

N° 476 - SEPTEMBRE 2022

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



**ART ET CHIMIE
DU VERRE**

**CHIMIE ET
ANTIFRAUDE**

**CATALYSE
CRÉATIVE**

Chimie et

Déjà 24 titres...



Complétez votre collection !

- Chimie et lumière
- Chimie, aéronautique et espace
- Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies
- Chimie et technologies de l'information
- Chimie et biologie de synthèse
- La Chimie et la mer
- La Chimie et la nature
- La Chimie et l'habitat
- Chimie et expertise
- Sécurité des biens et personnes
- La Chimie et les grandes villes
- Chimie et transports
- vers des transports décarbonés
- Chimie et enjeux énergétiques
- Chimie et énergies nouvelles
- Chimie et changement climatique
- Chimie et expertise
- Santé et environnement
- La Chimie et la santé
- Chimie et cerveau
- La Chimie et l'alimentation
- La Chimie et le sport
- Chimie, dermo-cosmétique et beauté
- Chimie et nouvelles thérapies
- La Chimie et les sens
- La Chimie et l'art
- Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité

Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

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
Responsable de L'Actualité Chimique Découverte :
Minh-Thu Dinh-Audouin

COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, C. Bresson, K. Cariou, P. Colomban,
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.vuillemin@ffe.fr

ISSN version papier 0151 9093
ISSN version électronique 2105 2409

© SCF 2022 – Tous droits de reproduction réservés

Dépôt légal : septembre 2022

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite 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.



Hommage aux bâtisseurs

Les vacances sont derrière nous et nous allons essayer de voir l'avenir au travers des avancées positives des sciences et parmi elles, la chimie.

Ce n'est pas nier l'actualité mais simplement croire que les chercheurs, enseignants, ingénieurs, bâtisseurs sont tous mobilisés pour rendre le monde plus beau !

Adhérents à la SCF ou simples lecteurs de *L'Actualité Chimique*, vous avez ou allez participer à la restauration de Notre-Dame de Paris. Celles et ceux qui œuvrent aujourd'hui pour la restauration ne sont pas tous chimistes, mais la Maison de la Chimie et son ex-président Bernard Bigot lui ont dédié un colloque, un site et un livre à venir. Bernard Bigot ne verra pas l'œuvre achevée, mais là où il est, il suivra la restauration.

L'Année du verre, surprises et merveilles

Le verre est tellement associé à notre vie que nous en oublions les origines. Êtes-vous sûrs de tout savoir sur les matériaux, les usages, les transformations ? Nos collègues de la Société Française de Physique (SFP) y consacrent un numéro et *L'Actualité Chimique* a choisi d'égrener des facettes historiques, artistiques, biologiques et chimiques...

dans les prochains numéros. La couverture de ce numéro éveillera votre curiosité.

La catalyse, encore et toujours

Trois articles très différents attestent de la vivacité et de la créativité des chercheurs et ingénieurs pour faire face aux enjeux de la chimie : certains s'attachent à la prédiction d'un catalyseur optimal (Joël Barrault), d'autres cherchent et proposent des alternatives aux métaux précieux avec la catalyse enzymatique (Juliette Martin et Pierre Gilles), et enfin Philipp Gotico s'inspire des subtilités de la Nature.

Des histoires insolites et généreuses

Du point de vue historique, la découverte des acides tartriques a fortement aidé à la compréhension de la chiralité, mais savez-vous comment la chimie participe à l'antifraude ? À découvrir aussi : comment faire de la cuisine un laboratoire de physique-chimie. Vous ne savez pas ? L'auteur ou un collègue vous racontera !

Bonne rentrée,

Patricia Pineau
Rédactrice en chef

Bernard Bigot : chimiste, dirigeant, bâtisseur

© ITER Organization.



À la Maison de la Chimie et au siège de la Société Chimique de France, nous connaissons tous le nom de Bernard Bigot⁽¹⁾, et selon nos activités et intérêts, nous l'avions côtoyé, sollicité, écouté, lu ; nous le croisons tous grâce aux articles de *L'Actualité Chimique* ou aux activités et événements communs. Nous n'allons pas ici établir une liste, mais revenir sur des temps forts ou initiatives menées en commun et dont nous gardons un souvenir et un grain de fierté d'avoir été impliqués.

Les colloques « Chimie et... »

Deux fois par an, depuis 2007, la Maison de la Chimie réunissait dans ses amphis des lycéens et des scientifiques, enseignants ou chercheurs, universitaires ou industriels. Les porte-paroles et conférenciers s'efforçaient d'être accessibles et interagissaient avec le public sur des sujets aussi divers que la santé, l'alimentation, l'art, la beauté, les nanomatériaux, l'aéronautique et l'espace, les énergies nouvelles, la sécurité, les technologies de l'information, l'habitat...⁽²⁾. Le public pouvait interroger les conférenciers et les échanges étaient enregistrés⁽³⁾ et publiés⁽⁴⁾ (collection « Chimie et... », éditée par EDP Sciences, avec la participation de la SCF). Bernard Bigot était très fier et attaché à ces colloques et livres. Il les distribuait gratuitement et avec plaisir aux lycéens, aux participants et aux visiteurs de la Maison de la Chimie.

Notre-Dame de Paris

Un très beau projet que Bernard Bigot a porté avec une énergie incroyable dont il ne verra pas la fin. Aux côtés du général Jean-Louis Georgelin, des architectes des monuments historiques et d'autres, il a « embarqué » des chercheurs chimistes et des entreprises pour reconstruire Notre-Dame. En février dernier, il avait organisé et animé le colloque « Chimie et Notre-Dame » à la Maison de la Chimie⁽⁵⁾. Il était souriant, affaibli, mais heureux. Un moment tellement fort que nous ne l'oublierons jamais. Merci Bernard.



Le congrès mondial IUPAC 2019

Depuis 1919, le congrès de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) a lieu tous les quatre ans. En 2019, il s'est tenu à Paris, réunissant plus de deux mille participants issus de nombreux pays, dont d'éminents chercheurs ou patrons de l'industrie, et avec un pourcentage de femmes jamais atteint. Bernard Bigot y était intervenu sur le projet ITER⁽⁶⁾ (voir encadré). Une session spéciale dédiée aux jeunes eut lieu à la Maison de la Chimie.

Patricia Pineau, rédactrice en chef, et **Stanislas Pommeret**, président de la SCF

(1) Voir sur le site de la Maison de la Chimie le message d'hommage au Président Bernard Bigot : <https://fondation.maisondelachimie.com/missions/mot-du-president/message-dhommage-au-president>

(2) <https://actions.maisondelachimie.com/colloques/chimie-et/precedents-colloques>

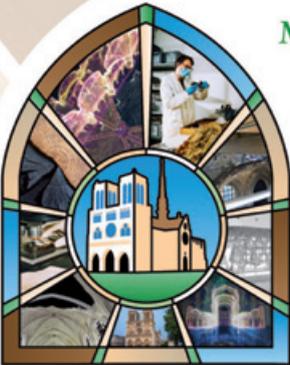
(3) Pour retrouver les colloques en vidéo : <https://actions.maisondelachimie.com/colloques/chimie-et/nos-colloques-en-vidéo>

(4) <https://laboutique.edpsciences.fr/collection/12/chimie-et>

(5) La publication du livre est prévue pour mars 2023.

(6) Voir son article « Only fusion can meet the energy challenge mankind is facing » paru dans *L'Act. Chim.*, 2019, 442, <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/seule-la-fusion-peut-repondre-au-defi-energetique-que-lhumanite-affronte-p11-n442>

Mercredi 9 Février 2022



Chimie et Notre-Dame

La science au service d'une résurrection

Retrouvez l'intégralité du colloque en rediffusion :
https://www.youtube.com/watch?v=HWI46h40urY&list=PL_2_MQVjgfgYDN0IffKGwSbKPDmiCB87_

Fondation de la Maison de la Chimie
Maison de la Chimie
28 bis rue Saint-Dominique 75007 Paris

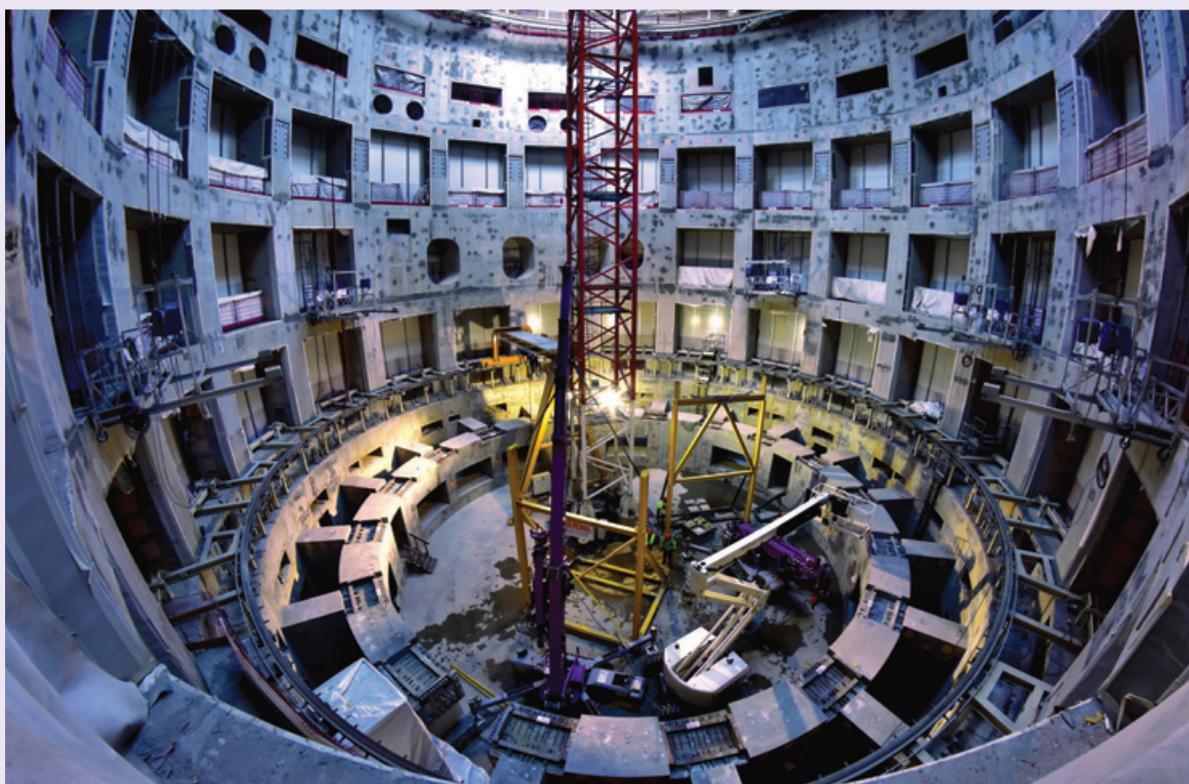
En partenariat avec
MINISTÈRE DE LA CULTURE
CNRS

ITER, un projet qui lui tenait à cœur, qu'il a défendu, porté, animé

« As a physical chemist by training, as President of the "Fondation de la Maison de la Chimie", and since 2015 Director General of the largest and most ambitious energy project ever established, I am proud to say that chemistry will be central to ITER success.

My conviction is that, depending on ITER's success, the first fusion plant will be connected to the grid early in the second half of this century. From then on, deployment will be rapid. I hope to have a long life but, as mine began in the middle of the last century, I will most likely be gone when fusion generated electricity becomes an everyday reality. There has always been something of the cathedral builder in the fusion community: the generations that laid the foundations, built the first arcades, and raised the first buttresses knew that they would be long-gone when the highest towers were completed. Yet they had faith and determination. Today, with ITER, fusion is nearing a historical breakthrough. Faith and determination are at last bearing their fruit. »

Bernard Bigot



© ITER Organization.



Les facettes de la vie d'un grand homme

Colloque en hommage à Bernard Bigot

18 octobre 2022

Maison de la Chimie, Paris


Fondation de la Maison de la Chimie

<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/hommage-a-bernard-bigot>

sommaire

N° 476- SEPTEMBRE 2022

ÉDITORIAL	1
Hommage aux bâtisseurs, par P. Pineau	1
Bernard Bigot : chimiste, dirigeant, bâtisseur, par P. Pineau et S. Pommeret	2
CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE	5
À propos de de l'isobornéol, par P. Avenas	5
À PROPOS DE	6
Prédire un catalyseur hétérogène optimal, par J. Barrault	6
Les décors émaillés : un sommet de l'art et de la chimie du verre, par P. Colomban	8
RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT	14
La spectroscopie Raman exaltée pour l'imagerie chimique nanométrique, par D. Talaga et S. Bonhommeau	14
Subtleties in Nature inspire catalyst design for carbon dioxide reduction, par P. Gotico	21
INDUSTRIE	26
Le remplacement des métaux précieux par la catalyse enzymatique, par J. Martin et P. Gilles	26
Olnica : la chimie au service de l'antifraude, par N. Kerbellec , F. Le Natur , R. Guérandel et E. Coudray	33
ENSEIGNEMENT ET FORMATION	37
Comment faire de la cuisine un laboratoire de physique-chimie ?, par T. Olayé , M.W.Y. O.E. Dassi , G. Boko , F.T.D. Bothon , C.P. Agbangnan Dossa , C.A. Kouchade , B. Moine et C. Jégat	37
HISTOIRE DE LA CHIMIE	42
La découverte des acides tartriques : un pas vers la compréhension de la chiralité, par H. This	42
EN BREF	49
LIVRES ET MÉDIAS	56
AGENDA	57
ACTUALITÉS DE LA SCF	58
UN POINT SUR	63
Fiche n° 97 : Le CO ₂ supercritique pour la régénération des masques FFP2, par C. Aymonier , A. Cario , G. Aubert et T. Voisin	63



Couverture :

Art et chimie du verre.

Crédits photos : oiseau et rose : P. Colomban/Musée du Louvre, Département des Objets d'Arts ; personnage (détail d'aiguillère) : P. Colomban/Château de Fontainebleau ; bol : P. Colomban/Fondation Baur, Genève), DR.

Conception graphique : magdesign.fr

À propos de l'isobornéol

L'isobornéol est un isomère du bornéol puisqu'en nomenclature chimique, le préfixe *iso-* est l'abréviation d'*isomère*. Ce mot lui-même a été créé en allemand par Berzelius en 1830, à partir du grec tardif *isomerês*, « doté d'une portion égale », de *iso-*, formé sur l'adjectif *isos*, « égal », et *meros*, « portion ». En effet, des molécules sont *isomères* lorsqu'elles sont en quelque sorte « dotées d'une égale portion d'atomes », c'est-à-dire constituées des mêmes atomes en mêmes nombres. Quant au mot *bornéol*, il a d'abord désigné une variété de camphre.

Du camphre au bornéol

Le camphre commun est extrait par distillation de l'écorce et des rameaux du camphrier, un arbre originaire de l'Asie du Sud-Est, cultivé aussi en Chine et au Japon, puis diffusé dans les zones chaudes du reste du monde. Le camphre était nommé en sanskrit *karpūram*, puis *kappūram*, emprunté par le persan *kāpūr*, ainsi que par l'arabe *kāfūr*, d'où viennent le latin médiéval *camphora* et les noms européens comme *canfre*, puis *camphre* en français, *camphor* en anglais, *alcanfor* en espagnol... Le camphrier commun (chez Linné *Laurus camphora*, aujourd'hui *Cinnamomum camphora*) appartient à la famille des lauracées, dans l'ordre des laurales.

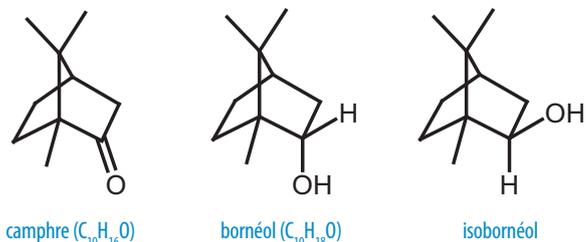
Cependant, le mot *camphre* désignait aussi d'autres substances aromatiques et médicinales tirées d'autres végétaux, une confusion qui a conduit le chimiste français Gerhardt à écrire en 1843 : « *La dénomination camphre a été appliquée à un si grand nombre de substances souvent fort disparates [...] que j'ai cru devoir donner un nom particulier au camphre concret [c'est-à-dire cristallisé] de Bornéo* », et « *j'appellerai bornéol le camphre concret provenant du Dryobalanops Camphora (camphre de Bornéo, de Sumatra)* ». Il s'agit ici du *camphrier de Bornéo*, aujourd'hui *Dryobalanops sumatrensis*, un arbre de l'ordre des malvales. Cet ordre est fort éloigné de celui des laurales (21 bifurcations d'écart dans la classification phylogénétique des ordres de végétaux), et pourtant le camphrier commun et celui de Bornéo secrètent des substances voisines. C'est encore un exemple de convergence chimique.



Camphriers de Bornéo, l'une des espèces d'arbres sur lesquels s'observe le phénomène dit de *timidité des cimes*.

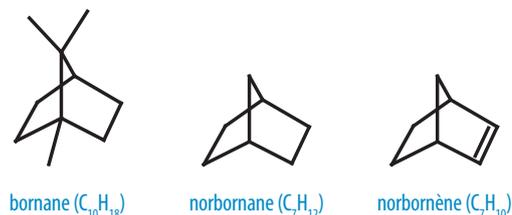
Gerhardt a donc dérivé le mot *bornéol* de *Bornéo*, avec la terminaison *-ol* qui « convient fort bien aux huiles essentielles oxygénées ». C'est plus tard que les structures bicycliques de ces molécules ont été établies. On sait aujourd'hui que le camphre est un monoterpénoïde cétonique, dont l'alcool correspondant est le bornéol ou l'isobornéol. Ces isomères sont plus précisément des *stéréo-isomères*, c'est-à-dire des molécules de même constitution mais d'organisations spatiales différentes (du grec *stereos*, « solide, cubique », d'où ici l'élément *stéréo-*

« relatif à la structure à trois dimensions »). En l'occurrence, le bornéol comporte un hydroxyle en position *endo*, alors que dans l'isobornéol, cet hydroxyle est en position *exo*.



Du bornéol au polynorbornène

Pour un chimiste, le mot *bornéol* présente l'inconvénient de ne pas rappeler le lien avec le camphre. C'est pourquoi Berthelot a proposé de remplacer *bornéol* par *camphol*. Dans le même esprit, le monoterpène correspondant au camphre a d'abord été nommé *camphane* (attesté en 1895). Cependant, l'usage du radical *camph-* ne s'est pas imposé, le nom *bornéol* s'est maintenu, et pour le monoterpène, on a préféré le nom *bornane* (attesté en 1942). De là vient *norbornane* (attesté en 1952), où le préfixe *nor-*, abréviation de *normal*, désigne en nomenclature la molécule sans aucun substituant : ici, le bornane (C₁₀H₁₈) comporte trois substituants méthyles, sans lesquels cette molécule se réduit au norbornane (C₇H₁₂).



Enfin, le norbornane avec une double liaison devient le *norbornène*, nom attesté en anglais en 1956 et connu en chimie industrielle depuis que la recherche des Charbonnages de France a mis au point dans les années 1960 la synthèse de ce produit et sa polymérisation. Le polynorbornène est un élastomère de spécialité que l'ancienne société Cdf Chimie a développé sous la marque *Norsorex*[®] (avec le radical *Norso-* sans rapport avec le préfixe chimique *nor-*). Depuis 2008, le *Norsorex*[®] est produit et commercialisé par une société autrichienne située à Vienne.

Épilogue

De *Bornéo*, nom d'une île indonésienne, dérive un radical chimique, *born-*. Cela peut surprendre, mais le cas n'est pas unique : le nom de l'île voisine de *Java* se cache sous *benjoin* (d'où *benzo-*), qui vient, par le catalan *benjuí*, de l'arabe *lubān ḡāwī*, « encens de Java », dont l'initiale *lu-* a été confondue avec l'article catalan, *lo*.

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

Prédire un catalyseur hétérogène optimal

Dans une publication parue dans *Journal of Catalysis* intitulée « The optimal heterogeneous catalyst for an acid-base reaction » [1], Hervé Toulhoat propose une méthode prédictive des propriétés optimales d'oxydes pour la mise en œuvre de réactions acido-basiques ou redox ! C'est une contribution tout à fait significative compte tenu de l'importance de ces réactions dans la pétrochimie, l'industrie chimique incluant également la chimie biosourcée.

Il est en effet bien établi que la catalyse hétérogène est particulièrement avantageuse pour la mise en œuvre de procédés continus. Cependant, contrairement à la catalyse moléculaire ou enzymatique, il est difficile de caractériser et de quantifier les sites réactionnels d'une surface solide pendant la réaction choisie. Ceci est particulièrement vrai pour les catalyseurs acido-basiques car la caractérisation de ces propriétés est particulièrement délicate (choix de molécules sondes, techniques d'investigation...), d'autant plus que ces propriétés peuvent grandement dépendre des conditions et milieux réactionnels.

Depuis de nombreuses années, un nombre considérable d'investigations ont été publiées pour un grand nombre de familles de catalyseurs : oxydes massiques ou supportés, zéolithes ou autres solides micro- ou mésoporeux... ; mais à l'évidence, il est difficile de réconcilier ces résultats pour obtenir une réelle base de données qui serait pourtant

nécessaire en vue de définir le meilleur catalyseur pour un nouveau procédé !

Cependant ces dernières années, des simulations DFT des propriétés électroniques et structurales de surfaces de solides modèles ont fortement progressé [2-3] et peuvent contribuer à la prédiction de l'activité catalytique (TOF), voire à la sélectivité.

En utilisant les résultats de DFT pour la prédiction des réactions acido-basiques de catalyse hétérogène, Hervé Toulhoat propose un nouveau descripteur de surface active – SPA (« surface proton affinity ») ou APS (affinité protonique de surface). Le résultat nouveau de cette étude réside donc dans la relation entre le SPA « affinité protonique des OH de surface » et l'énergie de la liaison métal-oxygène dans l'oxyde (*figure 1*). C'est une application du principe de conservation de l'ordre de liaison en adaptant le modèle UBI-QEP de Shustorovich et Sellers [4].

