].

Chemistry Europe a depuis plusieurs années l'expérience de la publication en libre accès. Après le lancement de sa première revue en libre accès, *ChemistryOpen*, dont le premier volume a été publié en 2012, Chemistry Europe a élargi son portefeuille de libre accès en 2021 en incluant *Analytical Science Advances* et *Electrochemical Science Advances* et en lançant *Chemistry-Methods*. De plus, Chemistry Europe vient d'annoncer le lancement d'un nouveau journal en libre accès, qui portera justement le nom de *Chemistry Europe*. Cette revue éponyme, en accès libre intégral, sera lancée en

2023 et portera les valeurs fondamentales du consortium en publiant des articles de haute qualité et à fort impact dans tous les domaines de la chimie [3].

Les articles en libre accès bénéficient d'une visibilité, de téléchargements et de citations accrus par rapport aux articles sur abonnement et sont plus facilement accessibles aux chercheurs du monde entier qui peuvent les utiliser pour approfondir et développer leurs résultats. Le concept de l'édition en libre accès existe depuis longtemps, mais son développement est toujours en évolution et la meilleure façon de réaliser la science ouverte n'est pas encore établie. Néanmoins, Chemistry Europe s'adapte à l'évolution des besoins de la communauté scientifique. Pour compléter son portefeuille de revues spécifiquement conçues en libre accès, Chemistry Europe a fait le premier pas vers la transition de son portefeuille existant avec des revues hybrides. Le 18 octobre 2022, cette transition a véritablement commencé avec la reconfiguration du système de traitement des manuscrits de *ChemElectroChem* [4], de telle sorte que tous les articles acceptés ultérieurement soient publiés en accès libre selon les termes d'une licence Creative Commons. Cela signifie que *ChemElectroChem* est en bonne voie pour être entièrement en accès libre à partir du 1^{er} janvier 2023. Pour plus d'informations sur cette transition et les raisons de cette décision, nous vous invitons à lire l'éditorial de la rédactrice en chef de *ChemElectroChem*, Dr. Kate Lawrence [5].

Grâce à l'affiliation avec Wiley, les auteurs de Chemistry Europe peuvent souvent bénéficier d'accords de transformation et de comptes « Wiley Open Access », qui sont tous adaptés aux besoins individuels du partenaire respectif. Pour plus d'information, vous pouvez vous adresser à votre bibliothécaire ou consulter le site Internet des services aux auteurs de Wiley (Wiley Author Services [6]) où vous pourrez savoir si votre institution prend en charge les frais de traitement des articles (APC). Nous rappelons également (voir *L'Act. Chim.* d'octobre 2022, p. 61) qu'un accord de publication (« Publish & Read ») a été négocié par Couperin pour les revues Wiley pour la période 2022-2024 [7].

Gilberte Chambaud

Chargée des relations SCF-Chemistry Europe

[1] <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com>

[2] <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/journal/21960216>

[3] <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/journal/27514765>

[4] www.editorialmanager.com/celc/default2.aspx

[5] <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/celc.202200879>

[6] <https://authorservices.wiley.com/home.html>

[7] <https://authorservices.wiley.com/author-resources/Journal-Authors/open-access/affiliation-policies-payments/couperin-agreement.html>

Prix des divisions 2023

Appel à candidatures

Catalyse

Trois prix seront décernés cette année :

Prix de thèse

Ce prix (300 €) récompense un(une) doctorant(e) pour l'excellence de ses travaux scientifiques dans le domaine de la catalyse sous tous ses aspects. Les candidat(e)s doivent avoir soutenu leur thèse après le 1^{er} septembre 2021.

Le dossier devra être rédigé en anglais afin de pouvoir être inclus dans les dossiers examinés par la division pour envoi fin mars au prix de thèse de l'EFCATS.

Prix Jeune chercheuse/Jeune chercheur

Ce prix (1 000 €) récompense un (ou une) jeune chercheur, enseignant-chercheur ou ingénieur ayant apporté une contribution scientifique majeure à la catalyse sous tous ses aspects. Les candidat(e)s devront avoir au plus 40 ans en 2023 ; une prolongation de la limite d'âge pourra être accordée (maternité...).

Prix Innovation

Ce prix (1 000 €) honore une personnalité du monde académique ou industriel français, dont les recherches en catalyse ont conduit à des innovations marquantes sur le plan technologique ou économique (licences d'exploitation de brevets, commercialisations de produits ou de procédés, développement de procédés à l'échelle industrielle...).

Les prix seront remis lors du congrès du GeCat qui se tiendra du 6 au 9 juin 2023 à Dunkerque. Les récipiendaires s'engagent à être présents à cette manifestation et à y donner une présentation orale, ainsi qu'à rédiger d'ici fin 2023 un article sur son domaine d'activité qui paraîtra dans *L'Actualité Chimique*.

Informations et envois des dossiers : Eric Marceau*, président de la DivCat.

Date limite de réception des dossiers : 23 février 2023.

• <https://new.societechimiquedefrance.fr/divisions/catalyse/prix-et-laureats-catalyse>

*eric.marceau@univ-lille.fr

Chimie durable

La division lance deux appels à candidatures pour l'année 2023 : un prix de thèse et un prix de médiation scientifique.

Prix de thèse

Ce prix récompense un jeune docteur ayant soutenu sa thèse en 2021-2022 et accompli un travail remarquable dans le domaine de la chimie durable. Le prix (500 €) comprend également une inscription gratuite à un colloque en chimie durable.

Prix de médiation/vulgarisation scientifique

Ce prix récompense une réalisation remarquable dans le domaine de la chimie durable effectuée en 2022-2023. Ces réalisations, qui peuvent être très diverses (vidéo, bande dessinée, revue, jeu, etc.) doivent être destinées à un public de non-spécialistes. Le prix (500 €) comprend une inscription gratuite à un colloque en chimie durable.

Les dossiers sont à adresser **avant le 30 avril 2023** (minuit) au président de la division*.

• <https://new.societechimiquedefrance.fr/divisions/chimie-durable/prix-chimie-durable-2023>

*chimiedurable@societechimiquedefrance.fr

Chimie industrielle

Prix DCI 2023

La division attribuera le prix de la DCI à une personne ayant accompli un travail remarquable dans le domaine de la chimie industrielle, notamment dans la création ou le développement d'une nouvelle entreprise en chimie. Le prix (1 500 €) comprend également une inscription gratuite au prochain congrès de la DCI en 2024 (French Industrial Chemistry Symposium, FICS).

Les dossiers sont à adresser **avant le 30 juin 2023** (minuit) au président de la DCI*.

• <https://new.societechimiquedefrance.fr/divisions/chimie-industrielle/prix-et-laureats-chimie-industrielle>

*chimieindustrielle@societechimiquedefrance.fr

Enseignement-formation

Prix de la DEF 2023

Ce prix permet de reconnaître et de valoriser l'investissement pédagogique d'un(e) enseignant(e) ou d'une équipe pédagogique. Il récompense des travaux et/ou un engagement reconnu en matière d'enseignement et/ou de formation en lien avec la chimie. Les candidatures peuvent être faites à titre individuel ou au titre d'une équipe pédagogique et doivent être accompagnées d'une description argumentée des activités d'enseignement, des responsabilités dans le domaine de l'enseignement et d'une réflexion sur les pratiques pédagogiques mises en place.

Date limite d'envoi des dossiers : 30 avril 2023.

• <https://new.societechimiquedefrance.fr/divisions/enseignement-formation/appele-a-candidatures-prix-de-la-def2023/>

Manifestations

27-30 mars 2023

GFECI 2023

Journées du Groupe français d'étude des composés d'insertion

Biarritz

La réunion annuelle du Groupe français d'étude des composés d'insertion (GFECI) est organisée par l'Institut de chimie de la matière condensée (ICMCB). L'objectif de cette manifestation est de permettre la rencontre et de faciliter les discussions entre les différents acteurs de la recherche sur les composés d'insertion, qu'ils soient universitaires ou industriels. Ce colloque permet aux jeunes chercheurs (doctorants et post-doctorants notamment) de présenter leurs travaux les plus récents devant des chercheurs confirmés et des industriels afin de renforcer leur réseau.

Conférenciers au programme : Laurent Cario (IMN), Camélia Ghimbeu (IS2M), Elodie Salager (CEMHTI) et Matthieu Saubanière (ICGM).