Cette nouvelle échelle d'acido-basicité établie pour divers oxydes conduit à une prédiction optimale des propriétés de ces acides et bases dans des réactions de déshydratation, déshydrogénation ou d'oxydation d'alcools (isopropanol, méthanol). À titre d'exemple, la *figure 2* montre sans ambiguïté la bonne prédiction de la déshydrogénation de l'isopropanol en acétone.

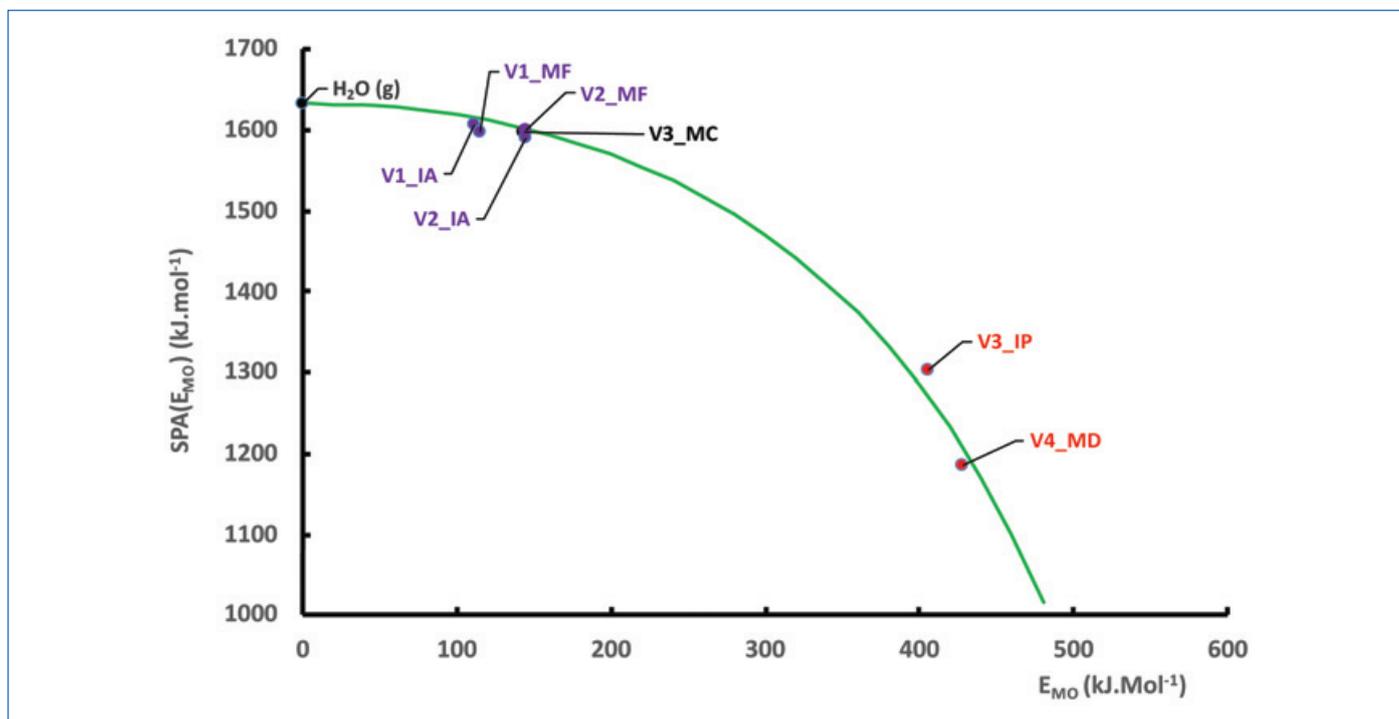


Figure 1 - La courbe verte représente la relation non linéaire obtenue entre l'affinité protonique de surface (SPA en ordonnées) et l'énergie de liaison cation-oxygène (E_{Mo} en abscisses) pour les oxydes binaires. E_{Mo} est le résultat d'un calcul DFT sur la maille élémentaire de l'oxyde cristallin. SPA découle de l'application du principe de conservation de l'ordre de liaison dans le cadre du modèle UBI-QEP de Shustorovich aux groupes hydroxyles de surface. Les points coïncidant avec la courbe correspondent aux descripteurs des catalyseurs optimaux trouvés expérimentalement pour les réactions de déshydratation de l'isopropanol et du méthanol en acétone et de déshydrogénation en propylène et diméthyl-éther. (Adapté de [1] avec autorisation).

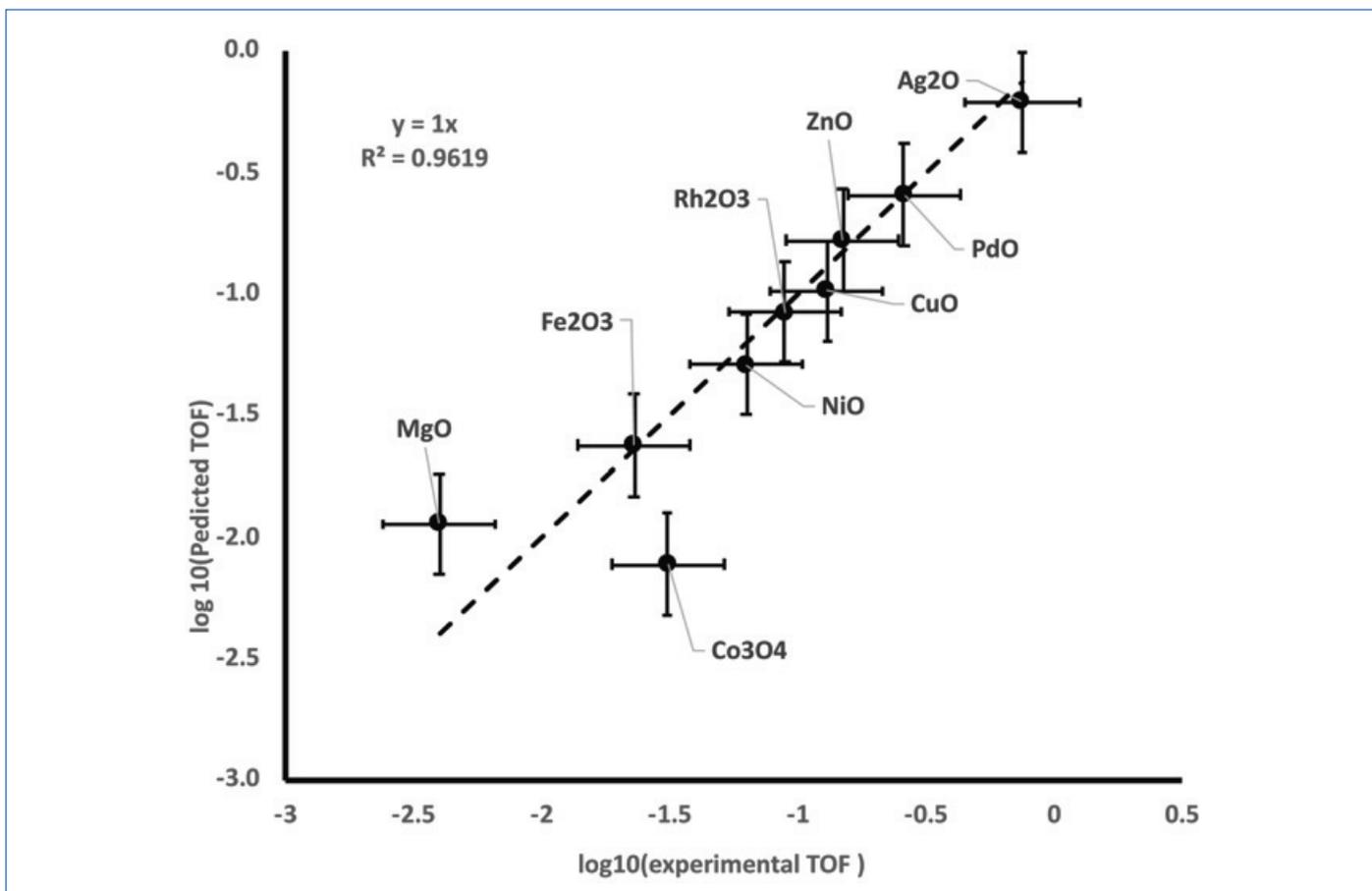


Figure 2 - Diagramme de parité comparant les activités prédites en ordonnées aux activités expérimentales en abscisses pour la déshydratation de l'isopropanol en acétone. La prédiction résulte d'un modèle cinétique simplifié basé sur les descripteurs SPA et E_{MO} . (Adapté de [1] avec autorisation).

Le fondement de cette méthode est un approfondissement du principe de Sabatier, qui démontre que le catalyseur optimal pour une réaction donnée est celui qui, par transfert de son énergie de surface, égalise les niveaux énergétiques des réactifs et des produits avec lesquels il interagit [5]. Il en résulte une relation simple entre l'enthalpie de la réaction et le ou les descripteurs de l'énergie de surface du catalyseur optimal.

En outre, l'auteur démontre que cette relation s'applique également à une famille de catalyseurs moléculaires et devrait donc être largement généralisable.

[1] H. Toulhoat, The optimal heterogeneous catalyst for an acid-base reaction, *J. Catal.*, **2022**, 473, p. 353-364, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.06.040>

[2] C. Chizallet, Les approches de chimie théorique en catalyse, Fiche Catalyse n° 53, *L'Act. Chim.*, **2019**, 441, p. 89.

[3] « Gold surface polyarene synthesis », référencé dans *L'Act. Chim.*, **2022**, 473-474, p. 6.

[4] E. Shustorovich, H. Sellers, The UBI-QEP method: a practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces, *Surf. Sci. Rep.*, **1998**, 31, p. 1-119, [https://doi.org/10.1016/s0167-5729\(97\)00016-2](https://doi.org/10.1016/s0167-5729(97)00016-2)

[5] H. Toulhoat, P. Raybaud, Prediction of optimal catalysts for a given chemical reaction, *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, 10, p. 2069-2081, <https://doi.org/10.1039/C9CY02196E>

Joël BARRAULT,

Directeur de recherche honoraire CNRS, conseiller scientifique de Valagro recherche.

* joel2.barrault@gmail.com



Les décors émaillés : un sommet de l'art et de la chimie du verre

Résumé Les propriétés que doivent satisfaire les émaux des décors sophistiqués ont conduit les émailleurs sur verre, métal ou céramique à explorer une très grande variété de compositions et d'agents colorants, sans commune mesure avec celles utilisées pour le verre massif. L'exemple des transferts de technologie effectués par les Jésuites installés à la Cour de Chine à la fin du XVII^e siècle qui permirent aux artisans chinois de savoir produire des décors émaillés, peints ou cloisonnés de haute qualité, à l'image de ceux réalisés en France depuis le milieu du XVII^e siècle, montre qu'au XVIII^e siècle la Chine était devenue l'atelier du monde pour les objets émaillés, en grande partie avec des designs, recettes et ingrédients européens.

Mots-clés Verre, émaux peints, couleurs, procédés, histoire des techniques, Europe, Chine, XVIII^e siècle.

En cette Année internationale du verre, penchons-nous sur les décors en verre coloré. La réalisation de décors émaillés, que ce soit sur un support de verre, de céramique ou de métal, nécessite des savoirs et pratiques hautement sophistiqués, comme l'utilisation de nanoparticules métalliques, des agents colorants datant de l'Empire romain. Au XVII^e siècle, les émailleurs français travaillant pour la Cour de France furent les premiers à rivaliser avec les peintres à l'huile les plus fameux. Ces objets émaillés, offerts par les Jésuites à l'Empereur de Chine Kangxi, le conduisit à demander de créer en Chine des ateliers de production. C'est ainsi qu'au XVIII^e siècle, la Chine devint l'atelier de production pour l'Europe d'objets émaillés, avec une main d'œuvre chinoise, mais utilisant pour partie des recettes et des ingrédients importés d'Europe.

Cet article montre comment les processus de réalisation des décors émaillés dépendent des matières premières, des cycles de cuisson, et de la chimie et de la physique imposées par l'obtention de phases complexes avec des états d'oxydation contrôlés.

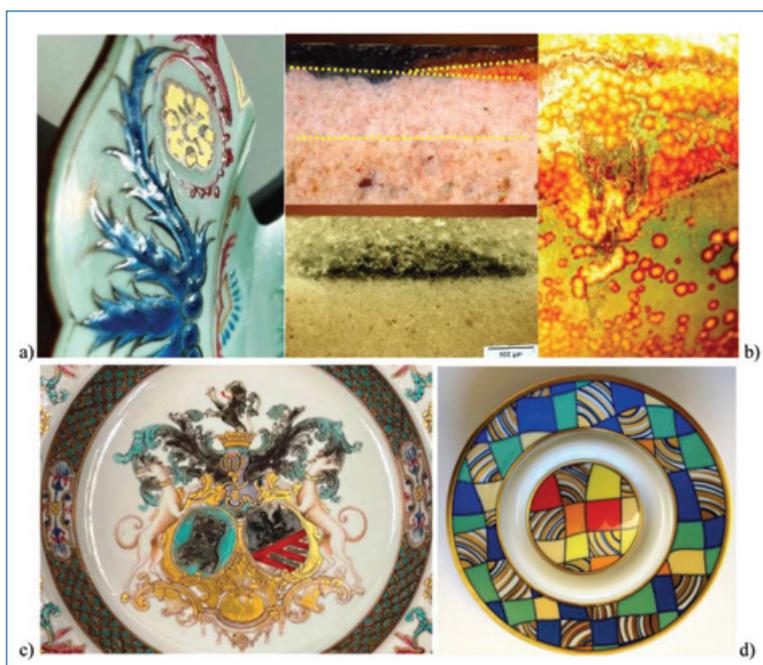


Figure 1 - Variétés techniques des émaux : a) email sur couverte de style Regency : plat portant les armes de Philibert Orry, réalisé en Chine (XVIII^e siècle) ; l'email bleu est un borosilicate réalisé selon la recette de Jean Hellot ; au centre : section d'une céramique d'Iznik (XVI^e siècle) avec plusieurs couches d'émaux colorés en rouge et bleu sur un engobe de grains de quartz, lui-même sur une pâte siliceuse, et section d'une porcelaine « bleu-et-blanc » où le décor bleu est peint sous couverte sur la pâte (Chine, XVI^e siècle ; échelle : 500 µm) ; b) décor d'une couverte à la cendre de plante où la nucléation de petits cristaux forme le décor (Fr. Daniel de Montmollin, XX^e siècle) ; c) plat de porcelaine produite en Chine sur commande portant les armes d'une famille hollandaise (XVIII^e siècle) ; soucoupe de tasse à café (Rosenthal, XX^e siècle). (Collections privées).

Qu'est-ce qu'un émail ?

Un émail est une couche de verre (un silicate) de quelques dizaines à plusieurs centaines de µm réalisée sur un substrat en métal (alliage d'or, de cuivre ou acier), en céramique (terre cuite, faïence, grès ou porcelaine) ou en verre [1-2] (figure 1). Lorsque l'émail est posé sur un substrat poreux déjà cuit, il est appelé « glaçure » ; on l'appelle « couverte » lorsque la poudre d'émail est posée sur une pièce non cuite (« verte ») et que la pâte et l'émail sont cuits simultanément. L'émail apparaît coloré soit parce qu'il recouvre une matière colorée, soit parce qu'il est coloré dans sa masse par des ions ayant des transitions électroniques dans le visible, soit parce que des grains colorants ont été dispersés dans l'émail. La résolution de l'œil humain étant de l'ordre de quelques microns, les grains doivent être de faible taille.

Les émaux sont des silicates amorphes, des verres. Comme la silice pure (SiO₂) fond à très haute température (> 1 700 °C), tout l'art des verriers et émailleurs a été de remplacer un ion silicium formant quatre liaisons covalentes très fortes – l'unité structurale, le tétraèdre SiO₄, est conservée à l'état liquide (figure 2) – par quatre ions sodium ou potassium, ou deux ions calcium ou plomb formant des liaisons ioniques beaucoup

plus faibles, et donc abaissant la connectivité et ainsi la température de fusion, la viscosité, etc. ; ils sont qualifiés de flux. Le calcium a aussi, comme l'aluminium et le zirconium, un rôle bénéfique pour la tenue à la corrosion.

Réaliser un émail : cahier des charges

La composition des verres utilisés dans la vie courante (vitres, flacons et bouteilles) est restée très proche de celle du verre romain, sodo-calciq (voir tableau), préparé principalement au Levant à partir de sable et d'un fondant, une évaporite, le trona (appelé improprement natron) ou de la cendre de plantes halophiles. Dès le Moyen Âge, poussé par la rupture des filières d'importation avec la fin de l'Empire byzantin et les affrontements avec le monde islamique, le remplacement

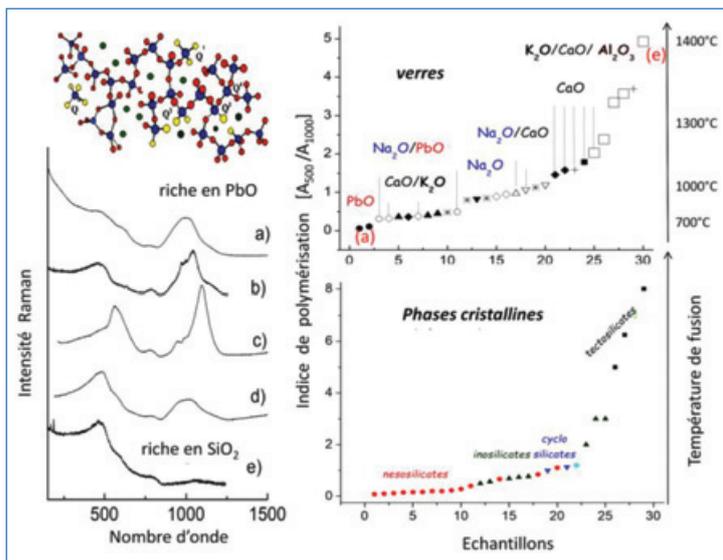


Figure 2 - Schéma du réseau d'un verre silicaté montrant le réseau polymérique des tétraèdres SiO_4 , isolés ou connectés par un, deux, trois ou quatre oxygène, avec entre les cations (isolés) du flux : a-e) exemples de spectres Raman de verres de plus en plus riches en silice ; l'indice de polymérisation calculé à partir du rapport des aires A_{500}/A_{1000} des modes de vibrations SiO_4 pour les verres (les flux sont indiqués) et pour des minéraux cristallins. Les structures des (alumino)silicates sont classifiées à partir du degré de connexion des tétraèdres SiO_4 : tétraèdres isolés (néosilicate), tétraèdres partageant un ou deux oxygène pour former des chaînes (inosilicates), tétraèdres formant des cycles (cyclosilicates) ou des feuillets (phyllosilicates) et tétraèdres connectés dans les trois dimensions (tectosilicates). La température de fusion varie de $\sim 700^\circ\text{C}$ pour un indice de 1 à $\sim 1400^\circ\text{C}$ pour un indice de 5.

du fondant, des cendres de plantes halophiles (la « soude d'Alicante ») par celles de plantes forestières (fougères, bois) ou d'algues, conduisit aux compositions potassiques, contenant aussi un peu de phosphore. Au XVII^e siècle, le « cristal » à base d'oxyde de plomb, appelé aussi « flint », fut breveté par George Ravenscroft. Fin XIX^e, Ernst Abbe et Otto Schott mirent au point le borosilicate. Le pyrex[®], le plus connu des borosilicates, fut créé par Corning en 1915. Le tableau présente les compositions représentatives de ces verres. D'autres types de verre correspondent à des spécialités très particulières. Si avec ces cinq compositions il est possible de résumer les différents types de compositions verrières, la variété des compositions d'émaux est beaucoup plus grande [1-2]. Quasi-toutes les « innovations » des verriers avaient déjà été

expérimentées, des siècles plus tôt, par les émailleurs et potiers : le verre au plomb était largement utilisé par les potiers romains, les borosilicates par les potiers ottomans (Iznik) et dans le fameux bleu de Jean Hellot (figure 1a), etc. Cela provient des nombreuses contraintes qu'un émail doit satisfaire : sa température de fusion doit permettre une réaction contrôlée avec le substrat ; sa viscosité et sa mouillabilité doivent permettre qu'il nappe parfaitement le substrat, avec une épaisseur constante, qu'il soit horizontal ou vertical ; la surface de l'émail doit être brillante, satinée ou mate selon les besoins esthétiques. La couche d'émail étant fine, son coefficient de dilatation doit être un peu plus fort (mais pas trop) que celui du substrat qui varie du simple au double (~ 50 à $130 \cdot 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$) pour mettre la couche de verre en légère compression et éviter écaillage ou tressaillage. En outre, l'émail final doit être chimiquement (lixiviation des cations K^+ , Li^+ et Na^+ ou même dissolution du réseau Si-O) et physiquement résistant pour éviter rayures et corrosion. Une bonne tenue à la corrosion est impérative lorsque des éléments toxiques comme le plomb ou l'arsenic sont utilisés dans la composition.