• <https://gfeci2023.sciencesconf.org>

GECat 2023
Dunkerque du 6 au 9 juin 2023

Thème 1 : Préparation et caractérisation de catalyseurs
Sébastien ROYER (UCCS, Lille)

Thème 2 : Catalyse hybride ou multifonctionnelle (enzymatique,...)
Claude JOLIVALT (LRS, Paris)

Thème 3 : Energies alternatives (H₂, CO₂,...)
Moritz SCHREIBER (TotalEnergies)

Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

<https://gecat2023.sciencesconf.org/>

Les OLED à couche unique

Vers des dispositifs électroniques simplifiés pour la transition écologique

L'éclairage représente environ 19 % de la consommation électrique mondiale (6 % des gaz à effet de serre) [1]. Diminuer cette part de la consommation est un enjeu important pour le futur qui passe par la rénovation de l'éclairage. Dans ce contexte, les diodes organiques électroluminescentes (OLED) apparaissent comme une des solutions d'avenir. En effet, dans un rapport de 2016, l'ADEME (Agence de la transition écologique) prévoit une baisse de 45 % de la consommation électrique liée à l'éclairage dans les logements à l'horizon 2030 et met en exergue l'utilisation des OLED dans cette évolution [2].

OLED, PhOLED et SL-PhOLED

Une OLED est un dispositif électronique qui émet de la lumière sous l'effet d'un champ électrique. Elle est généralement composée de deux électrodes qui permettent l'injection des charges, d'une couche émissive de lumière à base de semi-conducteurs organiques et d'autres couches intermédiaires, elles aussi à base de semi-conducteurs organiques, placées entre les électrodes et la couche émissive afin d'améliorer le rendement de conversion de l'énergie électrique en énergie lumineuse (EQE).

Cette révolution OLED, bien que déjà en marche [2-3], se heurte encore à certains écueils. La production des OLED est en effet énergivore car les procédés de fabrication nécessitent d'évaporer de nombreuses couches de matériaux organiques. Diminuer le coût énergétique de leur fabrication (diminution de l'empreinte environnementale) et les rendre plus respectueuses de l'environnement (*i.e.* faciliter leur recyclage) est donc un enjeu majeur pour le futur de l'éclairage à bas coût. Simplifier leur architecture physique en diminuant leur nombre de couches est une stratégie scientifique qui a depuis longtemps été considérée mais qui n'a que très récemment commencé à porter ses fruits.

Dans une OLED, la couche émissive est le « cœur » du dispositif car c'est elle qui permet l'émission de lumière soit par des phénomènes de fluorescence, de phosphorescence ou de fluorescence retardée, qui constituent aujourd'hui les trois grands mécanismes photophysiques mis en jeu.

Les OLED phosphorescentes (PhOLED) sont aujourd'hui les dispositifs les plus matures de la technologie. Depuis leur découverte en 1998 [4], leurs performances ont considérablement augmenté, atteignant aujourd'hui des valeurs extrêmement élevées (EQE > 25 %) [5-7]. Ces hautes performances sont notamment dues à leur architecture (*figure 1*). En effet, une PhOLED est constituée, en plus de la couche émissive et des électrodes, d'un empilement de couches organiques fonctionnelles dont le rôle est de maximiser le rendement d'émission de lumière. Ces PhOLED sont appelées multi-couches (« multi-layer » PhOLED : ML-PhOLED ; *figure 1*, gauche). Ces différentes couches vont permettre non seulement d'assurer une excellente injection des charges dans le dispositif (génération d'un trou et d'un électron dans la PhOLED), mais également d'assurer leur transport et leur recombinaison (formation d'une paire « électron-trou » appelée exciton) au sein de la couche émissive. Ces couches intermédiaires ont donc un rôle prépondérant dans les hautes performances des PhOLED et sans elles, leurs performances chutent de manière

drastique. Pourtant, les PhOLED dites monocouches (« single-layer » PhOLED : SL-PhOLED), constituées uniquement de la couche émissive et des électrodes (*figure 1*, droite), ont toujours suscité un vif intérêt car elles représentent, du fait de leur extrême simplicité, le graal de la technologie [8]. Comment réussir à simplifier les PhOLED multi-couches en ôtant les différentes couches organiques fonctionnelles tout en maintenant de hautes performances ? C'est la question à laquelle les chercheurs ont essayé de répondre depuis environ vingt ans.

Pour maintenir un haut rendement lumineux, sans les différentes couches, l'injection, le transport et la recombinaison des charges dans une SL-PhOLED doivent être assurés par la couche émissive et donc par les molécules qui la composent. Dans une PhOLED, la couche émissive est composée d'un couple matrice hôte organique (90/95 %) - émetteur phosphorescent (complexe organométallique généralement d'iridium, 10/5 %). Le principe de fonctionnement est basé sur la génération d'excitons dans la matrice organique puis leurs transferts vers l'émetteur phosphorescent par une cascade de transferts d'énergie des états singulet et triplet [4].

Ainsi, pour obtenir une SL-PhOLED performante, la matrice hôte doit répondre à un cahier des charges très précis qui doit pouvoir permettre de s'affranchir des couches fonctionnelles. Année après année, les designs moléculaires des matrices se sont affinés permettant ainsi d'améliorer les performances des dispositifs [9-12]. Le design appelé D-spiro-A (« donor-spiro-acceptor »), qui consiste à relier une unité riche en électrons à une unité pauvre en électrons en induisant entre elles une rupture de conjugaison via un pont spiro, s'est révélé particulièrement efficace (*figure 2*). Grâce à ce type de design, qui permet un bon contrôle des propriétés électroniques, les performances des SL-PhOLED ont peu à peu augmenté. Ces avancées ont permis de rapporter en septembre 2022 un record de performance dans le domaine (EQE > 22 %) [12] et montrent clairement que les SL-PhOLED peuvent aujourd'hui concurrencer leurs homologues multicouches.

Une caractéristique est particulièrement importante pour obtenir une SL-PhOLED performante : l'ambipolarité du transport de charges de la couche émissive. En effet, du fait de l'absence de couches de transport, la couche émissive (et donc les molécules qui la composent : la matrice hôte et le complexe phosphorescent) doit posséder un caractère ambipolaire, c'est-à-dire des mobilités pour les

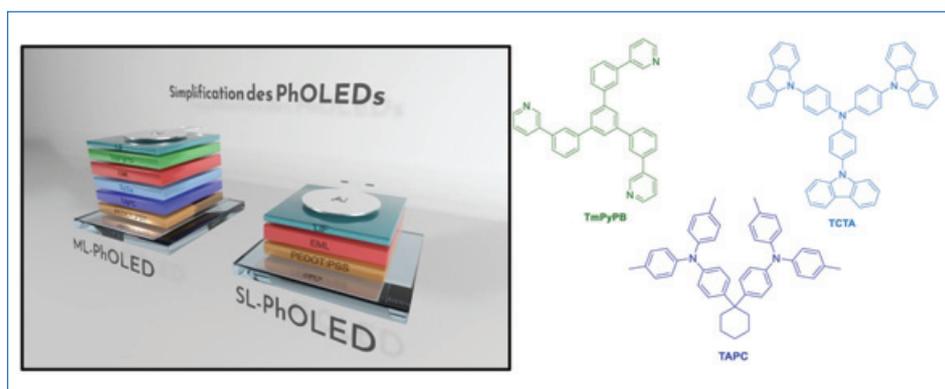


Figure 1 - À gauche : exemple d'architecture de ML-PhOLED et de SL-PhOLED. L'aluminium (Al) et l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) sont la cathode et l'anode respectivement, LiF et PEDOT-PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrène sulfonate) de sodium) sont les injecteurs d'électrons et de trous respectivement ; TmpyPB, TCTA et TAPC sont des exemples de couches fonctionnelles utilisées pour améliorer le transport et la recombinaison des charges ; EML (« Emissive layer ») est la couche émissive de lumière. À droite : structures moléculaires de TmpyPB, TCTA et TAPC.

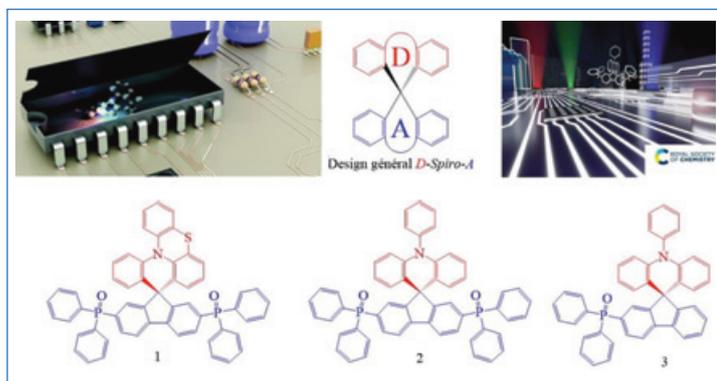


Figure 2 - Design moléculaire D-Spiro-A (en haut) et exemples de structures moléculaires (1-3) utilisées comme matrice hôte dans des SL-PhOLED (en bas) [9-10].