La figure 2 illustre l'évolution de l'indice de polymérisation des émaux et des silicates naturels cristallins obtenu à partir du spectre Raman [3-4]. Le tétraèdre SiO_4 étant une unité vibrationnelle de haute symétrie (T_d) et constituée de liaisons très covalentes, sa signature Raman est simple, constituée principalement d'un mode d'élongation symétrique vers $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, de modes de déformation vers 500 cm^{-1} et de modes de libration et translation (modes de réseau) en dessous de 250 cm^{-1} , que le silicate soit cristallin ou amorphe. Dans le dernier cas, les modes sont plus larges et les modes de basse énergie fusionnent pour former le pic Boson. Lorsque la polymérisation des tétraèdres est maximale (SiO_2 : chaque ion oxygène appartient à deux tétraèdres), la vibration d'élongation à 1000 cm^{-1} est gênée et le pic Raman d'élongation de faible intensité (figure 2e). Au contraire, lorsque la structure silicate est peu polymérisée (beaucoup de tétraèdres sont isolés ou ne se partagent que quelques ions oxygène), la vibration d'élongation n'est pas gênée par les ions environnants et l'intensité du mode d'élongation Si-O vers 1000 cm^{-1} très intense (figure 2a). Pour un verre très riche en silice, où la plupart des ions oxygène sont partagés entre deux tétraèdres, le mode d'élongation est gêné et c'est le mode de déformation

Tableau - Compositions représentatives des principales familles de verres.

Oxydes	Moderne	Romain	Moyen Âge	XVII ^e siècle (flint)	Borosilicate (Pyrex [®])
SiO_2	73,6	67	48	55	80,5
Na_2O	16	18	0,5		3,54
CaO	5,2	8	22	< 0,1	0,02
K_2O	0,6	1	21	9,5	0,64
MgO	3,6	1	3,5		
Al_2O_3	1	2,5	1,5	0,4	2,5
Fe_2O_3		0,5	0,5	0,1	
MnO_2			1,1		
P_2O_5			1		
PbO				35	
B_2O_3					12,7
BaO					0,02

(mouvement de l'oxygène central perpendiculairement à la liaison -Si-O-Si-) qui est alors facile et son intensité vers 500 cm^{-1} intense (figure 2e). Le rapport des aires des massifs respectifs de déformation A_{500} et d'élongation A_{1000} mesure le degré de polymérisation et est grossièrement proportionnel à la température de fusion comme le montre la figure 2, que la structure soit cristalline ou amorphe (verres à base de plomb, de soude, de potasse ou de baryum). Selon les pays, les flux dominants varient ; ainsi la Chine utilisa à large échelle le baryum, quasi inutilisé en Occident.

Colorer un émail

La faible épaisseur d'un émail, typiquement entre 30 et $300\ \mu\text{m}$, et le fait qu'il est généralement posé sur un support opaque et donc observé en lumière réfléchi, rendent sa coloration plus difficile que celle d'un objet en verre observé en transparence dont l'épaisseur est dix à cent fois plus grande [5]. Elle nécessite aussi une concentration en agents colorants beaucoup plus forte [1-2]. La coloration par simple dissolution d'ions colorants – ions ayant une absorption dans le visible, c'est-à-dire des couches 3d (métaux de transition) ou 4f (terres rares) incomplètes – n'est pas assez efficace, sauf pour les ions cobalt au très grand pouvoir colorant.

C'est pour cela que dès l'Antiquité deux voies ont été utilisées : la dispersion de pigment(s) ou de précurseur(s) de pigment (*anima*) dans une matrice de verre (*corpo*), ou la dispersion de nanoparticules de cuivre, d'or ou d'argent. Le pigment est une phase elle-même colorée par des ions colorants 3d ou 4f dont la structure magnifie la coloration et est stable chimiquement : ce sont des structures compactes comme les spinelles ($[\text{Fe,Co,Mn,Ni,Mg}][\text{Fe,Mn,Cr,Al,Ti}]_2\text{O}_4$), les corindons ($[\text{Fe,Al,Ti}]_2\text{O}_3$), les pyrochlores ($\text{Pb}_2[\text{Sb,Sn,Fe,Si}]_2\text{O}_{7-8}$), le zircon (ZrSiO_4), la cassitérite ($[\text{Sn,M}]\text{O}_2$), le rutile ($[\text{Ti,M}]\text{O}_2$), les grenats ($[\text{Fe,Cr,Mg}]_3\text{Al}_2\text{SiO}_4$), etc. [6-7]. La non-stœchiométrie de ces phases permet d'ajuster la teinte. L'intérêt des nanoparticules métalliques est leur exceptionnel pouvoir colorant du fait de la très grande absorption optique du plasmon d'électrons et de la variation de sa longueur d'onde en fonction de la dimension des particules et de la constante diélectrique de la matrice amorphe. Ainsi dans la figure 1, le bleu du plat Regency (XVIII^e siècle) est obtenu avec des ions Co^{2+} dissous dans un borosilicate, tandis que celui de la soucoupe moderne est réalisé avec du zircon dopé au vanadium ; le zircon avec d'autres dopages donnant aussi les couleurs jaune, verte et blanche [6-8]. Le rouge des armes de Philibert Orry est obtenu avec de l'hématite, alors que dans le décor des montres de la figure 3 les couleurs du violet au rouge sont obtenues avec des nanoparticules d'or ou de cuivre pour les objets du XVIII^e siècle, mais avec de la cassitérite dopée pour la soucoupe du XX^e siècle.

Si certains pigments restent utilisés depuis des siècles, les évolutions techniques et les contraintes de coût induisent des évolutions [6-11]. Parmi les « beaux » pigments dont l'utilisation a cessé, citons le lapis lazuli utilisé avant le XIX^e siècle, les jaunes d'uranyle (donc radioactifs) très utilisés de la fin du XIX^e siècle au milieu du siècle suivant, les jaunes, oranges et rouges à base de la solution solide CdS-CdSe qui permet de réaliser des couleurs très vives. Il faut noter que si la toxicité du cadmium est un réel problème dans le processus de fabrication, les émaux finaux sont insolubles. Le problème est beaucoup plus critique pour les émaux à base de plomb sur terre cuite fabriqués artisanalement dont la teneur trop élevée



Figure 3 - Émaux peints : a) décor d'une montre de gousset attribué à Robert Vauquer représentant la bataille de l'Empereur Constantin (Blois, milieu du XVII^e siècle) ; b) décor représentant Persée délivrant Andromède, mouvement de Robert Chevallier (Blois, circa 1630-1640) [9] ; c) décors d'un vase de porcelaine (Chine, XVIII^e siècle) [10]. La dimension des zones montrées est de quelques cm. (Collections du Musée du Louvre).

en plomb ne garantit pas le non-relâchement du plomb par contact avec un milieu acide (jus de fruit, etc.). L'arsenic est un opacifiant exceptionnel et a donc été utilisé d'abord pour la production des verres *lattimo* à Venise au XVI^e siècle en vue d'imiter les porcelaines ; la production était faite sur une île éloignée (Torcello) car la toxicité de l'arsenic était connue depuis l'Antiquité.

Élargir la palette

Les émaux cloisonnés déposés sur métal se rattachent encore à la technologie de coloration verrière [12] : la couche de verre est épaisse (plusieurs millimètres) et des couches de couleurs différentes peuvent être superposées. La technique de production (figure 4) impose la réalisation de plusieurs cycles de remplissage des vides entre cloisons par la poudre de verre. Après la dernière cuisson, un polissage mécanique est effectué pour homogénéiser l'épaisseur d'émail dans chaque partie du décor, ce qui conduit à une perte de la brillance naturelle et la tranche des cloisons est dorée. Le décor cloisonné ne permet pas de faire des décors sophistiqués comme la peinture à l'huile, chaque zone ayant la même couleur sur une large surface. Il est impossible d'obtenir les dégradés comme pour les carnations ou le modelé d'un plumage ou d'un pétale de rose (figure 3). Pour cela, à la fois la technique de pose de l'émail et la nature des agents colorants ont dû être optimisées. Sur métal ou support coloré, une couche opacifiée en blanc est posée et généralement cuite en premier ; des touches de couleurs sont superposées et cuites simultanément ou successivement. Cependant, cette technique ne permet pas une très grande finesse de décor. Pour comprendre l'évolution, il faut prendre en compte les contraintes résultant de la porosité ou non-porosité du substrat : peindre sur un substrat poreux comme le papier, une toile ou une céramique « verte » (non cuite) est facile



Figure 4 - Réalisation d'un décor d'émaux cloisonnés : a) la poudre de verre coloré remplit le volume entre les cloisons collées/soudées sur le support ; b) après une première cuisson, le verre ayant réduit de volume, un nouveau remplissage est effectué ; ces opérations sont faites plusieurs fois ; on note que la couleur avant cuisson est différente de celle de l'émail final ; c) aiguière en or offerte par Napoléon III à son épouse l'Impératrice Eugénie associant un décor en émaux cloisonnés et en émaux peints (diamètre ~ 20 cm) (Musée chinois, Château de Fontainebleau) [12] ; d) noter la technique de peinture par points de couleurs : l'analyse Raman montre que dans un point, à l'échelle microscopique, la teinte est obtenue par l'association de plusieurs pigments.

et se fait avec un médium aqueux. Par contre, pour peindre sur un support étanche (métal, porcelaine, verre), un médium de forte viscosité est requis, généralement de l'huile ou des essences fortement chargées en colle. Le mélange de poudres chargées en différents agents colorants, à la manière du peintre de chevalet mélangeant la matière de différents tubes, permet une grande palette de teintes. Au XVII^e siècle, les émailleurs de montres « copient » la technique des miniaturistes : au XVII^e et surtout au XVIII^e siècle, des peintres comme J.-B. Massé, C.-N. Cochin, H. Drouais, etc., réalisaient à la loupe en utilisant la plume (dessin) ou des pinceaux très fins (quelques poils) des images sophistiquées à partir de « points » colorés. Comme montrée sur les figures 3 et 4, cette technique est utilisée par les peintres d'émail sur porcelaine ou sur métal. La dimension limitée des objets et leur forme imposent une restructuration de la mise en page, ce qui leur confère un aspect plus moderne que les tableaux ayant servi de modèles.

Atmosphère de cuisson

L'atmosphère de cuisson, réductrice ou oxydante, doit être contrôlée finement à la température maximale de cuisson et lors du refroidissement. Une porcelaine n'acquiert une belle blancheur qu'en atmosphère très réductrice pour convertir les traces de fer en ions Fe^{2+} . De même, les émaux utilisant du « cobalt » des mines asiatiques, très riches en autres métaux de transition comme le manganèse et le fer au fort pouvoir colorant en milieu oxydant (Fe^{3+} , Mn^{4+}) [13], doivent

impérativement être cuits en atmosphère réductrice pour donner la couleur bleue. Au contraire, les émaux utilisant du minerai de cobalt européen ou iranien provenant de sites secondaires (filons hydrothermaux), pauvres en manganèse et fer mais riches en arsenic, non seulement permettent une cuisson oxydante et leur impureté principale, l'arsenic, est même un atout pour magnifier la coloration par la formation de phases opacifiantes blanches. Il en est de même pour les phases pyrochlores (jaune de plomb-étain, jaune de plomb-antimoine et leurs solutions solides avec ajout de fer, silicium ou zinc, appelés Jaune de Naples), dont les variétés de composition et de distorsion structurale en fonction de la température et de l'atmosphère de cuisson donnent une grande gamme de teintes.

Une atmosphère réductrice est aussi indispensable pour les rouges obtenus avec des nanoparticules de Cu^0 . Le contrôle redox en phase oxyde solide ou liquide visqueux, en particulier en phase silicate, est un processus délicat et subtil : l'oxygène gaz diffuse mal et l'oxygène atomique très mal car les liaisons Si-O sont très covalentes. L'équilibre redox se fait en surface et il faut des « go-between » multivalents pour aller réduire ou oxyder les éléments « dissous » dans un verre : les ions petits et très chargés diffusent vite ; ainsi l'étain ($\text{Sn}^{3+/4+}$), le fer ($\text{Fe}^{2+/3+}$), l'arsenic ($\text{As}^{4+/5+}$), l'antimoine ($\text{Sb}^{5+/3+}$) ou le manganèse ($\text{Mn}^{4+/2+}$), après équilibrage avec l'atmosphère, diffusent au cœur du verre et contrôlent l'état d'oxydation du cuivre. Seul l'hydrogène diffuse facilement et, très tôt, les potiers et émailleurs surent régler l'atmosphère réductrice en utilisant du bois vert ou à partir du XVIII^e siècle en Europe et du XI^e siècle en Chine du charbon pour obtenir dans le four un mélange $\text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ très efficace (le « gaz à l'eau » du XX^e siècle).

Évolution des technologies d'émaillage

Rappelons qu'encore aujourd'hui la préparation d'une matrice silicatée se fait en utilisant des matières naturelles – des roches, argile, feldspath, craie et marne, sables – sélectionnées, broyées et lavées. La préparation des agents colorants se faisait jusqu'au début du XIX^e siècle avec des matières premières naturelles (lapis lazuli, grès de Thiviers contenant de l'hématite, minerais d'éléments colorants) ou des résidus d'autres productions : battitures de fer (forge), laitier de production d'argent et/ou de bismuth pour le cobalt (le « saffre »), etc. Les précurseurs d'émaux sont fondus au creuset puis versés liquides dans l'eau, ce qui les fragmente pour donner la « fritte ». Le broyage final du précurseur coloré (*anima*) et de la matrice (*corpo*) pour obtenir des grains de quelques microns jusqu'au XIX^e-XX^e siècle était fait dans des tonneaux chargés d'eau et de galets de quartz ou de silice ; la pollution résultante est un léger ajout de silice sans effet sur la couleur mais l'opération est lente. Au XX^e siècle, des billes d'acier, plus efficaces, sont utilisées, ce qui nécessite une élimination (lavage acide) ou une prise en compte de la pollution dans le calcul de la composition.

L'industrialisation et le développement de la chimie au XIX^e siècle ont profondément transformé les compositions (utilisation de sels : sulfates, carbonates, oxydes, etc., en remplacement des matières naturelles) et les techniques d'émaillage (dépôt transfert par décalcomanie, impression, etc.) [1-2, 6-7]. De nouveaux pigments ont été créés (bleu Guimet, jaune d'uranyle, pigments CdS - CdSe , vert Victoria/grenats, pink/sphène, spinelles, etc.). Une seconde révolution

technique date des années 1960 avec l'utilisation de la zircon, du zircon, de la cassitérite et du rutile, colorés et non comme opacifiant blanc, qui dopés par le vanadium, le praséodyme, le chrome, l'antimoine ou le fer offrent les couleurs bleue, jaune, « pink » ou grise. Les techniques de broyage ont aussi évolué : les billes de zircon électrofondues, lourdes et dures, peu couteuses, permettent un broyage très efficace, la pollution en zirconium étant sans effet pour la plupart des pigments [6]. Les phases et la composition d'un émail, les impuretés associées et leur niveau signent donc la technologie de production, et donc la date.

Étude et authentification des chefs-d'œuvre

La valeur d'un objet émaillé (verre, objet métallique ou porcelaine) peut atteindre plusieurs millions d'euros, ce qui incite à la réalisation de faux. Depuis des siècles, les potiers chinois ont créé des copies d'objets anciens, et déterminer la date de production est difficile mais nécessaire car elle détermine la valeur des objets. En outre en Asie, et maintenant aussi en Occident, le fait d'avoir appartenu à une personne célèbre influe fortement sur la valeur. Enfin, un fort intérêt est maintenant porté à l'histoire comparée des différents pôles et mondes culturels pour dépasser les histoires euro- ou sinocentrées. Tracer l'histoire des techniques et de leur circulation constitue une activité en plein développement. Or de nombreuses informations sur les matières premières utilisées (éléments et phases minoritaires) et sur les processus de production (température, atmosphère, etc.) restent inscrites dans la matière [1-2]. La comparaison « statistique » de la dispersion de certains paramètres pour des objets similaires donne une information sur la variabilité et le contrôle de production. La rareté et la valeur des objets imposent des études parfaitement non invasives, sans contact, en d'autres termes de recourir aux spectroscopies optiques, fluorescence X, réflectivité de l'ultraviolet à l'infrarouge et diffusion Raman [13]. Toutes ces techniques utilisent les informations provenant de l'interaction avec les couches électroniques profondes pour identifier les éléments chimiques (fluorescence X) ou moins énergétiques pour l'analyse Raman et l'absorption/réflexion UV-visible-IR. Les progrès des dernières décades dans la miniaturisation des sources de rayonnement et des détecteurs de rayonnement permettent de disposer d'instruments portables de haute sensibilité (figure 5).

La mesure sans contact depuis la surface complexifie le processus et l'interprétation des analyses : le volume effectivement analysé varie avec l'énergie des photons, la composition et la densité de la matière ; ainsi les éléments comme le silicium, l'aluminium, le potassium sont mesurés en XRF dans les quelques microns de surface, les métaux de transition sont mesurés dans une épaisseur de 200 à 300 μm , mais les éléments lourds comme le plomb et l'étain le sont sur plusieurs mm. Comme le montre la figure 1, un décor émaillé est hétérogène dans les trois dimensions. Des procédures particulières permettent de travailler. Le nombre de photons caractéristiques de chaque élément est calculé après modélisation et normalisation du spectre vis-à-vis du signal de l'anticathode afin de permettre la comparaison de différentes campagnes de mesures. Comme l'intensité des signaux n'est pas directement proportionnelle aux teneurs relatives, le ternaire en nombre de photons comme illustré figure 6 par rapport à un ternaire de composition déforme l'« image » comme le fait le remplacement d'une carte géographique par

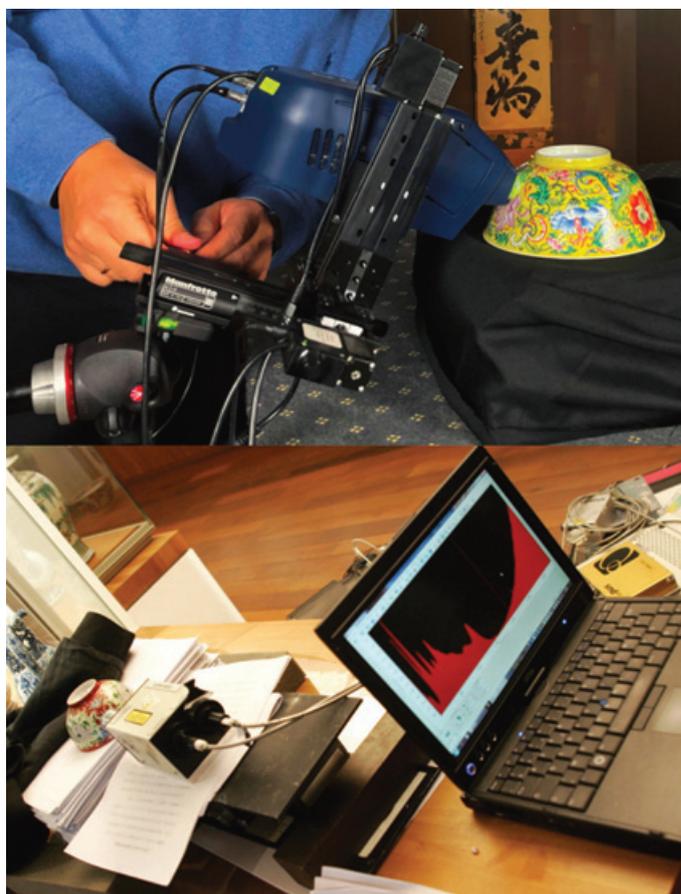


Figure 5 - Mesure sur site, non invasive et sans contact de bols impériaux (dynastie Qing) : (haut) analyse par fluorescence des rayons X d'un bol du règne de Daoguang (XIX^e siècle) (Fondation Baur, Genève) ; (bas) analyse par microspectroscopie Raman d'un bol du règne de Yongzheng (XVIII^e siècle) (Musée national des arts asiatiques - Guimet).

celle construite en remplaçant par exemple la distance par le temps de transport. L'image est déformée mais les corrélations sont conservées : un cluster indiquera une similarité de composition ; les compositions différentes seront séparées.

L'analyse de la couleur bleue est particulièrement informative (figure 6) car la matière colorante, obtenue à partir des minerais de cobalt des mines en Asie et de celles en Europe, est très dissemblable car les minerais sont issus de contextes géologiques différents [12]. En Asie, ces minerais constitués d'oxyhydroxides ont des teneurs comparables en Co, Mn et Fe. Aussi les données sont alignées sur la ligne Mn-Fe. Les cobalts européens sont issus de filons hydrothermaux formés d'arséniures et de sulfures, riches en argent, bismuth et nickel. Les données correspondant aux émaux chinois produits sous la dynastie Qing (règnes de Kangxi, Yongzheng et Qianlong), utilisant totalement ou en partie des cobalts importés d'Europe, ont ainsi des teneurs en nickel significatives.