deux porteurs de charges, trous et électrons (μ_e et μ_h), élevées mais surtout équilibrées. En effet, plus le ratio des mobilités électrons et trous (μ_e/μ_h) sera proche de 1, plus l'efficacité des recombinaisons électron-trou dans la couche émissive sera importante et donc plus la PhOLED sera performante. Ce paramètre d'équilibre dans le transport des charges est donc particulièrement important. Si contrôler l'ambipolarité de la matrice hôte est déjà une tâche difficile, contrôler celle de la couche émissive dans sa globalité (le couple matrice hôte/complexe phosphorescent) l'est encore plus. Récemment, notre équipe a réussi à montrer l'importance de cette ambipolarité dans l'efficacité des SL-PhOLED [12]. La couche émissive étudiée était constituée d'une matrice hôte possédant un design D-spiro-A (molécule 3, figure 2) et d'un émetteur phosphorescent vert (complexe d'iridium phosphorescent $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ (bis[2-(2-pyridinyl-N)phényl-C](acétylacétate)iridium(III)). La matrice seule ne possède pas une bonne balance des mobilités de trou et d'électron, la mobilité des trous étant deux mille fois plus élevée que celle des électrons ($1,1 \times 10^{-4}$ et $5,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement), mais l'ajout de l'émetteur phosphorescent (grâce à ses propriétés de transport intrinsèque et l'arrangement intermoléculaire induit) permet de venir modifier le transport global de la couche émissive, conduisant à des valeurs de mobilités trous et électrons plus équilibrées ($7,2 \times 10^{-7}$ et $7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les trous et les électrons respectivement). De ce fait, les performances des SL-PhOLED obtenues se sont avérées très élevées, dépassant les 22 % d'EQE, faisant de ce dispositif la SL-PhOLED la plus performante rapportée dans la littérature (toutes couleurs confondues) [12]. Ces travaux ont ainsi permis non seulement d'augmenter les performances des SL-PhOLED émettrices de lumières rouge, verte et bleue, mais surtout de progresser dans la compréhension des paramètres électriques et de leur corrélation avec les structures moléculaires [9-12] (figure 3).

Pour conclure, bien que connues depuis des dizaines d'années, les PhOLED dites « monocouches » représentent une nouvelle classe de dispositifs simplifiés, très prometteurs pour le futur de la technologie OLED. Longtemps restés cantonnées à des curiosités de laboratoire, les SL-PhOLED renaissent aujourd'hui avec des performances dépassant 22 % d'EQE. Les avancées fantastiques en termes de design moléculaire des matrices hôtes et de compréhension de l'ensemble des paramètres qui régissent ces performances sont, sans nul doute, à la base de cette renaissance. Simplifier l'électronique et réduire ses déchets sont aujourd'hui des enjeux majeurs pour le futur et les avancées des laboratoires de

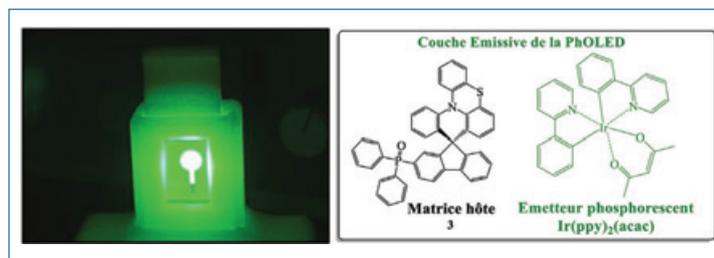


Figure 3 - SL-PhOLED verte utilisant la couche émissive la plus performante de la littérature (2022, EQE > 22 %) [12].

recherches sont capitales dans ces nouvelles technologies [13]. Les récentes avancées dans le domaine des SL-PhOLED donnent un souffle nouveau à cette technologie qui devra être considérée avec attention. Développer des SL-PhOLED émettrices de lumière blanche est le prochain défi à relever dans le domaine et représentera une étape clé vers l'éclairage du futur.

L'auteur remercie l'ensemble des collaborateurs qui ont contribué au développement de ces thématiques dans l'équipe depuis quinze ans et tout particulièrement Joëlle Rault-Berthelot, Cassandre Quinton, Fabien Lucas, Emmanuel Jacques et Clément Brouillac, ainsi que l'ANR (projets MEN IN BLUE et SPIRO-QUEST), l'ADEME et la Région Bretagne (projets ECOELEC et DIADEM) pour leurs soutiens financiers. Crédits photos : Fabien Lucas.