La comparaison des signaux XRF des impuretés caractéristiques de la matrice de l'émail – c'est-à-dire le « verre » constituant l'émail – donne aussi des informations. L'yttrium, le rubidium et le strontium sont des impuretés associées au calcium, sodium et aux argiles utilisés pour faire la matrice de l'émail contenant les agents colorants. Leur examen sépare bien les productions des dynasties Yuan (1271-1368) et Ming (1368-1644) (Vietnam et Chine, pauvres en Y), les productions de porcelaines françaises des XVII^e et XVIII^e siècles (riches en Y), et entre les deux celles chinoises de la dynastie Qing (1644-1912) réalisées avec un mélange d'ingrédients européens et chinois selon l'enseignement des Jésuites, français mais aussi allemands et italiens, présents à la

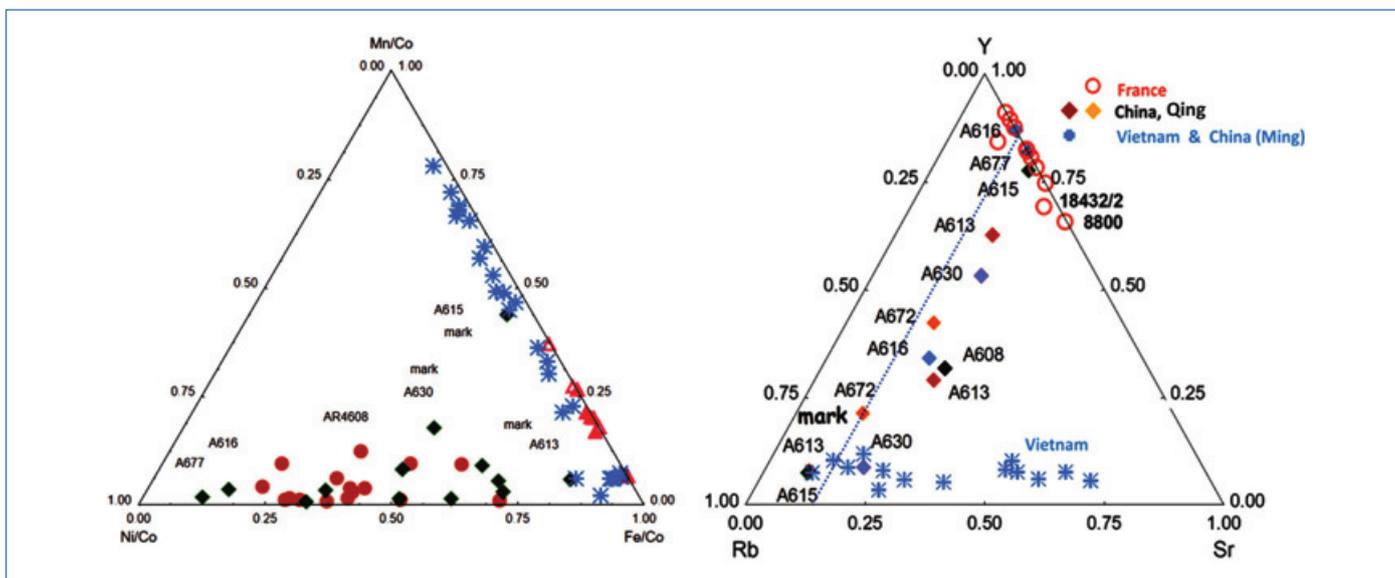


Figure 6 - Comparaison des distributions des nombres de photons mesurés pour certains éléments dans des émaux bleus de céramiques chinoises (dynasties Ming (étoiles bleues), Yuan (triangles rouges) et Qing (ronds et losanges)), vietnamiennes (contemporaines des dynasties Yuan et Ming (étoiles bleues)), françaises (fin XVII^e et XVIII^e siècles (cercles rouges)) pour les éléments classifiant le minerai de cobalt utilisé (diagramme Mn-Ni-Fe) et la composition de la matrice vitreuse de l'émail (Y-Rb-Sr). Les productions françaises, Ming et Yuan et vietnamiennes sont peu dispersées (productions standardisées et stabilisées), alors que celles des productions Qing de bols impériaux (Axxx) dans l'atelier de la Cité interdite ou d'objets émaillés de Canton (AR XX) sont plus dispersées du fait de l'utilisation de matières premières locales et importées d'Europe en mélanges variés et des recherches d'innovations technologiques.

cour de Chine. Au XVIII^e siècle, principalement à Canton, les ateliers chinois produisaient sur commande, avec des designs prescrits depuis l'Europe, des objets émaillés sur métal ou sur porcelaine avec des recettes en grande partie européennes pour leur exportation vers l'Europe [8, 10-11, 14]. La Chine était alors l'atelier du monde pour ces productions, comme aujourd'hui pour de nombreux produits.

Transferts de technologies et globalisation

Les études des archives chinoises – à la cour Mandchou, chaque désir de l'empereur était noté ainsi que comment les ateliers impériaux y avaient répondu – et de la correspondance des Jésuites avaient révélé l'importation d'ingrédients et de recettes pour la production d'objets émaillés dans l'atelier créé à la Cité interdite [14-15]. Les analyses permettent d'identifier les objets réalisés ainsi et de suivre les évolutions technologiques [8-12, 16]. Au contraire, c'est à partir de l'analyse seule des porcelaines émaillées japonaises [17] que l'apport des Jésuites portugais à leur fabrication, à la fin du XVI^e siècle, a été découvert. En effet, la violence des persécutions antichrétiennes au XVII^e siècle a conduit à la disparition de la quasi-totalité des documents. L'efficacité des analyses non invasives avec des instruments mobiles révèle alors les informations historiques inscrites dans la matière des objets.

- [1] P. Colombar, Glaze and enamels, In *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History and Culture*, 1st ed., P. Richet (ed), John Wiley & Sons, **2020**, p. 1309-26.
- [2] P. Colombar, Glass, pottery and enamelled objects: identification of their technology and origin, In *Conservation Science: Heritage Materials*, 2nd ed., P. Garside, E. Richardson (eds), Royal Society of Chemistry, Londres, **2021**.
- [3] P. Colombar, Analyse sans contacts des céramiques anciennes par diffusion Raman, *L'Act. Chim.*, **2003**, 263, p. 12.
- [4] H.G.M. Edwards, P. Colombar, Vandenabeele, Raman spectroscopy in cultural heritage preservation, *Springer Nature*, **2022**.
- [5] J. Livage, Comment jouer avec le feu et la lumière pour colorer les verres et les céramiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, 396, p. 25.
- [6] P. Colombar, Full spectral range Raman signatures related to changes in enameling technologies from the 18th to the 20th centuries: guidelines, effectiveness and limitations of the Raman analysis, *Materials*, **2022**, 15, 3158, <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/9/3158>

- [7] R.A Epler, D.R. Epler, *Glazes and Glass Coatings*, American Ceramic Society, **2000**.
- [8] P. Colombar, A.-T. Ngo, N. Fournery, Non-invasive Raman analysis of 18th century Chinese export/armorial overglazed porcelain: identification of the different enameling technology, *Heritage*, **2022**, 5(1), p. 233-259, <https://doi.org/10.3390/heritage5010013>
- [9] P. Colombar, B. Kirmizi, C. Gougeon, M. Gironda, C. Cardinal, Pigments and glassy matrix of the 17th-18th century enamelled French watches: a non-invasive on-site Raman and pXRF study, *J. Cult. Herit.*, **2020**, 44, p. 1-14, <https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.02.001>
- [10] P. Colombar, B. Kirmizi, B. Zhao, J.-B. Clais, Y. Yang, V. Droguet, Investigation of the pigments and glassy matrix of painted enamelled Qing Dynasty Chinese porcelains by noninvasive on-site Raman microspectrometry, *Heritage*, **2020**, 3, p. 915-941, doi:10.3390/heritage3030050
- [11] P. Colombar, B. Kirmizi, B. Zhao, J.-B. Clais, Y. Yang, V. Droguet, Non-invasive on-site Raman study of pigments and glassy matrix of the 17th-18th century painted enamelled Chinese metal wares: comparison with French enamelling technology, *Coatings*, **2020**, 10, 471, <https://doi.org/10.3390/coatings10050471>
- [12] P. Colombar, G. Simsek Franci, B. Kirmizi, Cobalt and associated impurities in blue (and green) glass, glaze and enamel: relationships between raw materials, processing, composition, phases and international trade, *Minerals*, **2021**, 11(6), 633, <https://doi.org/10.3390/min11060633>
- [13] P. Colombar, L. Bellot-Gurlet, Le laboratoire mobile au chevet des œuvres d'art : quelques exemples, *L'Act. Chim.*, **2017**, 418-419, p. 82.
- [14] C.F. Shih, *Radiant Luminance: The Painted Enamelware of the Qing Imperial Court*, The National Palace Museum of Taipei, Taiwan, **2012**.
- [15] X.D. Xu, Europe-China-Europe: the transmission of the craft of painted enamel in the seventeenth and eighteenth centuries, In *Goods from the East, 1600-1800 Trading Eurasia*, M. Berg (ed.), Palgrave Macmillan, Londres, **2015**, p. 92-106.
- [16] D. Norris, D. Braekmans, A. Shortland, Technological connections in the development of 18th and 19th century Chinese painted enamels, *J. Archaeol. Sci. Rep.*, **2022**, 42, <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2022.103406>
- [17] R. Montanari, N. Murakami, P. Colombar, M.F. Alberghina, C. Pelosi, S. Schiavone, European ceramic technology in the Far East: enamels and pigments in Japanese art from the 16th to the 20th century and their reverse influence on China, *Herit. Sci.*, **2020**, 8, 48, <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-020-00391-2>

Philippe COLOMBAN,

Directeur de recherche émérite au CNRS, Laboratoire MONARIS (UMR 8233), Sorbonne Université, Paris.

* philippe.colombar@sorbonne-universite.fr

La spectroscopie Raman exaltée pour l'imagerie chimique nanométrique

Résumé La spectroscopie Raman est une technique particulièrement adaptée pour la caractérisation des molécules et des matériaux. Elle est néanmoins confrontée à un « problème de taille » pour l'étude de nano-objets individuels du fait de la faible intensité de diffusion Raman et de sa résolution spatiale optique limitée par diffraction à quelques centaines de nanomètres. Pour pallier ces défauts, la spectroscopie Raman exaltée de pointe (TERS) s'est progressivement répandue à partir des années 2000. Afin d'améliorer la sensibilité de détection et la mise en œuvre de cette technique spectroscopique, et ainsi faciliter l'acquisition des données, un système de TERS utilisant un éclairage laser en réflexion totale interne a été développé en y intégrant un microscope à force atomique (AFM). Couplé également à de la microscopie de diffusion en champ sombre (MDCS), il constitue un outil idéal pour localiser rapidement des nano-objets, puis réaliser leur caractérisation morphologique, chimique et structurale colocalisée avec une résolution spatiale optique nanométrique.

Mots-clés Spectroscopie Raman, microscopie de diffusion en champ sombre, microscopie à force atomique, spectroscopie Raman exaltée de pointe (TERS), nano-objets individuels, biomolécules, nanoparticules métalliques.

Abstract Enhanced Raman spectroscopy for nanoscale chemical imaging
Raman spectroscopy is a technique particularly suitable for the characterization of molecules and materials. It is however confronted with a significant problem for the study of individual nano-objects due to the low Raman scattering intensity and to its spatial optical resolution limited by diffraction to a few hundred nanometers. To overcome these shortcomings, tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) has gradually spread since the years 2000. In order to improve the detection sensitivity and the implementation of this spectroscopic technique, and thus facilitate data acquisition, a total internal reflection tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) system including an atomic force microscope (AFM) has been developed. Coupled with dark-field scattering microscopy (DFSM), it constitutes an ideal tool to quickly locate nano-objects, and realize their colocalized morphological, chemical and structural characterization with nanoscale spatial optical resolution.

Keywords Raman spectroscopy, dark-field scattering microscopy, atomic force microscopy, tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS), individual nano-objects, biomolecules, metal nanoparticles.

Automobile, aéronautique, aérospatial, pharmacologie, médecine, cosmétique, agro-alimentaire..., les nano-objets (dimension inférieure à 0,1 μm) sont omniprésents dans notre société moderne. Certains sont formés de nanomatériaux permettant d'accéder à des propriétés mécaniques, optiques et électriques remarquables qui surpassent celles des matériaux traditionnels. À l'état individuel (nanoparticule) ou en association en nombre limité, ils peuvent présenter des applications en nano-électronique, opto-électronique et photonique. Leurs propriétés peuvent alors différer de celles qu'ils affichent lorsqu'ils sont dispersés en nombre dans une matrice ou organisés sur une surface. Solides ou liquides, les nano-objets comportent donc de nombreux avantages, mais certains, telles les particules d'aérosols et les poussières, sont aussi capables d'occasionner des effets néfastes sur la santé humaine et le climat. La mise au point de techniques permettant la caractérisation physico-chimique de nano-objets individuels est donc cruciale pour mieux comprendre leurs comportements, les exploiter au mieux à des fins applicatives ou s'en protéger. Dans ce contexte, le développement de techniques assurant la caractérisation chimique et morphologique colocalisée de nano-objets uniques apparaît particulièrement pertinente.

La spectroscopie Raman

De l'imagerie chimique microscopique...

La spectroscopie de diffusion Raman (ou plus simplement spectroscopie Raman) est une technique particulièrement

pertinente pour la caractérisation chimique de molécules et de matériaux [1]. Elle fournit en effet une riche signature spectrale associée à de nombreux modes de vibrations spécifiques de groupements chimiques. Outre les mesures point par point, elle permet la réalisation de cartes chimiques et structurales. La distribution spatiale des différents marqueurs de l'échantillon (leurs fonctions chimiques) peut alors être aisément déduite par intégration des intensités des bandes Raman correspondantes.

La spectroscopie Raman présente néanmoins deux inconvénients majeurs, à savoir une faible sensibilité liée à la faible section efficace de diffusion Raman (10^{-30} cm^2) et une résolution spatiale optique limitée par diffraction à une demi-longueur d'onde d'excitation typiquement, soit quelques centaines de nanomètres. Ces contraintes peuvent entraver la caractérisation de nano-objets pour deux raisons essentielles. La quantité de matière réduite les constituant induit souvent un signal Raman de faible intensité, à moins que la nanostructure puisse être excitée de manière résonante dans le visible (nanotubes de carbone ou graphène par exemple) ou contienne des groupements chimiques bons diffuseurs Raman (espèces aromatiques). Par ailleurs, l'hétérogénéité en composition des nano-objets ne peut pas être déterminée précisément, du fait de l'insuffisante résolution spatiale optique. Le signal Raman détecté, potentiellement faible, est donc une moyenne des contributions de tous les groupements chimiques irradiés sur quelques centaines de nanomètres.

... à l'imagerie chimique nanométrique

Pour s'affranchir des défauts de la spectroscopie Raman traditionnelle, la spectroscopie Raman exaltée de pointe (« tip-enhanced Raman spectroscopy », TERS) a été progressivement développée (*encadré 1*) [2-3]. Elle consiste à combiner la microscopie Raman à la microscopie à sonde locale (MSL), dite aussi microscopie en champ proche. La microscopie Raman fournit la caractérisation « moléculaire » de l'échantillon avec une bonne résolution spectrale (pouvant être inférieure à 1 cm^{-1}) et la MSL, à savoir la microscopie à force atomique (AFM) ou à effet tunnel (STM) essentiellement, permet notamment de générer des images topographiques avec une résolution spatiale latérale (et axiale) nanométrique. La sonde MSL métallique (aussi appelée pointe TERS) est généralement en or ou en argent, les deux métaux les plus pertinents de par leurs propriétés diélectriques et leur stabilité chimique plus grande que celle du cuivre et de l'aluminium. Le choix du métal est en effet intrinsèquement lié à la possibilité d'exciter la résonance plasmon de surface localisée à l'interface entre le métal du bout de la pointe TERS et son milieu diélectrique environnant. Cette excitation résonante par un faisceau laser produit une forte exaltation du champ électromagnétique au niveau du sommet de la pointe TERS à l'origine de l'amplification du signal Raman. Les mécanismes d'exaltation impliqués en TERS sont très similaires à ceux agissant en spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS), technique pour laquelle l'absorption plasmonique de nanoparticules ou nanostructures amplificatrices de champ électromagnétique dépend de leur composition, de leur taille, de leur forme et de leur environnement diélectrique [4]. Associé à l'effet paratonnerre non résonant induisant une accumulation de la densité de charge en bout de pointe TERS et à l'effet de nano-antenne résonant permettant une conversion du signal exalté en champ proche optique en un signal de champ lointain détectable, l'effet plasmonique est à l'origine du signal TERS capable de caractériser des nano-objets avec une résolution spatiale optique latérale de l'ordre de 5-10 nm, voire subnanométrique en présence de protubérances métalliques de taille nanométrique en bout de pointe TERS [5].

Du fait de ses capacités remarquables, la spectroscopie TERS s'est progressivement répandue pour la caractérisation chimique nanométrique des nanomatériaux et des biomolécules [2-3, 6]. Toutefois, les études par TERS sont confrontées à deux problèmes. Certains échantillons sensibles à l'irradiation laser peuvent être endommagés par le champ électromagnétique exalté localement pendant la courte durée d'acquisition du spectre TERS (1-15 s typiquement) et/ou par le spot laser lui-même devant stagner pendant des dizaines de minutes voire des heures sur une zone de l'échantillon, pour l'acquisition d'images TERS. Par ailleurs, la localisation par MSL de nano-objets dispersés sur une lamelle de verre ou de mica peut s'avérer assez laborieuse. Enfin, l'obtention d'un outil permettant de caractériser la résonance plasmon de surface localisée des pointes TERS constituerait une plus-value certaine pour déterminer la longueur d'onde idéale d'excitation préalablement à la réalisation d'expériences par TERS. Une optimisation technique des systèmes TERS traditionnels est donc nécessaire. C'est dans cette optique qu'un système TERS en réflexion totale interne a été développé au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux pour pouvoir caractériser notamment des biomolécules et biomatériaux hétérogènes à l'échelle nanométrique le plus précisément

Encadré 1

Aux origines de la spectroscopie Raman exaltée de pointe

La microscopie optique en champ proche (« scanning near-field optical microscopy », SNOM) est née dès 1984 de la nécessité de caractériser des matériaux et des molécules avec une résolution spatiale en dessous de la limite de diffraction [13]. Elle consiste à coupler un microscope à sonde locale (MSL) à un système optique. Deux types de microscopes SNOM ont été proposés en fonction de la sonde utilisée, à savoir les instruments « a-SNOM » (aperture-SNOM) utilisant une pointe trouée avec une ouverture de diamètre supérieur à 50 nm et les « al-SNOM » (apertureless SNOM) avec une pointe sans ouverture. Avant l'an 2000, des techniques couplant SNOM (principalement a-SNOM) et spectroscopie de fluorescence ont été largement développées du fait de la section efficace d'émission de fluorescence élevée rendant même possible la détection de molécules uniques [14-15]. L'a-SNOM a également été utilisée pour détecter, sous excitation laser à 514,5 nm, la signature de diffusion Raman de résonance exaltée de surface (SERRS) de molécules aromatiques de rhodamine 6G déposées sur des colloïdes d'argent [16]. Elle s'est néanmoins avérée inefficace pour sonder des systèmes moléculaires au signal Raman non exalté, du fait de la faible puissance laser en sortie de pointe trouée (de l'ordre du nanowatt).

En 2000, plusieurs groupes ont alors proposé l'utilisation de l'al-SNOM pour la caractérisation Raman à l'échelle nanométrique, donnant ainsi naissance à la spectroscopie Raman exaltée de pointe (TERS) [17-19]. Jusqu'en 2010, les travaux en TERS se sont essentiellement limités à l'étude de molécules de colorants (tels la rhodamine 6G ou le bleu de crésyl brillant [17, 19]) et de nano-objets carbonés (tels les nanotubes de carbone [20]) présentant une forte section efficace de diffusion Raman, même si la caractérisation de quelques biosystèmes a débuté. À partir de 2010, des avancées techniques progressives améliorant la stabilité des systèmes MSL utilisés en TERS, le couplage optique avec le spectromètre Raman et les performances des pointes TERS ont permis d'élargir les domaines d'application de la technique en permettant notamment l'étude chimique et structurale nanométrique de nombreuses biomolécules (protéines, acides nucléiques et membranes lipidiques en particulier), de matériaux bidimensionnels (feuillettes de graphène et MoS₂ par exemple) et de divers polymères.

possible, tout en minimisant les risques de dégradations photo-induites [7-8].

Quels sont les avantages de la réflexion totale interne pour des mesures TERS ?

Une des configurations expérimentales populaires pour la réalisation de mesures TERS sur nanostructures individuelles est la géométrie en éclairage par dessous (*figure 1*). Combinée à l'AFM, elle est la technique la plus fréquemment employée pour la caractérisation chimique nanométrique de systèmes biologiques [2-3]. Dans cette géométrie, la lumière laser incidente excite à la fois les nanostructures (l'échantillon) déposées sur un substrat optiquement transparent et la pointe TERS. Cette excitation lumineuse directe conduit à un signal Raman de champ lointain de l'échantillon qui peut être assez intense pour une longueur d'onde laser résonante, c'est-à-dire excitant l'échantillon à une de ses longueurs d'onde d'absorption UV-visible spécifique. Ce signal se superpose au signal TERS en champ proche optique et peut le masquer en partie. L'irradiation continue des nanostructures peut aussi causer leur décomposition progressive par

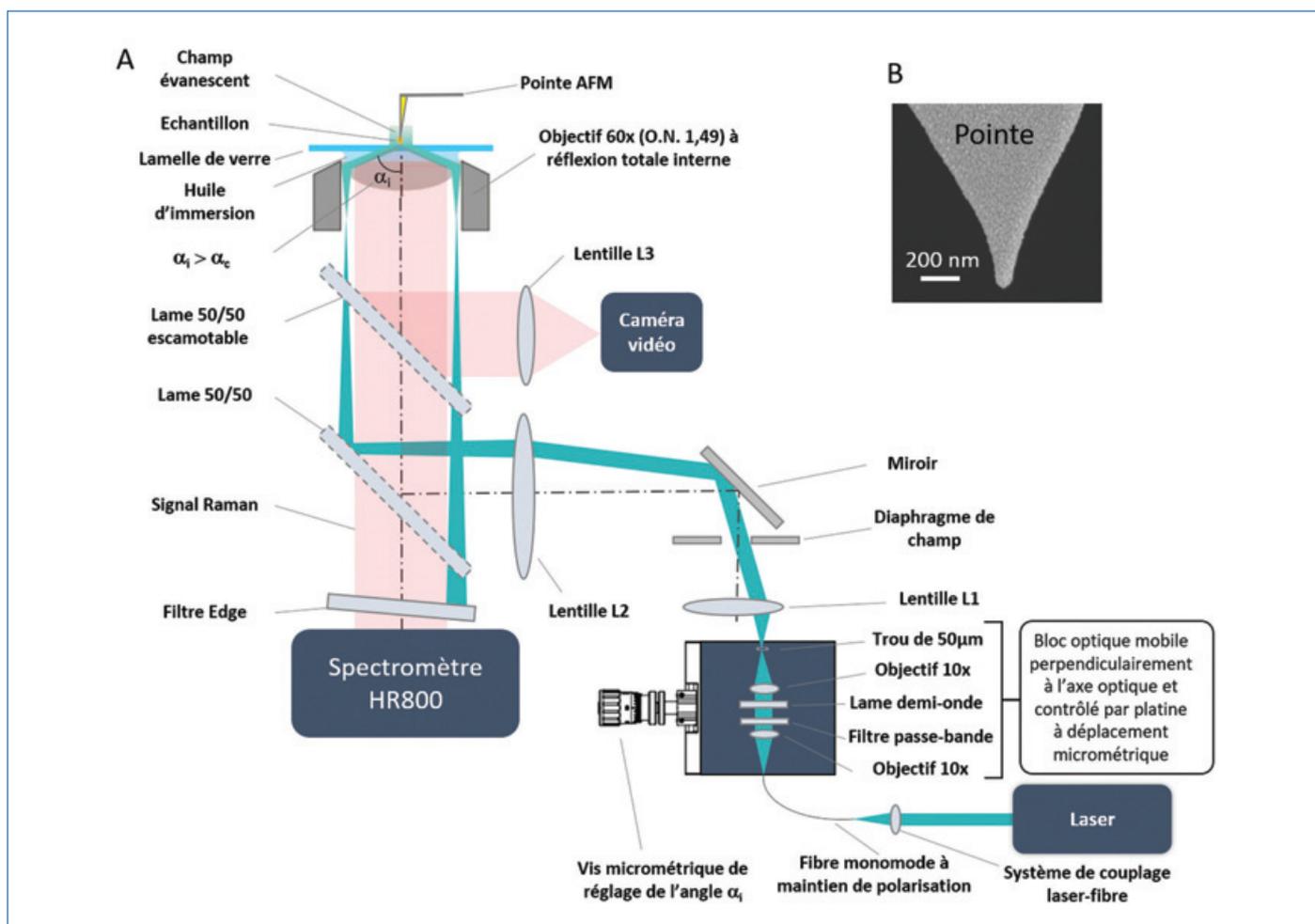


Figure 1 - (A) Système TERS en réflexion totale interne ; (B) image MEB d'une pointe TERS métallisée avec 60 nm d'or par pulvérisation cathodique.

chauffage photo-induit ou conduire à leur évolution par effet photochimique. Enfin, une large portion du spot laser, dont la taille est limitée par diffraction, irradie la pointe TERS sur un à plusieurs microns, le long de son axe. Si un contaminant approche la zone de champ électromagnétique exalté pendant la mesure, sa signature spectrale est susceptible de contribuer au signal détecté. Cela est particulièrement problématique lorsque le MSL est un système de type AFM car les sondes TERS sont alors classiquement produites par métallisation de pointes AFM commerciales. Les couches métalliques sont alors rugueuses, de sorte que chaque nanoparticule métallique de la zone de pointe irradiée peut exalter le champ électromagnétique incident et induire un signal exalté de contaminants éventuels à proximité immédiate par diffusion Raman exaltée de surface (SERS).

La configuration en éclairage par dessous en réflexion totale interne permet de limiter significativement ces inconvénients de la géométrie en éclairage direct [7-9] (figure 1 et encadré 2). La large zone d'échantillon excitée (jusqu'à 80 μm de diamètre) réduit la densité de puissance au niveau de l'échantillon, abaissant ainsi le signal Raman de champ lointain et les risques de dégradation. Par ailleurs, elle facilite l'alignement pointe-laser indispensable à toute expérience par TERS. Cette densité de puissance laser réduite n'obère pas l'obtention de signaux TERS intenses, en raison du fort couplage entre le plasmon de surface localisé de la pointe TERS et le champ évanescent produit [7-8] (encadré 2). Le signal TERS collecté est en effet typiquement trente fois plus intense en réflexion totale interne que sous éclairage laser

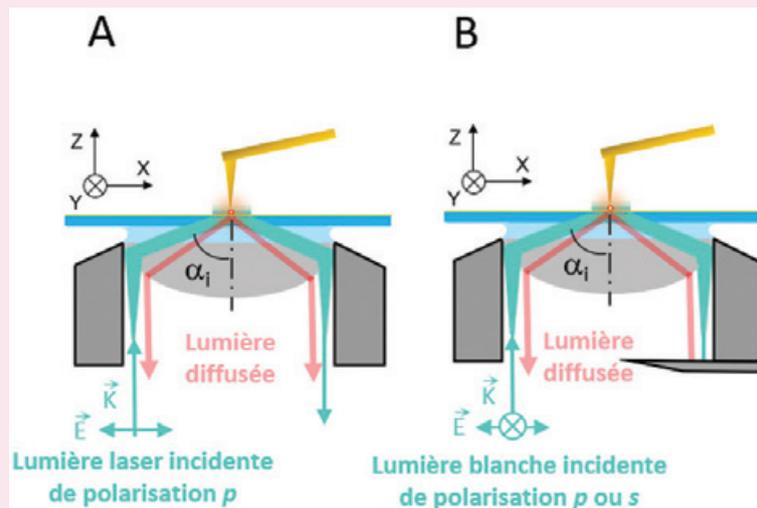
direct polarisé linéairement et huit fois plus intense que sous éclairage laser direct polarisé radialement [8]. Enfin, du fait de la faible portion de pointe TERS irradiée ($\sim 200\text{-}300\text{ nm}$ dans des conditions optimales pour des mesures TERS avec un angle d'incidence proche de l'angle critique du régime de réflexion totale interne), les contributions non désirées de contaminants éventuels sont minimisées.

Outre ces atouts, cette configuration expérimentale permet, moyennant quelques adaptations minimales intégrables au sein d'un dispositif unique, de réaliser également de la microscopie de diffusion en champ sombre (MDCS) [9] (figures 2A, B et C et encadré 2). En MDCS, le contraste optique est amélioré par rapport à de la microscopie optique classique en champ clair, ce qui favorise la localisation aisée de nano-objets dispersés sur un substrat (nanosphères [10], nanobâtonnets [10], fibrilles [8] et nanofils [9] par exemple) et la mesure du spectre de diffusion élastique de nano-objets individuels. Le spectre de nanoparticules métalliques et de pointes TERS fournit leur bande de résonance plasmon de surface localisé, et par extension la longueur d'onde idéale d'excitation pour des expériences en SERS et/ou TERS, cette longueur d'onde et la résonance plasmon se devant d'être proches. Par exemple, une pointe métallisée avec 60 nm d'argent conduit à un fort signal diffusé dans le visible avec un maximum d'absorption à 540 nm (figure 2C). Par ailleurs, le signal en polarisation p est clairement plus intense que celui en polarisation s , ce qui est conforme aux attentes dans la mesure où la polarisation p produit une forte composante du champ électrique incident le long de l'axe de la pointe

Deux instruments en un : TERS en réflexion totale interne et microscopie de diffusion en champ sombre

Un système TERS en réflexion totale interne est une variante de la configuration expérimentale en éclairage direct par dessous [2-3]. Dans cette dernière configuration, la lumière laser polarisée linéairement (ou radialement) est injectée via un objectif à forte ouverture numérique ($1,4 < O.N. < 1,5$ typiquement) et traverse le substrat optiquement transparent sur lequel l'échantillon est déposé. Le système d'éclairage en réflexion totale interne apporte plusieurs innovations techniques importantes. Outre l'utilisation d'un objectif à réflexion totale interne, un bloc optique pouvant translater perpendiculairement à l'axe optique avec une précision micrométrique permet d'ajuster finement l'angle d'incidence α_i du faisceau laser au niveau du plan de l'échantillon (figure 1). À l'intérieur de ce bloc, un filtre passe-bande permet d'éliminer des signaux lumineux à une énergie différente de la raie laser et une lame demi-onde permet de changer l'état de polarisation (p ou s en particulier) de la lumière incidente.

En réflexion totale interne, une onde évanescente est générée à l'interface entre le substrat et les nanostructures étudiées. L'intensité du champ électrique associé à cette onde décroît exponentiellement avec la distance au substrat. Une zone limitée de la pointe TERS, d'extension spatiale susceptible d'être inférieure à 100 nm pour des angles d'incidence α_i au-delà de l'angle critique α_c caractéristique du régime de réflexion totale interne, est donc irradiée [7]. En polarisation p (figure A), une exaltation notable du champ électromagnétique en sommet de pointe est produite car une forte composante E_z du champ électrique orthogonale au plan du substrat, donc parallèle à la pointe TERS, est générée. Une telle orientation du champ électrique favorise l'accumulation d'électrons, donc le confinement d'un champ électromagnétique intense, en sommet de pointe TERS. La polarisation s conduit en revanche à un champ électrique E_y orienté parallèlement au plan du substrat, incapable d'induire une exaltation électromagnétique suffisante pour de l'imagerie chimique nanométrique [7]. Par ailleurs, la surface d'échantillon excitée est beaucoup plus large que sous excitation directe en lumière polarisée linéairement ou radialement (jusqu'à 80 μm), ce qui facilite l'alignement pointe-laser crucial pour le succès d'expériences par TERS. Dans un montage en éclairage direct par dessous, cet alignement est réalisé en déplaçant finement le spot laser autour de la pointe à l'aide de miroirs galvanométriques ou de systèmes piézoélectriques. Dans une configuration en réflexion totale interne, du fait du large champ évanescent dans lequel baigne la pointe, son positionnement est beaucoup moins critique, et par conséquent beaucoup plus rapide. Enfin, la lumière diffusée par la matière irradiée est collectée de manière similaire à celle utilisée en microscopie Raman confocale traditionnelle.



Représentation des montages TERS (A) et MDCS (B) en réflexion totale interne.

Ce système TERS en réflexion totale interne peut être aisément converti en dispositif de microscopie de diffusion en champ sombre (MDCS). Traditionnellement, la MDCS consiste à éclairer l'échantillon en lumière blanche sous un fort angle d'incidence et à collecter les photons diffusés avec une optique à faible ouverture numérique. Une alternative ingénieuse peut tirer profit d'un système TERS en réflexion totale interne moyennant quelques adaptations techniques, à savoir l'utilisation d'une source blanche intense au lieu du laser, l'élimination de filtres, l'ajout d'un polariseur à l'injection et en analyse, l'ajout d'un masque pour couper le faisceau incident réfléchi et la modification du système couplage source-fibre optique d'injection (figure B) [7-9]. Une lumière polarisée p permet alors de déterminer le spectre de diffusion en champ sombre de pointes TERS, et d'en déduire le maximum de la bande de résonance plasmon indiquant la longueur d'onde idéale pour des expériences en TERS (figures 2A, B et C). La géométrie de MDCS standard est incapable de fournir ce type d'information.

(encadré 2). Excepté la (ou les) résonance(s) plasmon, les larges spectres observés en figure 2C doivent aussi inclure une contribution liée à la résonance d'antenne de la pointe TERS [3]. Les deux résonances (plasmon et d'antenne) doivent être excitées simultanément pour assurer une exaltation optimale. Ainsi, malgré la largeur du signal collecté, les longueurs d'onde à 532, 561 et 633 nm par exemple ne conduiront par nécessairement aux mêmes exaltations électromagnétiques. L'intensité du signal en MDCS, sa dépendance en polarisation et sa largeur spectrale permettent donc de confirmer ou

d'infirmier l'activité TERS de la pointe et indiquent la gamme spectrale d'intérêt pour les mesures.

Quelles informations extraire de la caractérisation de biomolécules ?

La technique de TERS en réflexion totale interne peut être utilisée pour sonder des biomolécules photosensibles. C'est notamment le cas des molécules de cytochrome c intervenant dans la respiration cellulaire [7]. Cette hémoprotéine est

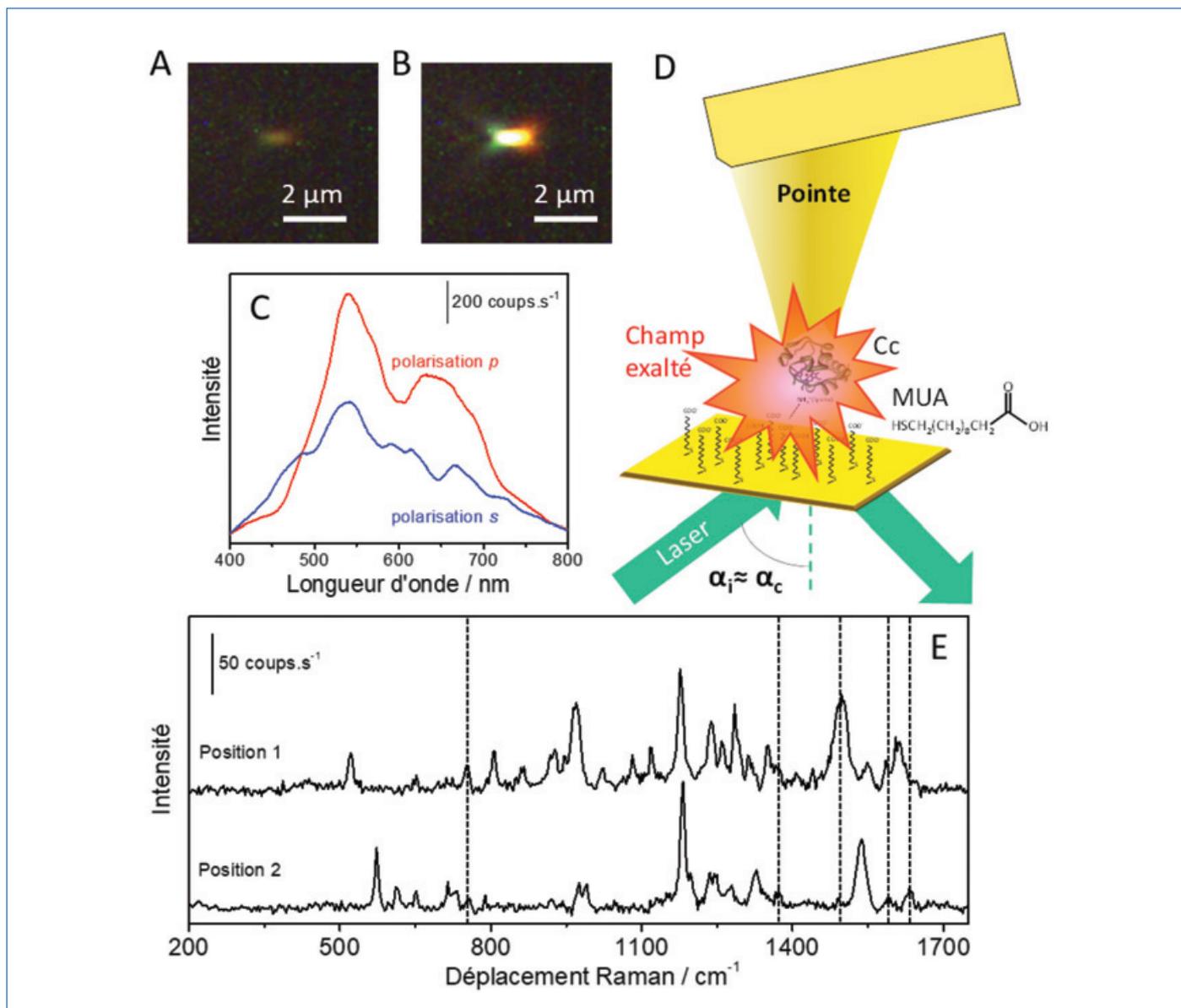


Figure 2 - (A) Image MDCT d'une pointe TERS métallisée avec 60 nm d'argent placée à 200 nm au-dessus de la surface d'un substrat. (B) Image MDCT d'une pointe TERS métallisée avec 60 nm d'argent placée à la surface d'un substrat. (C) Spectres MDCT correspondant pour une polarisation *p* et *s* de la lumière blanche incidente. (D) Schéma de la configuration de TERS en réflexion totale interne dans le cadre de l'étude du cytochrome *c* (Cc) sur couche d'acide 11-mercaptoundécanoïque (MUA). (E) Spectres TERS en réflexion totale interne d'une monocouche de Cc sur substrat fonctionnalisé au MUA lorsque la pointe TERS est engagée à la surface de l'échantillon. La densité de puissance laser à l'échantillon est $P_{\text{laser}} \approx 0,6 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$. Les lignes en pointillés indiquent les bandes Raman correspondant à l'état ferrique 6cBS du Cc.

constituée d'un hème, c'est-à-dire d'un ion ferrique ou ferreux entouré d'un ligand de type porphyrine en position équatoriale, et d'un polypeptide d'une centaine d'acides aminés reliés à l'ion métallique en position axiale. L'état d'oxydation, de coordination et de spin de cet ion est extrêmement sensible aux conditions environnementales et détermine son activité biologique. En particulier, l'état bas spin pour lequel l'ion est relié au cycle porphyrine par six liaisons (noté 6cBS) est l'état natif attendu à pH neutre et impliqué dans les mécanismes d'apoptose cellulaire (mort cellulaire programmée) intervenant notamment dans les maladies neurodégénératives comme la maladie d'Alzheimer. La *figure 2D* schématise l'expérience TERS réalisée en réflexion totale interne sous éclairage laser à 561 nm avec un angle d'incidence proche de l'angle critique ($\alpha_i \approx \alpha_c \approx 42^\circ$) [7]. À cette longueur d'onde, la résonance plasmon de surface localisée de la pointe TERS et une résonance moléculaire de la molécule de cytochrome *c* (dite bande Q) sont excitées. La solution aqueuse de cytochrome *c* a été déposée sur une couche hydrophile

d'acide 11-mercaptoundécanoïque (MUA) pour faciliter sa dispersion et assurer une orientation préférentielle des molécules de cytochrome *c* par interaction des groupements NH_3^+ des résidus de lysine avec les groupements COO^- terminaux des molécules de MUA. En fonction des positions sur l'échantillon et des pointes TERS utilisées, les spectres collectés peuvent différer (*figure 2E*). Cependant, la plupart des marqueurs de l'état ferrique 6cBS sont identifiables sur les spectres, à savoir les modes de vibration de l'hème autour de 751, 1375, 1497, 1588 et 1632 cm^{-1} (lignes en pointillés sur la *figure 2E*). Des bandes attribuables à des acides aminés aromatiques sont aussi discernables en dessous de 700 cm^{-1} (phénylalanine, tyrosine et tryptophane) et vers 860 cm^{-1} (tyrosine). La présence de la monocouche de MUA est repérable grâce à quelques bandes associées notamment au groupements terminaux COOH/COO^- , telle celle correspondant aux elongations antisymétriques COO^- vers 1607 cm^{-1} [7]. Les mesures TERS en réflexion totale interne permettent donc d'identifier les différents constituants de l'échantillon,

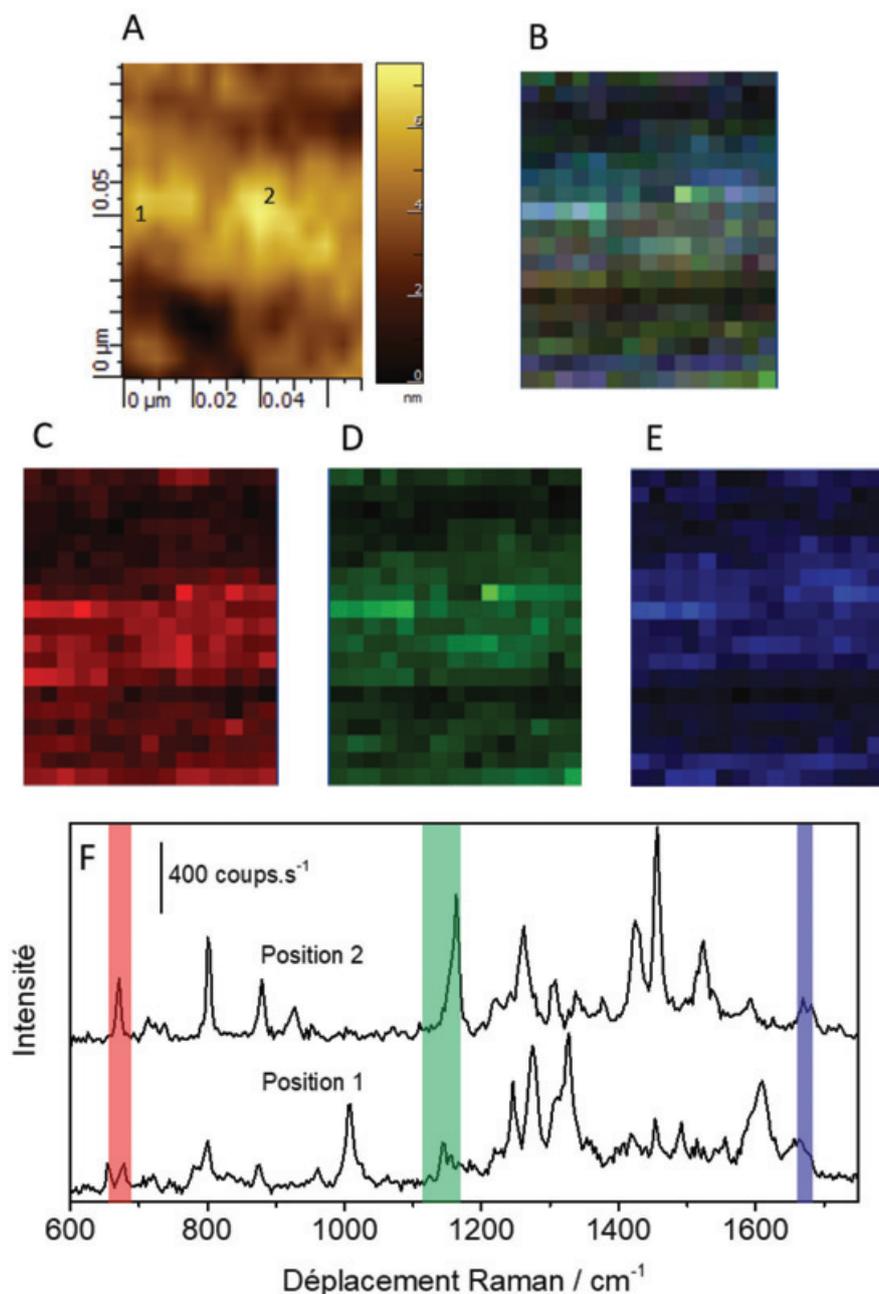


Figure 3 - (A) Image AFM d'une portion de fibrille Tau produite avec un cofacteur d'héparine de sodium. (B) Carte TERS obtenue par superposition des cartes TERS C, D et E. (C-E) Cartes TERS déduites de l'intégration des régions spectrales attribuées aux vibrations d'élongation C-S de la cystéine ($655\text{-}689\text{ cm}^{-1}$, rouge), aux vibrations de déformation NH_3^+ et $=\text{NH}_2^+$ de l'asparagine, la glutamine, la lysine et l'arginine ($1\ 115\text{-}1\ 171\text{ cm}^{-1}$, vert) et aux bandes amide I associées à des feuillettes β antiparallèles ou de cœur de fibrille ($1\ 660\text{-}1\ 682\text{ cm}^{-1}$, bleu). Les conditions expérimentales sont les suivantes : dimensions des cartes TERS $75 \times 100\text{ nm}$, pas de balayage de 5 nm , temps d'acquisition de 1 s par spectre, densité de puissance laser de $2\ \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$. (F) Spectres TERS aux positions 1 et 2 indiquées en figure 3A. Les bandes colorées signalent les zones spectrales dont l'intensité est intégrée pour obtenir les cartes TERS B, C (rouge), D (vert) et E (bleu).