- [1] Rapport du Syndicat de l'Éclairage, 2013, www.syndicat-eclairage.com/presentation/les-chiffres-clefs/#:~:text=L'%C3%A9clairage%20et%20sa%20consommation%20d'%C3%A9nergie&text=L'%C3%A9clairage%20repr%C3%A9sente%2019%20%25%20de,gaz%20%20C%3%A0%20eff et%20de%20serre
- [2] Rapport de l'Ademe, Juil. 2016, www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/fiche-evolution-habitat-2050.pdf
- [3] R. Mertens, *The OLED Handbook: A Guide to OLED Technology, Industry & Market*, 2019.
- [4] M.A. Baldo *et al.*, Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices, *Nature*, **1998**, 395, p. 151-154.
- [5] C.-C. Lin *et al.*, Molecular design of highly efficient thermally activated delayed fluorescence hosts for blue phosphorescent and fluorescent organic light-emitting diodes, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, p. 1527-37.
- [6] F.C. Kong *et al.*, Pure hydrocarbon materials as highly efficient host for white phosphorescent organic light-emitting diodes: a new molecular design approach, *Angew Chem Int Ed Engl.*, **2022**, 61, e202207204.
- [7] Q. Wang *et al.*, Evolution of pure hydrocarbon hosts: simpler structure, higher performance and universal application in RGB phosphorescent organic light-emitting diodes, *Chem. Sci.*, **2020**, 11, p. 4887-94.
- [8] C. Poriel, J. Rault-Berthelot, Designing host materials for the emissive layer of single-layer phosphorescent organic light-emitting diodes: toward simplified organic devices, *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31, 2010547.
- [9] F. Lucas *et al.*, Spirophenylacridine-2,7-(diphenylphosphineoxide)-fluorene: a bipolar host for high-efficiency single-layer blue phosphorescent organic light-emitting diodes, *Adv. Opt. Mater.*, **2020**, 8, 1901225.
- [10] F. Lucas *et al.*, Universal host materials for red, green and blue high-efficiency single-layer phosphorescent organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, p. 16354-367.
- [11] F. Lucas *et al.*, Quinolinophenothiazine as an electron rich fragment for high efficiency RGB single-layer phosphorescent organic light-emitting diodes, *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5, p. 8066-77.
- [12] F. Lucas *et al.*, Simplified green-emitting single-layer phosphorescent organic light-emitting diodes with an external quantum efficiency > 22%, *Chem. Mater.*, **2022**, 34, p. 8345-55.
- [13] N. Savage, Tomorrow's industries: from OLEDs to nanomaterials, *Nature*, **2019**, 576, S20.

Cette fiche a été préparée par **Cyril PORIEL**, directeur de recherche au CNRS, Institut des sciences chimiques de Rennes (cyril.poriel@univ-rennes1.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jp foulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.

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 :

- De la vigne aux vins (décembre 2022) : 20 €
- La diffusion de neutrons (octobre 2022) : 20 €
- Le fer en catalyse : un élément d'avenir (mai-juin 2022) : 32 €
- Répondre aux menaces : explosifs, déminage et management de crises (avril 2022) : 20 €
- La chémobiologie explore le vivant (décembre 2021) : 20 €
- Hydrogène décarboné (octobre 2021) : 20 €
- De la chimie du solide aux batteries de demain (juillet-août 2021) : 20 €
- Substances naturelles et chimie durable (mai 2021) : 20 €
- Radiochimie et chimie sous rayonnement (mars-avril 2021) : 32 €
- Le jubilé du Groupe Français d'Études & d'Applications des Polymères (nov.-déc.-janv. 2020-2021) : 32 €
- 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 €



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

Dernières parutions :

- Chimie et agriculture durable (nov. 2022) : 25 €
- Chimie et énergies nouvelles (mars 2022) : 25 €
- Chimie et lumière (janv. 2021) : 25 €
- Chimie et nouvelles thérapies (sept. 2020) : 25 €
- 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 €



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

Congrès SCF2023



26 – 28 juin 2023

**Cité des Congrès
de Nantes**

Chimie, Lumière, Couleur

**Week-end grand public
au Musée de Nantes :
24 – 25 juin 2023**

www.scf2023.fr | contact@scf2023.fr