à savoir l'hème, le polypeptide et la couche moléculaire de MUA, en minimisant les risques de dégradation du cytochrome c excité de manière résonante. L'utilisation du montage en réflexion totale interne est aussi particulièrement efficace pour caractériser des biomolécules ou des biomatériaux qui ne peuvent pas être excités de manière résonante. C'est le cas des fibrilles amyloïdes formant des plaques délétères dans le cadre des maladies d'Alzheimer ou de Parkinson. Du fait de leur composition, ces structures sont hétérogènes à l'échelle nanométrique, ce qui rend leur étude particulièrement pertinente par TERS. La figure 3A présente une portion de fibrille produite par agrégation de protéines Tau (« tubulin-associated unit »), constituées exclu-

sivement d'acides aminés, en présence d'héparine de sodium comme cofacteur d'agrégation [8]. Sur cette zone de fibrille, des spectres TERS espacés de 5 nm ont été mesurés. Ils contiennent notamment des bandes caractéristiques d'acides aminés non aromatiques, comme celles attribuées aux vibrations d'élongation C-S de la cystéine entre $655\text{ et }689\text{ cm}^{-1}$ (figure 3C), aux vibrations de déformation NH_3^+ et $=\text{NH}_2^+$ de l'asparagine, la glutamine, la lysine et l'arginine entre $1\ 115\text{ et }1\ 171\text{ cm}^{-1}$ (figure 3D) et aux bandes amide I associées à une structure secondaire protéique en feuillettes β antiparallèles ou au cœur de la fibrille entre $1\ 660\text{ et }1\ 682\text{ cm}^{-1}$ (figure 3E). L'intégration de ces bandes fournit la distribution spatiale des acides aminés et des structures secondaires correspondants

avec une résolution spatiale latérale de 5-10 nm [8]. Les trois marqueurs étudiés apparaissent au centre de l'image dans une zone large de 40 nm, comme le révèle la *figure 3B* sommant les cartes TERS des *figures 3C, 3D et 3E*. Au-dessus et en dessous de cette région, deux zones plus sombres de 10 nm de large indiquent une quantité moindre en cystéine, asparagine, glutamine, lysine, arginine et feuillettes β antiparallèles ou de cœur de fibrille. Ceci suggère une corrélation entre ces différents constituants. Notons que ces acides aminés ne sont pas colocalisés avec les régions riches en structure secondaire de type « pelote statistique » (non montrées en *figure 3*) [8]. Il est donc possible de corréler composition et structure de fibrilles amyloïdes à l'échelle nanométrique. De plus amples travaux sont en cours pour décrire des fibrilles de différentes compositions en fonction des maladies neurodégénératives considérées et mieux comprendre les processus moléculaires en jeu lorsqu'elles interagissent avec des membranes biologiques [3].

Même si la configuration en réflexion totale interne a été uniquement utilisée pour caractériser des composés protéiques jusqu'à présent, elle est tout à fait adaptée à l'étude de tout système (biologique ou non) suffisamment transparent optiquement pour permettre une excitation laser efficace de la pointe TERS. Cela comprend les membranes biologiques, les monocouches (voire des multicouches) moléculaires et la grande majorité des nano-objets individuels.

Vers des études en environnement contrôlé

En biologie, la microscopie Raman confocale est reconnue comme une technique performante pour la description moléculaire fine d'espèces et de réactions *in vitro*, voire *in vivo* [11]. En TERS, la plupart des travaux sont réalisés à sec et à l'air, dans les conditions ambiantes de température et de pression, mais des efforts importants ont été et sont encore déployés pour mettre au point des dispositifs permettant des mesures en milieu liquide, une étape cruciale pour des applications plus proches des conditions physiologiques en biologie. La première caractérisation par TERS de fibrilles amyloïdes en milieu liquide a seulement été réussie très récemment [12]. Toutefois, aucun système TERS ne se démarque réellement à l'heure actuelle pour les applications en milieu liquide. De même, la réalisation de mesures TERS sous atmosphère contrôlée ouvrirait de nombreuses perspectives en catalyse hétérogène et en sciences de l'environnement, et pourrait aider de surcroît à limiter les contaminations éventuelles en cours d'expérience. Le développement de nouvelles cellules adaptées aux environnements liquides et gazeux contrôlés constitue le prochain défi à relever pour rendre la technique de TERS plus polyvalente.

Les auteurs remercient l'Université de Bordeaux, le CNRS, ainsi que celles et ceux qui ont participé à rendre ces travaux possibles.

[1] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2017 ; P. Bourson, G. Simon, D. Chapron, N. Kokanyan, P. Colomban, *Spectroscopie et spectrométrie Raman, Spectroscopie vibrationnelles - Théorie, aspects pratiques et applications*, G. Simon (eds/coord.), Editions des archives contemporaines, 2020, p. 109-154.

- [2] S. Bonhommeau, S. Lecomte, Tip-enhanced Raman spectroscopy: a tool for nanoscale chemical and structural characterization of biomolecules, *ChemPhysChem*, 2018, 19, p. 8-18.
- [3] S. Bonhommeau, G.S. Cooney, Y. Huang, Nanoscale chemical characterization of biomolecules using tip-enhanced Raman spectroscopy, *Chem. Soc. Rev.*, 2022, 51, p. 2416-30.
- [4] S. Schlücker, Surface-enhanced Raman spectroscopy: concepts and chemical applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, p. 4756-95.
- [5] S. Trautmann *et al.*, A classical description of subnanometer resolution by atomic features in metallic structures, *Nanoscale*, 2017, 9, p. 391-401.
- [6] Z. Zhang, S. Sheng, R. Wang, M. Sun, Tip-enhanced Raman spectroscopy, *Anal. Chem.*, 2016, 88, p. 9328-46.
- [7] D. Talaga *et al.*, Total internal reflection tip-enhanced Raman spectroscopy of cytochrome c, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11, p. 3835-40.
- [8] D. Talaga *et al.*, Total internal reflection tip-enhanced Raman spectroscopy of Tau fibrils, *J. Phys. Chem. B*, 2022, 126(27), p. 5024-32.
- [9] M. Plissonneau *et al.*, Efficient passivation of Ag nanowires with 11-mercaptoundecanoic acid probed using in situ total-internal-reflection surface-enhanced Raman scattering spectroscopy, *ChemNanoMat*, 2019, 5, p. 1044-49.
- [10] D. Talaga, M. Comesaña-Hermo, S. Ravaine, R.A.L. Vallée, S. Bonhommeau, Colocalized dark-field scattering, atomic force and surface-enhanced Raman scattering microscopic imaging of single gold nanoparticles, *J. Opt.*, 2015, 17, 114006.
- [11] G. Pezzotti, Raman spectroscopy in cell biology and microbiology, *J. Raman Spectrosc.*, 2021, 52, p. 2348-2443.
- [12] E. Lipiec *et al.*, Nanoscale hyperspectral imaging of amyloid secondary structures in liquid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60, p. 4545-50.
- [13] D.W. Pohl, U.C. Fischer, U.T. Dürig, Scanning near-field optical microscopy (SNOM), *J. Microsc. Oxf.*, 1988, 152, p. 853-861.
- [14] R.C. Dunn, Near-field scanning optical microscopy, *Chem. Rev.*, 1999, 99, p. 2891-927.
- [15] R.X. Bian, R.C. Dunn, X.S. Xie, P.T. Leung, Single molecule emission characteristics in near-field microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 75, p. 4772-75.
- [16] S.R. Emory, S.M. Nie, Near-field surface-enhanced Raman spectroscopy on single nanoparticles, *Anal. Chem.*, 1997, 69, p. 2631-35.
- [17] R.M. Stöckel, Y.D. Suh, V. Deckert, R. Zenobi, Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 318, p. 131-136.
- [18] M.S. Anderson, Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76, p. 3130-32.
- [19] N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, S. Kawata, Metallized tip amplification of near-field Raman scattering, *Opt. Commun.*, 2000, 183, p. 333-336.
- [20] N. Anderson, A. Hartschuh, S. Cronin, L. Novotny, Nanoscale vibrational analysis of single-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, p. 2533-37.

David TALAGA, ingénieur de recherche CNRS, et **Sébastien BONHOMMEAU***, maître de conférences, Université de Bordeaux, Institut des Sciences Moléculaires, CNRS UMR 5255, Bordeaux.

David TALAGA et Sébastien BONHOMMEAU ont reçu le prix d'Instrumentation 2020 de la division Chimie physique (DCP).

* sebastien.bonhommeau@u-bordeaux.fr



D. Talaga



S. Bonhommeau

Subtleties in Nature inspire catalyst design for carbon dioxide reduction

Abstract Nature has perfected the design of enzymes to activate and catalyze the transformation of molecules such as carbon dioxide (CO₂) at minimum energetic consumption, while maintaining high efficiency and selectivity. Unlocking these tricks can inspire design of artificial technologies to alleviate the urgent concern of global warming and develop carbon-neutral production of fuels. Systematic modification of iron porphyrin catalysts with various “bio-inspired” strategies have led to significant control of the efficiencies and energetic costs of the electrochemical reduction of CO₂ to carbon monoxide. The latter being an energy carrier and important feedstock in the production of fuels. The structure-activity correlations revealed herein set up important considerations in designing CO₂ reduction catalysts.

Keywords Carbon dioxide, iron porphyrin, electrocatalyst, second coordination sphere, hydrogen bonding, electrostatic, artificial photosynthesis.

Résumé Les subtilités de la nature inspirent la conception de catalyseurs pour la réduction du dioxyde de carbone. La Nature a perfectionné la conception des enzymes pour activer et catalyser la transformation de molécules comme le dioxyde de carbone (CO₂) avec une consommation énergétique minimale, tout en maintenant une efficacité et une sélectivité élevées. Déverrouiller ces secrets peut inspirer des technologies artificielles pour résoudre le problème urgent du réchauffement climatique et développer une production de carburants neutres en carbone. La modification systématique des catalyseurs à base de porphyrine de fer avec différentes stratégies « bio-inspirées » a permis de contrôler l'efficacité et les coûts énergétiques de la réduction électrochimique du CO₂ en monoxyde de carbone. Ce dernier est un vecteur énergétique et une matière première dans la production de carburants. Les corrélations structure-activité révélées ici mettent en place des considérations importantes pour la conception de catalyseurs de réduction du CO₂.

Mots-clés Dioxyde de carbone, porphyrine de fer, électrocatalyseurs, deuxième sphère de coordination, liaison hydrogène, électrostatique, photosynthèse artificielle.

Mimicking Nature

It has long been strategized that learning how various mechanisms in Nature work can unlock opportunities in solving humankind's curiosities and problems. This so-called “biomimicry” or “bio-inspiration” has led to discovery of Velcro (after being inspired from the tiny hooks in burrs), adhesives (after toe pads of geckos), self-cleaning materials (after hydrophobic lotus leaves), airplane design (from aerodynamics observed in birds), spider webbing patterns in windshields to control crack propagation, and many more biomimetic multifunctional materials [1]. Faced with the urgent need to solve the global crisis on carbon dioxide (CO₂) emissions and increasing energy demands, Nature can teach us a trick or two [2]. The process of photosynthesis, where plants utilize sustainable sources of sunlight, CO₂ and water to produce energy-carriers in the form of carbohydrates (which constitute fossil fuels in the long-term), are already showing alleviation of atmospheric CO₂ levels during spring time, but remains insufficient with the critical CO₂ emissions from mankind. A new field of research, called “artificial photosynthesis”, is emerging with the goal of getting inspiration from the natural photosynthetic process to efficiently store and utilize solar energy, and from sophisticated design of enzymes, Nature's form of catalyst, to develop efficient and robust systems to transform CO₂ into an energy vector [3]. As such, artificial technologies can be designed to produce renewable solar fuels and synthetic building blocks from CO₂ as a feedstock, closing the carbon

cycle and simultaneously addressing the intermittency and storage concerns of solar energy harnessing.

At the heart of this field is the development of catalysts that can activate the highly stable CO₂ molecule and efficiently transform it at lower energetic penalties (called overpotential). One enzyme called carbon monoxide dehydrogenase (CODH) have been shown to efficiently and reversibly reduce CO₂ to carbon monoxide (CO), a two-electron energy carrier and an important chemical feedstock in Fischer-Tropsch reaction to produce liquid fuels. The active site of this enzyme [4] (*figure 1*, left) shows hints of important features that may be considered in designing efficient CO₂ reduction catalysts (*figure 1*, right). First, they consist of robust ligand structures that can store and supply electrons (in this case, an iron-sulfur cluster). Second, they have metal centers (nickel and iron) that are able to bind CO₂ in meticulously pre-arranged active sites with minimal changes in the geometry. Third, they employ a CO₂-activating environment, where the CO₂ molecule becomes “bent” from hydrogen bonding with nearby amino acid residues (lysine and histidine).

Herein, a closer biomimicry arising from inspirations of this active site was investigated to set up some important guidelines in designing highly efficient catalysts. All modifications are employed in an iron porphyrin catalyst (*figure 1*, right), a molecule closely resembling the macrocyclic heme structure in hemoglobin that is known to carry oxygen and carbon dioxide in red blood cells. This structure provides a robust framework for charge accumulation, flexibility for synthetic modification, and efficient reduction of CO₂ to CO but at

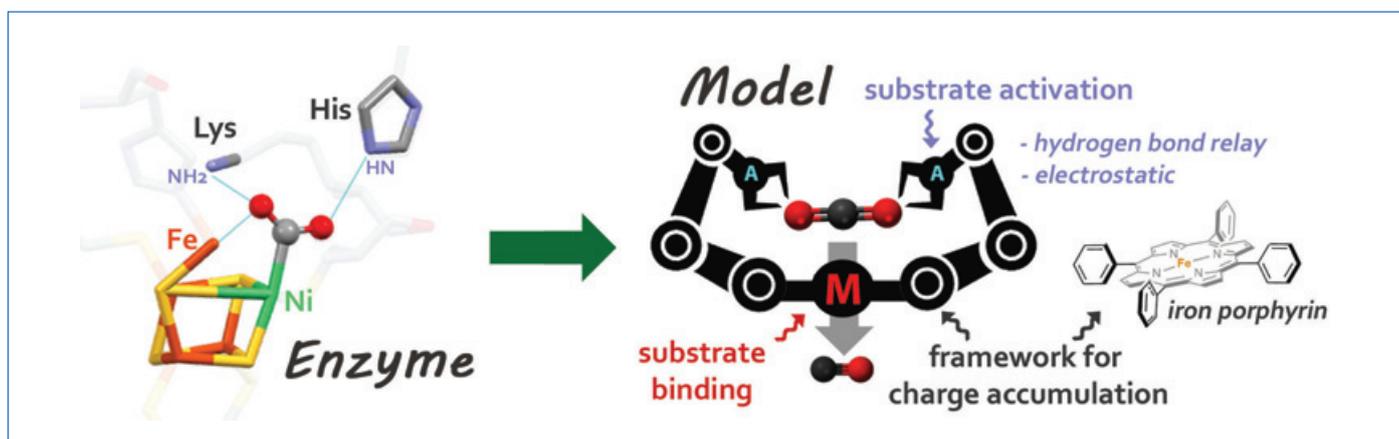


Figure 1 - (Left) Crystal structure of the active site of CO dehydrogenase (CODH) enzyme showing the binding of CO₂ substrate on a nickel metal (green) and the bending of the linear molecule due to activation from nearby amino acid residues (lysine (Lys) and histidine (His)). (Right) Mimicry of the structural subtleties in enzymes towards optimized design for artificial catalysts showing essential target features.

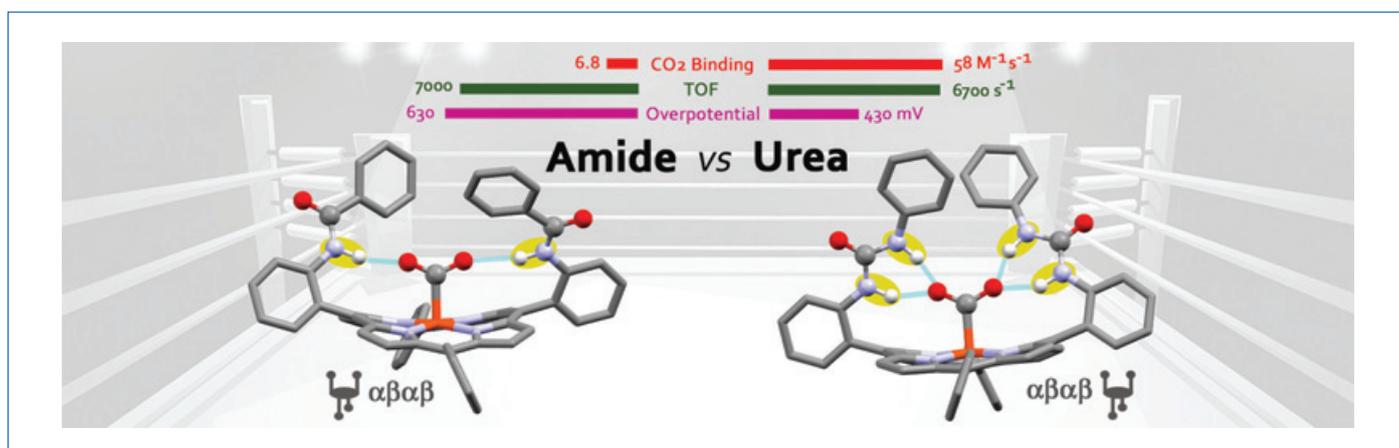


Figure 2 - Effect of the functional group (amide vs urea) acting as hydrogen bond relays on the electrocatalytic properties of the catalyst (CO₂ binding rate constant, turnover frequency TOF, and overpotential) towards CO₂-to-CO reduction.

higher energetic penalties [5-6]. By designing systematic and subtle changes in the local environment of iron porphyrins inspired from features observed in the active site of CODH, important structure-function correlations can be drawn to understand and optimize its catalytic activities [7-8].

Role of multi-point hydrogen bonding relays

The hydrogen bonding that nearby amino acid residues establish to activate the CO₂ substrate in the active site of the CODH enzyme has inspired the search and optimization of distal hydrogen bonding moieties in the catalytic site. To this end, iron porphyrin catalysts containing either amide (*figure 2*, left) or urea functional groups (*figure 2*, right) have been synthesized to mimic similar substrate activation scheme [9]. The choice of such functional groups was inspired by a urea scaffold that fixes atmospheric CO₂ as carbonate clusters through extensive hydrogen bonding between the N-H fragments of urea and the carboxyl groups (C-O) of carbonate [10]. The difference in these two functional groups arises from the number of N-H fragments that can establish hydrogen bonding on the oxygen atoms of CO₂: one in amide groups, and two in urea groups. Furthermore, the modified iron porphyrin complexes possess $\alpha\beta\alpha\beta$ configuration to provide two sets of hydrogen bonding network in a *face-to-face* fashion towards the metal bound CO₂ molecule and at the

same time to confer two identical chemical faces on each side of the porphyrin molecular platform.

Electrochemical characterization of the complexes showed promising results. First, the energy required to transfer two electrons and two protons to transform CO₂ into CO is significantly lowered compared to the non-functionalized iron porphyrin, which requires an overpotential of 730 mV. The amide derivative only needs an overpotential of 630 mV while the urea derivative needs an even lower overpotential of only 430 mV, almost half of that required for the non-functionalized catalyst. Second, the complexes were able to operate at these lower overpotentials while maintaining high efficiency of ~ 7000 catalytic cycles per second indicated as turnover frequency (TOF) and high selectivity towards the production of CO (91%). This is a noteworthy milestone as most chemical modifications to lower the overpotential of the catalysts usually lead to significant lowering of the efficiency (a classical penalty between thermodynamics and kinetics of the reaction) [5]. Third, the presence of such hydrogen bond relays has significantly improved the rate of CO₂ capture with higher CO₂ binding rate constant of $58 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ observed for the urea derivative compared to $6.8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ of the amide derivative. The substantial enhancements of catalytic properties were primarily achieved because of the pre-organized positioning of the N-H hydrogen bonding fragments towards the iron carboxylate intermediate (Fe-CO₂), modifying the second

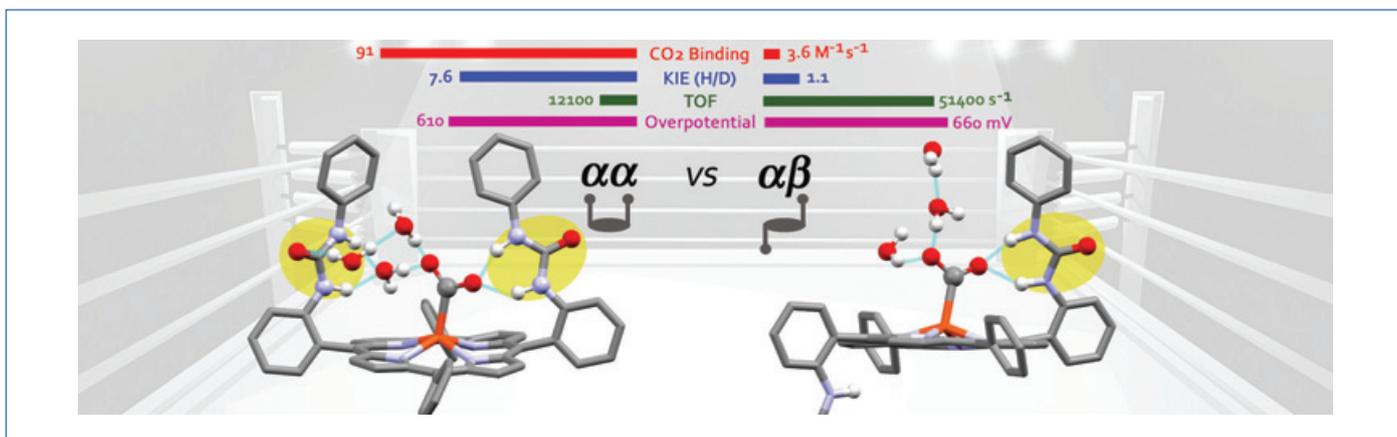


Figure 3 - Effect of the positioning ($\alpha\alpha$ vs $\alpha\beta$) of urea functions acting as hydrogen bond relays on the electrocatalytic properties of the catalyst (CO₂ binding rate constant, kinetic isotope effect KIE, turnover frequency TOF, and overpotential) towards CO₂-to-CO reduction.

coordination sphere of the catalyst. Since there are four N-H arms of the urea derivative to hold the oxygen atoms of CO₂ compared to the two N-H arms of the amide derivative, the urea-modified iron porphyrin showed a much stronger activation of the CO₂ substrate. Indeed, density functional theory (DFT) calculations showed stronger and shorter multi-point hydrogen bonds in urea functions (1.76-1.89 Å) compared to the weaker and longer single-point hydrogen bonds in the amide homologue (2.01-2.35 Å). More importantly, DFT calculations also show that the metal carboxylate intermediate remains in a quasi-unchanged topology while being put in contact with a water molecule, explaining the synergistic effect of water as a sufficient proton source for the catalytic reduction. This similarly mimics the way CODH enzyme manages its proton supply through a nearby water network, which was reported to be critical for the enzymatic activity [2].

Positional effects of hydrogen bonding relays

Simplistic look at the CO₂ activation scheme in the active site of CODH enzyme leads to an assumption of symmetric activation of the substrate by the nearby amino acids but the reaction otherwise involves a dissymmetric cleavage of only one of the C-O bonds to form the reduced CO product. Going beyond the optimized function of urea as multi-point hydrogen bonding relays, the topological positioning of these groups was then investigated by simplifying the catalyst design with only two urea groups and (while maintaining the same global chemical formulation) looking at two different atropisomers, $\alpha\alpha$ and $\alpha\beta$ [11]. The $\alpha\alpha$ atropisomer (figure 3, left) was synthesized to provide two urea groups positioned in a *face-to-face* fashion on one side of the porphyrin platform while the $\alpha\beta$ atropisomer (figure 3, right) positions the urea groups on opposite sides of the porphyrin platform, resulting to only one effective set of hydrogen bonding towards the Fe-CO₂ intermediate.

Electrochemical characterizations show that the modification of the second coordination sphere of these catalysts influences its functional properties. Indeed, the $\alpha\alpha$ atropisomer possesses a better affinity for CO₂ than the $\alpha\beta$ atropisomer, having almost 25 times higher binding rate constant for the former (91 M⁻¹s⁻¹) than the latter (3.6 M⁻¹s⁻¹). This is indicative that at least two urea arms are needed for the strong capture of the CO₂ molecule, while having just one arm significantly

lowered this affinity (even though it still stays much higher compared to the non-functionalized iron porphyrin having only 0.1 M⁻¹s⁻¹). Both atropisomers do not show significant difference in the overpotential (610 and 660 mV for $\alpha\alpha$ and $\alpha\beta$, respectively), but unexpectedly, higher efficiencies were observed for the $\alpha\beta$ isomer (51400 s⁻¹), which is four times higher than the $\alpha\alpha$ isomer (12100 s⁻¹).

The counter-intuitive trends in the CO₂ binding affinity and the resulting catalytic efficiencies between the atropisomer point to another catalytic step (*i.e.* protonation) which is limiting the reaction. The effect of protonation was investigated by looking at the kinetic isotope effect (KIE) which shows how the kinetics of the reaction change when H₂O is replaced by a heavier isotope of D₂O. The KIE is significantly higher in the $\alpha\alpha$ atropisomer (7.6) than the $\alpha\beta$ atropisomer (1.1). This is indicative that protonation of the metal carboxylate intermediate is much more limiting the catalysis for the former than the latter. When the CO₂ molecule is trapped between the two urea groups in the case of the $\alpha\alpha$ atropisomer, the protonation step is very slowed down as water molecules need to disrupt the pre-established strong hydrogen bonding network within the Fe-CO₂ intermediate and urea arms. In the case of the $\alpha\beta$ atropisomer, however, the CO₂ molecule is held by only one set of hydrogen bonded urea arm thus allowing easy proton access to the other C-O arm of CO₂ for its eventual cleavage. These results point out that a better catalysis of CO₂ reduction requires a subtle control of its fixation at the catalytic site and of access to protons, an essential ingredient for the rupture of the C-O bond.

Role of electrostatic interactions

More than the role of hydrogen bond relays that the distal amino acid residues play in the active site of CODH, there are also hints that they play an electrostatic role as the amino acids becomes cationic (containing net positive charge) once they are protonated. This is in line with the works of the Nobel Prize laureate Arieh Warshel where he implicated that evolution has used electrostatic interactions for the unmatched catalytic activities of enzymes [12]. The idea is then to explore how nearby cationic groups can help stabilize and activate the anionic nature (containing net negative charge) of the Fe-CO₂ intermediate. The iron porphyrin molecular platform was modified by positioning cationic methylimidazolium pillars and interrogating the effect of the number of these units



Figure 4 - Effect of the number of second coordination sphere cationic imidazolium units on the electrocatalytic properties of the catalyst (CO₂ binding rate constant, kinetic isotope effect KIE, turnover frequency TOF, and overpotential) towards CO₂-to-CO reduction.

(figure 4). Three modified complexes were synthesized having four, two or one cationic methylimidazolium groups while maintaining the same topology where all of the cationic pillars are located only on one side of the porphyrin platform [13-14]. The choice of methylimidazolium functional groups comes from recent reports where ionic liquids (containing similar cationic units) were found to improve the solubility and catalysis of CO₂ [15].

When these cationic groups were placed in the local active site of the iron porphyrin catalyst, a significant lowering of the overpotential of the reaction was observed. With the overpotential of the non-functionalized iron porphyrin at 680 mV, increasing the number of cationic pillars, from one to two and to four, decreased the overpotential to 620, 430, and 230 mV, respectively. This is indicative that each cationic pillar establishes an electron-withdrawing effect on the porphyrin platform. The affinity for CO₂ was greater when having two or four cationic pillars (15-18 M⁻¹) compared to having just one cationic pillar (2.1 M⁻¹), indicating that at least two functional groups are needed to strongly capture the CO₂ molecule. It seems however, that the final catalytic efficiencies follow the trend where one > two > four cationic pillars, similar to what was observed to the overpotential of the reaction. These efficiencies are still way higher compared to iron porphyrins functionalized with the typical electron-withdrawing fluorine groups (e.g., for the same overpotential, having one cationic pillar improves the efficiency by four orders of magnitude, and having four cationic pillars improves it by one order of magnitude). This is indicative that the methylimidazolium cationic groups greatly improves the catalytic efficiencies of the reaction because of electrostatic charge stabilization of the Fe-CO₂ intermediate, but more than this, the results suggest a linear correlation between the number of cationic groups with catalytic efficiency and overpotential, providing synthetic flexibility on the required property of the catalyst. Because of the cationic nature of the catalysts, it was even possible to perform CO₂ reduction in water as a convenient and clean solvent and proton source, maintaining high efficiency (244000 s⁻¹) and selectivity (91% CO) at a much lower overpotential (418 mV) [13].

Lessons and opportunities

Learning from the perfected design that evolution has done on the active sites of enzyme, such as the carbon monoxide dehydrogenase, has given important points of inspiration for

designing carbon dioxide reduction catalysts. Subtleties on the functional features of nearby amino acid residues in the active site has been investigated by mimicking their roles as hydrogen bonding relays and electrostatic activators of the CO₂ molecule in the second coordination sphere of an iron porphyrin catalytic platform. Systematic studies showed the need for a stronger multi-point hydrogen bonding in urea functional groups (significantly lowering the energetic cost of the reaction while maintaining high efficiency) compared to weaker single-point hydrogen bonding of an amide homologue. The effect of positioning the N-H fragments was also investigated by exploring architectural modifications of the iron porphyrin atropisomer showing interesting aspects on CO₂ substrate binding rate (better with $\alpha\alpha$ atropisomer) and catalytic efficiency (higher with $\alpha\beta$ atropisomer), revealing the importance of access to proton supply during the catalytic reduction of CO₂. Stemming from the observation that protonated amino acid residues establish a cationic environment that can activate the anionic Fe-CO₂ intermediate, it was further shown that tethering cationic methylimidazolium units in the iron porphyrin structure resulted to substantial improvements in terms of both lowering the overpotential and improving the efficiency of the catalytic reaction. Furthermore, the number of such cationic units offer control on the desired property of the catalyst. As such, optimizing the properties of catalysts involves the quest for the *Goldilocks* combination of balanced activation and destabilization of substrates (both CO₂ and protons, in addition to proper timing and supply of electrons).

"Bio-inspired" catalyst design was applied here in homogenous molecular catalysts as it offers ease of structural tunability and applicability to common spectroscopic and electrochemical techniques in establishing structure-function correlations [8]. The advances made here in modifying the second coordination sphere of the active site of the catalysts have also been leveraged in heterogenized molecular electrocatalytic systems (by simple adsorption on carbon electrodes) to gain stability and performance in aqueous electrolytes [16], or coupling to sensitized photocatalytic systems where CO₂ reduction is driven from light-induced electron transfer steps [17]. Furthermore, the valorization of the reduced product (carbon monoxide) was even established in a *proof-of-concept* where starting from waste CO₂, one can produce (labeled) pharmaceutically relevant drugs through tandem CO₂ reduction and aminocarbonylation reaction [18], similar to the tandem biological scheme found between

CODH and acetyl CoA synthase enzymes. Herein a glimpse of opportunity for “bio-inspired” artificial design has been presented, but there are still a lot of tricks that Nature employs in its magnificent design, just waiting to be unraveled by the scientific community.

The works presented here belong to ongoing efforts within the Artificial Photosynthesis collaborative Group between Institut des Sciences du Vivant Frédéric-Joliot, Institut de Biologie Intégrative de la Cellule, CEA Saclay, and Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris Saclay. The author acknowledges the following people who contributed to these works: supervisors Winfried Leibl and Ally Aukaaloo, co-supervisors Annamaria Quaranta and Zakaria Halime, and collaborations with Bernard Boitrel, Marie Sircoglou, Régis Guillot, and Asma Khadhraoui.

[1] P.P. Vijayan, D. Puglia, Biomimetic multifunctional materials: a review, *Emergent Mater.*, **2019**, *2*, p.391-415.
 [2] A. Appel *et al.*, Frontiers, opportunities, and challenges in biochemical and chemical catalysis of CO₂ fixation, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 6621-58.
 [3] B. Zhang, B.L. Sun, Artificial photosynthesis: opportunities and challenges of molecular catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*, p. 2216-64.
 [4] J.-H. Jeoung, H. Dobbek, Carbon dioxide activation at the Ni, Fe-cluster of anaerobic carbon monoxide dehydrogenase, *Science*, **2007**, *318*, p. 1461-64.
 [5] C. Costentin, J.-M. Savéant, Towards an intelligent design of molecular electrocatalysts, *Nat. Rev. Chem.*, **2017**, *1*, art. 0087.
 [6] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Current issues in molecular catalysis illustrated by iron porphyrins as catalysts of the CO₂ -to-CO electrochemical conversion, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*(12), p. 2996-3006.
 [7] P. Gotico, Z. Halime, A. Aukaaloo, Recent advances in metalloporphyrin-based catalyst design towards carbon dioxide reduction: from bio-inspired second coordination sphere modifications to hierarchical architectures, *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, p. 2381-96.
 [8] P. Gotico, W. Leibl, Z. Halime, A. Aukaaloo, Shaping the electrocatalytic performance of metal complexes for CO₂ reduction, *ChemElectroChem*, **2021**, *8*, p. 3472-81.
 [9] P. Gotico *et al.*, Second-sphere biomimetic multipoint hydrogen-bonding patterns to boost CO₂ reduction of iron porphyrins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, p. 4504-09.

[10] U. Manna *et al.*, Fixation of atmospheric CO₂ as novel carbonate-(water)₂-carbonate cluster and entrapment of double sulfate within a linear tetrameric barrel of a neutral bis-urea scaffold, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, p. 10374-386.
 [11] P. Gotico *et al.*, Atropisomeric hydrogen bonding control for CO₂ binding and enhancement of electrocatalytic reduction at iron porphyrins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, p. 22451-455.
 [12] A. Warshel, Energetics of enzyme catalysis, *PNAS*, **1978**, *75*, p. 5250-54.
 [13] A. Khadhraoui *et al.*, Local ionic liquid environment at a modified iron porphyrin catalyst enhances the electrocatalytic performance of CO₂ to CO reduction in water, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, p. 11630-633.
 [14] A. Khadhraoui *et al.*, Through-space electrostatic interactions surpass classical through-bond electronic effects in enhancing CO₂ reduction performance of iron porphyrins, *ChemSusChem*, **2021**, *14*, p. 1308-15.
 [15] B.A. Rosen *et al.*, Ionic liquid-mediated selective conversion of CO₂ to CO at low overpotentials, *Science*, **2011**, *334*, p. 643-644.
 [16] C. Zhang *et al.*, Second-sphere hydrogen-bonding enhances heterogeneous electrocatalytic CO₂ to CO reduction by iron porphyrins in water, *Green Chem.*, **2021**, *23*, p. 8979-87.
 [17] E. Pugliese *et al.*, Dissection of light-induced charge accumulation at a highly active iron porphyrin: insights in the photocatalytic CO₂ reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202117530.
 [18] P. Gotico *et al.*, Visible-light-driven reduction of CO₂ to CO and its subsequent valorization in carbonylation chemistry and ¹³C isotope labeling, *ChemPhotoChem*, **2018**, *2*, p. 715-719.

Philipp GOTICO,

Ingénieur chercheur, Service de Bioénergétique, Biologie Structurale et Mécanismes (SB2SM), Institut des Sciences du Vivant Frédéric-Joliot, CEA Saclay; Biochimie, Physique et Biologie Structurale (B3S), Institut de Biologie Intégrative de la Cellule (I2BC), Université Paris-Saclay.



Philipp GOTICO a reçu le Prix de thèse 2019 de la division SFC Chimie de coordination et le Prix de thèse 2020 de l'interdivision SCF Énergie.

* philipp.gotico@cea.fr

Les défis de la Chimie

Fondation de la Maison de la Chimie

Sources de carbone

pour les grands intermédiaires de la chimie organique :
NOUVELLES APPROCHES

lundi 3 Octobre 2022

Maison de la Chimie - 28 rue Saint-Dominique 75007 PARIS

<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/sources-de-carbone>

Conception graphique : CD DEFREYRIN | Photo : © Climatworks 2022 / Adobe Stock - © Enrique del Real - © Martín Barandiarán - © Tancoubaouak | le 12/07/22

Le remplacement des métaux précieux par la catalyse enzymatique

Résumé La biocatalyse, utilisant des enzymes définies pour des transformations chimiques, est devenue une solution technologique de plus en plus populaire en synthèse chimique sur le plan académique mais aussi à l'échelle industrielle. En plus des avantages d'employer des enzymes dans des conditions de réaction douces et respectueuses de l'environnement, les chimistes reconnaissent la valeur des enzymes liée à la sélectivité exceptionnelle, en termes de stéréo-, régio- et chimiosélectivité dans de nombreuses biotransformations. Après deux décennies d'impressionnants développements, le domaine est maintenant mature pour proposer un panel d'enzymes très diversifié. Des réactions catalysées par des métaux peuvent ainsi être remplacées par des réactions biocatalysées (réduction asymétrique d'alcènes, d'alcynes conjugués, de cétones, d'étones), conduire l'amination asymétrique de cétones, mais aussi dans le cas des réactions d'oxydation, réaliser la désaturation de cétones.

Mots-clés **Biocatalyse, enzyme, biotransformation, catalyse enzymatique, chimiosélectivité, stéréosélectivité, régiosélectivité, réduction, amination, oxydation.**

La biocatalyse : une solution technologique indispensable dans la boîte à outils du chimiste de synthèse

La catalyse est au cœur de la chimie de synthèse moderne : 90 % de tous les produits chimiques commerciaux sont produits par des méthodes qui impliquent au moins une étape catalytique. En conséquence, le marché mondial des catalyseurs a connu une croissance constante au cours des dernières décennies. Bien que l'histoire du développement et des applications des catalyseurs artificiels remonte au XVIII^e siècle, la recherche sur la catalyse reste l'un des domaines les plus dynamiques de la recherche en synthèse chimique.

Il convient de noter que la pression croissante pour réduire la consommation d'énergie, protéger l'environnement et conserver les ressources naturelles défie plus que jamais les chimistes de synthèse. Ces derniers continuent leur quête à la recherche du processus de synthèse « idéal ». Le processus de synthèse ultime se définit par un rendement et une énantiosélectivité de 100 %, un procédé économique, respectueux de l'environnement et durable pour la production de composés utiles. La catalyse est clairement un moyen pour y parvenir.

Parmi les domaines de la catalyse, nous pouvons retenir la catalyse homogène, hétérogène, l'organocatalyse et la biocatalyse. Dans cet article, nous nous intéresserons à cette dernière, pour laquelle des progrès considérables ont été obtenus depuis ces deux dernières décennies, conduisant à une technologie mature en synthèse organique.

Une des avancées majeures aura été la mise au point des méthodes d'évolution dirigée d'enzymes par Frances Arnold qui ont permis l'adaptation des enzymes et leur optimisation aux besoins de la catalyse – ses travaux ont été récompensés par le prix Nobel de chimie en 2018⁽¹⁾. Une autre avancée majeure pour la découverte de nouvelles enzymes a été l'explosion fulgurante des progrès de séquençage d'ADN à haut débit, mais également le développement des techniques d'ingénierie de protéines combinées avec les nouveaux outils de modélisation en bioinformatique. L'ensemble de tous ces progrès technologiques ont permis de déployer l'application de la biocatalyse dans de multiples voies de synthèse [1-2]. Aujourd'hui, le nombre de réactions accessibles par une approche biocatalytique s'est considérablement élargi [3].

Classification périodique des éléments

1																	18	
H	2											13	14	15	16	17	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ru	Rh	Pd	Cd	Zn	Ga	Ge			As	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ir	Hg	Cd	In	Sn	Pb			Bi
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Tog	Uog	

Toutefois, pour les néophytes, son utilisation semble réservée à certains experts, alors qu'elle devrait être plus largement répandue chez le chimiste de synthèse.

Changeons de paradigme ! En effet, les principaux préjugés sont essentiellement qu'un procédé enzymatique est nécessairement très dilué, que les enzymes ne sont pas stables, qu'elles constituent un coût élevé dans le procédé, et que la réaction ne fonctionne pas sur des composés non solubles dans l'eau ou très éloignés du substrat naturel.

Notons également que les réactions biocatalysées peuvent être conduites en combinaison avec les solvants organiques, et que la stabilité et la productivité des biocatalyseurs pour des applications commerciales sont désormais largement démontrées [4].

Les enzymes ont une structure 3D chirale qui interagit en de multiples points de contact avec le substrat, expliquant ainsi activité et sélectivité. Ainsi, au travers de l'ingénierie des protéines, les modifications des séquences protéiques et par conséquent de leurs structures 3D, il est possible de modifier à l'infini les propriétés d'un biocatalyseur afin d'atteindre le cahier des charges ciblé. À l'inverse, la sélectivité et la réactivité des catalyseurs chimiques sont plus limitées aux structures disponibles des catalyseurs eux-mêmes ou bien de leurs ligands.

Il est important de mentionner que l'organocatalyse a longtemps été éclipsée par les nombreux succès de la catalyse utilisant les métaux de transition. Cependant, à partir de la fin

des années 1990, une série d'études fondamentales sur les catalyseurs chiraux sans métal, tels que les cétones, les thiourées et les amines, pour la catalyse asymétrique, a déclenché un nouvel engouement pour l'organocatalyse [5].

Cette renaissance a significativement modifié le champ du possible en catalyse. C'est une alternative prometteuse, présentant généralement une meilleure tolérance à l'humidité et à l'air, ainsi qu'une excellente compatibilité avec divers groupes fonctionnels. Toutefois, leur principale limite est leur faible efficacité. Dans de nombreux cas, il est nécessaire d'avoir une quantité de catalyseur élevée et la sélectivité est difficile à contrôler. La nécessité de développer des catalyseurs hautement chimiosélectifs et efficaces reste un défi en chimie de synthèse, aussi bien en organocatalyse qu'en catalyse organométallique.

Pourquoi vouloir substituer les métaux de transition par la catalyse enzymatique ?

Les métaux de transition sont très largement utilisés en tant que catalyseurs dans la synthèse de molécules pour la chimie fine ou pour l'industrie pharmaceutique. Les principales réactions catalysées par des métaux de transition sont les couplages croisés pour la création de liaisons carbone-carbone (couplages de Suzuki, Negishi, Heck...) et les réactions de réduction (hydrogénation/réduction asymétrique d'imines, d'alcènes, de cétones...). Bien que très efficaces en termes de sélectivité (chimio-, régio-, énantio-), ces réductions sont affectées par le prix des métaux de transition qui peuvent conduire à un problème de compétitivité économique. En effet, au cours des cinq dernières années, le prix des métaux de transition a fortement augmenté : par exemple d'un facteur 5 pour le palladium, ou encore d'un facteur 11 pour le rhodium (figure 1). De plus, la plupart des catalyseurs à base de métaux de transition sont associés à un ligand. Ces ligands, qui sont nécessaires à l'activité catalytique ou à l'induction de la chiralité, sont généralement sensibles à l'air et requièrent plusieurs étapes de synthèse, ce qui impacte considérablement le prix du catalyseur.

Les variations des prix de ces métaux de transition sont très sensibles aux événements géopolitiques du fait de leur provenance internationale. La catalyse à base de métaux précieux pour industrialiser des procédés compétitifs est donc assez vulnérable. En comparaison, le coût de production de l'enzyme est stable et prédictif, ce qui permet d'amener le procédé enzymatique à un modèle économique plutôt constant.

De plus, l'utilisation de la catalyse homogène dans l'industrie pharmaceutique doit s'accompagner d'une élimination complète de toutes traces de métal, généralement toxique, dans le principe actif fini. Par conséquent, l'étape de purification pour éliminer les métaux aux seuils requis peut être problématique.

Lorsque l'on compare la biocatalyse par rapport à la catalyse hétérogène, même si certaines conditions opératoires sont similaires telles que le pH, la température et la pression, en général la catalyse hétérogène ou homogène est réalisée avec des productivités (STY) comprises entre 1 et 10 kg/L/h. En comparaison, la biocatalyse atteint plus fréquemment des STY dans la plage de 0,001-0,3 kg/L/h. Toutefois, la possibilité aujourd'hui d'identifier et de concevoir l'enzyme optimisée (ou enzyme sur mesure) pour la synthèse de produits chimiques est plus que jamais à portée de main ! L'exemple



Figure 1 - Évolution du prix du palladium et du rhodium.

industriel le plus impressionnant est la production d'acrylamide avec une nitrile hydratase (STY > 100 g/L*h) à l'échelle de 50 000 t/an [6].

Rappelons que l'amélioration des enzymes par l'approche d'évolution dirigée a d'abord été mise au point par Arnold, Stemmer et Reetz autour du tournant du XXI^e siècle [7]. Elle s'est révélée cruciale pour améliorer les propriétés enzymatiques existantes, ce qui a permis aux chercheurs de développer des enzymes avec de nouvelles performances. Bien que généralement très spécifique pour son substrat naturel, une enzyme peut présenter une sélectivité moindre sur un substrat non naturel, ainsi qu'une activité et une stabilité limitées dans les conditions opératoires. Ces différents paramètres peuvent être maintenant améliorés avec une efficacité et une rapidité accrues du fait des nouvelles méthodes d'évolution rationnelles ou semi-rationnelles reposant sur des approches bioinformatiques [8].

Nous avons établi ici une liste exhaustive des réactions catalysées par des métaux qui peuvent être remplacées par des réactions biocatalysées, soit en illustrant avec des exemples au sein de Seqens, soit en décrivant des exemples publiés.

Réductions enzymatiques

La réduction des alcènes

La réduction des alcènes en leurs produits saturés est une transformation chimique très importante et recherchée dans la synthèse de composés dans divers domaines, allant du « craquage » jusqu'à la production de synthons complexes utilisés le plus souvent dans l'industrie des arômes et parfums, cosmétique, agrochimique ou pharmaceutique.

L'une de ces approches consiste à réaliser une hydrogénation asymétrique, ce qui implique l'utilisation de métaux précieux comme le rhodium, le ruthénium ou l'iridium en association avec, le plus souvent, des phosphines chirales, et où la source réductrice est l'hydrogène gazeux. Sa mise en application nécessite une expertise particulière en catalyse, et bien sûr

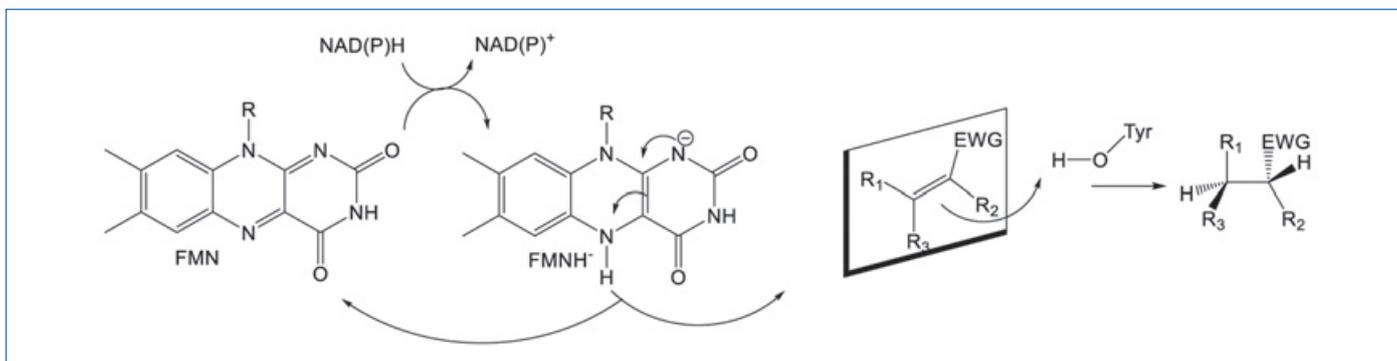


Figure 2 - Schéma général de la réduction stéréosélective d'alcènes activés par les enzymes ERED dépendant du FMN (EWG : groupe électro-attracteur ; FMN : flavine mononucléotide).

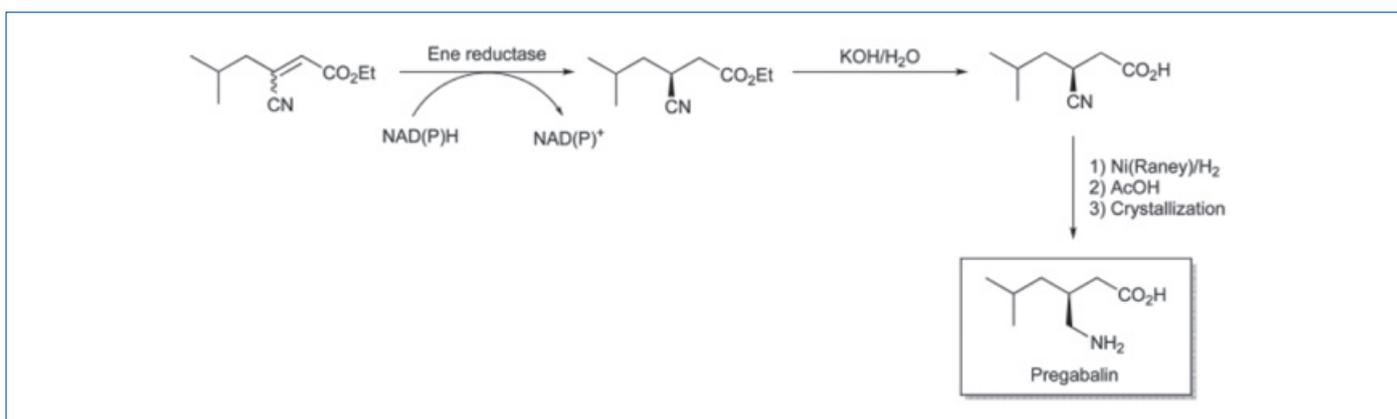


Figure 3 - Synthèse enzymatique d'un intermédiaire de la prégabaline avec une ERED.

l'accès à l'équipement approprié d'hydrogénation sous pression.

Concernant l'accès au ligand chiral, celui-ci est parfois disponible commercialement, sinon il est nécessaire de le synthétiser. Ainsi, le coût et le délai de production de certains ligands chiraux, tels que les phosphines chirales, sont à prendre en considération.

En comparaison, les enzymes (une chaîne polypeptidique qui comprend en moyenne 200-600 acides aminés) sont nécessairement produites par fermentation. Selon l'hôte de production (bactérie ou levure, par ex.), les durées de culture sont de l'ordre de 24 à 72 heures.

Ce type de réduction asymétrique peut être catalysée par une classe d'enzymes, les ène-réductases (ERED), aussi appelées « old yellow enzyme » (OYE). La réaction globale catalysée par les ène-réductases est dépendante du cofacteur FMN (flavine mononucléotide) qui sert de « navette » pour transférer des électrons. La réaction se déroule en deux étapes : la première consiste en une oxydation du NAD(P)H par transfert d'hydruure vers le cofacteur FMN flavine (demi-réaction réductrice), et la deuxième étape consiste en un transfert d'hydruure de la flavine réduite au substrat qui effectue la réduction des alcènes (demi-réaction d'oxydation) (figure 2). Signalons que les alcènes substrats de ces enzymes doivent comporter un groupement électro-attracteur (exemples : nitro, carbonyle, nitrile, imide et dérivés carboxyliques) pour activer la double liaison.

Exemples de réactions ène-réductases décrites dans la littérature

Les ène-réductases font l'objet d'une attention particulière de la part de groupes de chimie qui développent des procédés pharmaceutiques industriels ; on peut citer par exemple les

travaux publiés par Pfizer Inc. concernant la synthèse de la prégabaline [9]. La biotransformation, à partir de l'isomère (E) du dérivé nitrile, a été obtenue avec un rendement de 69 % et > 99 % ee (figure 3).

Dans le cas de la synthèse de vinylphosphonates [10], la réduction asymétrique par des catalyseurs au rhodium est peu énantiosélective et les taux de conversion sont très moyens [11], alors que ce type de catalyse s'avère extrêmement efficace sur des analogues fonctionnalisés avec un groupement énamide ou des esters d'énols.

La version biocatalysée a été étudiée par le groupe de Faber et a permis d'obtenir d'excellents résultats en termes de stéréosélectivité, en particulier sur des dérivés vinylphosphonates β -activés (figure 4).

L'utilisation de la biocatalyse dans la synthèse de fragrances, telles que les dérivés α -méthyl dihydrocinnamaldéhydes, est aussi très attractive. Dans le cas de la synthèse du parfum de « lily-of-the-valley », sous la marque de Helional™ ou Lysmeral™, ou encore de la synthèse d'un ingrédient actif commun à plusieurs parfums, sous la marque Helional™

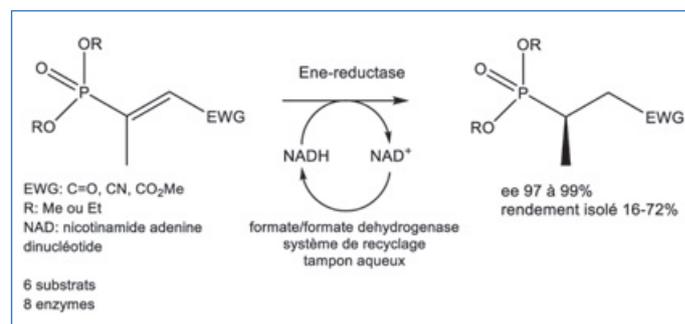


Figure 4 - Réduction asymétrique des dérivés vinylphosphonates par des ERED.

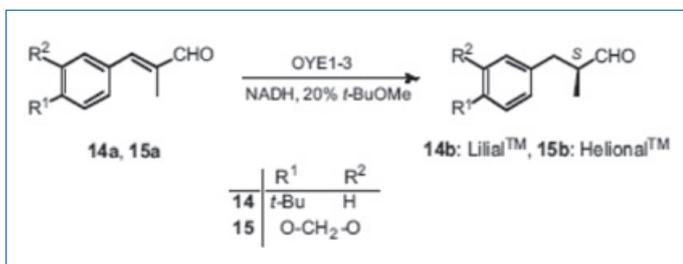


Figure 5 - Réduction asymétrique des dérivés dihydrocinnamaldéhydes par des ERED.

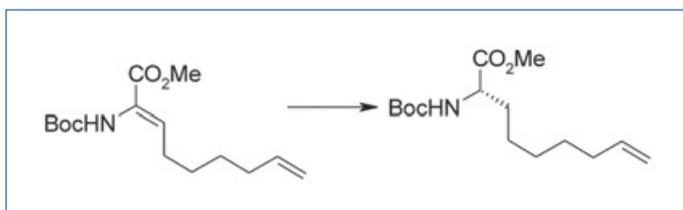


Figure 6 - Réduction d'un acide déhydro-aminé par des ERED.

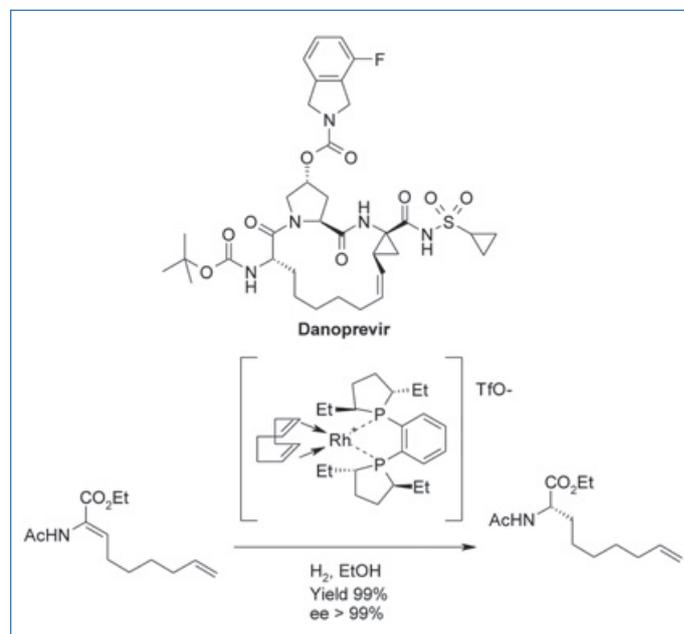


Figure 7 - Structure du Danoprevir et hydrogénation asymétrique d'un acide déhydro-aminé.

ou TropionalTM, l'approche biocatalytique a été décrite [12] (figure 5).

Par ailleurs, au sein de Seqens, nous avons réalisé la bioréduction asymétrique d'un acide déhydro-aminé pour la synthèse d'un analogue d'acide aminé (figure 6). Les ERED testées ont permis de réduire sélectivement une seule des fonctions alcènes.

À l'exception de deux enzymes, les ERED de notre collection ont toutes présenté une activité dans cette réaction, le taux de conversion lors de cette première série de criblage étant de 30 % environ, avec un degré d'énantiosélectivité élevé. L'optimisation des conditions enzymatiques est en cours d'étude. Il est à noter que cet acide aminé est actuellement produit industriellement par hydrogénation asymétrique catalysée par un sel de rhodium chiral [13] et est un synthon clé dans la synthèse du Danoprevir (figure 7), un antiviral repositionné pour traiter la Covid-19.

Pour démontrer la pertinence du processus biocatalytique par rapport à la catalyse métallique, une estimation des coûts a été réalisée. Pour se faire, seuls les coûts de matières premières ont été considérés. Dans le cas de la réaction catalysée par du rhodium, la charge en catalyseur a été fixée à 1,2 % mol, le recyclage du métal à 75 % et le prix du ligand n'a pas été considéré (pas disponible à l'échelle industrielle). Pour la réaction catalysée par une ERED, la charge en catalyseur (cellules entières sèches exprimant l'enzyme) a été fixée à 0,5 ou 3 % massique. Le prix du cofacteur a été inclus et la GDH (glucose déshydrogénase) utilisée pour le recyclage du cofacteur a été considérée comme coexprimée avec l'ERED (une seule fermentation, deux enzymes produites). L'impact du catalyseur sur le coût de fabrication de l'intermédiaire a été rapporté en fonction de la quantité d'intermédiaire produite (figure 8).

Cette estimation des coûts montre que d'après les hypothèses énoncées, la réaction enzymatique devient compétitive à partir de 0,5 t dans le meilleur des cas (prix du rhodium de 2020) alors que le prix du ligand n'est pas considéré. De plus, l'impact du catalyseur métallique sur le coût est guidé par le prix du métal et pas par l'échelle de la production, alors que dans le cas de la réaction biocatalysée, un fort effet d'échelle existe entre le prix de production du biocatalyseur et la quantité d'intermédiaire visée.

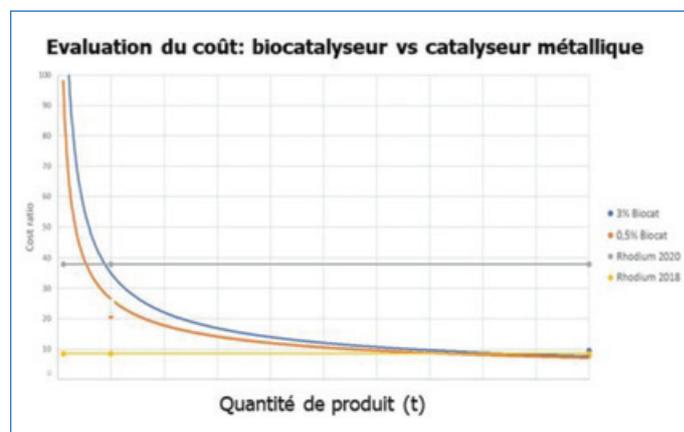


Figure 8 - Impact du prix du catalyseur par rapport à la quantité d'intermédiaire produite.

Finalement, cette estimation montre que le remplacement d'une réaction catalysée par un métal de transition par une réaction enzymatique peut résulter en un procédé compétitif selon l'échelle de production. Ceci est expliqué par la volatilité du prix des métaux de transition comparé aux prix stables des matières premières utilisées en fermentation (glucose, sels minéraux...). De plus, il existe un fort effet d'échelle avec une réduction de coût lors de la production d'un biocatalyseur, rendant ce dernier compétitif pour la production de l'intermédiaire à grande échelle. Pour atteindre une telle compétitivité, la réaction enzymatique devrait bien entendu être optimisée par rapport aux essais réalisés ici avec pour but d'augmenter la concentration en substrat, diminuer la charge en enzyme et assurer la sélectivité de l'enzyme.

Réduction asymétrique d'alcynes conjugués

La réduction par les ERED a été testée sur des alcynes conjugués à une cétone ou un ester (figure 9). Une telle réaction peut être effectuée en présence du catalyseur de Lindlar (palladium/BaSO₄). Cette transformation permet d'obtenir sélectivement les alcènes de géométrie Z à partir des alcynes correspondants. Toutes les enzymes se sont révélées actives sur les alcyones conjuguées, certaines conduisant à la réduction complète de la triple liaison, alors que d'autres ont permis

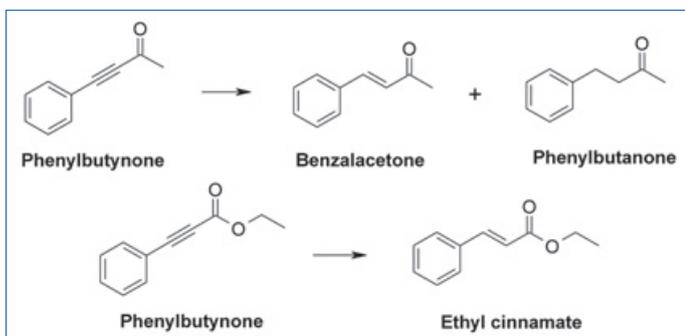


Figure 9 - Réduction d'alcynes conjugués par des ERED.

de former sélectivement l'alcène. L'isomère E est formé exclusivement avec l'ERED à la différence de l'hydrogénation en présence du catalyseur de Lindlar qui donne l'isomère Z. Concernant les alcyno-esters, seules trois ERED ont permis sa réduction en l'alcène E exclusivement (pas de trace d'alcane, conversion entre 33 et 72 %). La différence de réactivité entre les alcynones et les alcyno-esters peut s'expliquer par la différence d'électronégativité des groupements électro-attracteurs conjugués à l'alcène, modulant ainsi leur potentiel redox.

Réduction des cétones

Les alcool déshydrogénases (ADH) catalysent la réduction asymétrique de cétones. Il existe une grande diversité d'enzymes ADH qui, en général, acceptent un large panel de

substrats. Ce sont probablement les enzymes les plus largement utilisées en synthèse asymétrique pour des applications en chimie fine et pharmaceutique. L'un des avantages de la réduction enzymatique est la possibilité de prédire la stéréochimie du produit issu de la biotransformation basée sur le choix de l'enzyme et la configuration du substrat [14] (figure 10). Un grand nombre d'enzymes ADH suit la règle de Prelog.

Notons également que les enzymes ADH peuvent être utilisées dans le sens de l'oxydation des alcools en cétones ou aldéhydes [15].

Nous pouvons citer deux exemples industriels d'utilisation des ADH. Le premier exemple est la réduction asymétrique du 4-chloroacétoacétate pour obtenir la chaîne latérale statine : le (S)-4-chloro-3-hydroxybutyrate, qui est utilisé dans la synthèse de l'atorvastatine (anti-cholestérol). Le second exemple est celui utilisant la bioréduction d'une cétone pour obtenir le Montelukast (traitement de l'asthme) (figure 11).

Pour comparaison, en catalyse classique asymétrique, nous pouvons citer l'hydrogénation asymétrique réalisée par transfert d'hydrogène [16], utilisant par exemple les sels de formates et des catalyseurs à base de ruthénium, rhodium ou iridium.

Réduction d'étones

Enfin, dans la synthèse des dérivés caroténoïdes, le (4R,6R)-actinol est un intermédiaire utilisé industriellement. Celui-ci peut être obtenu par catalyse homogène avec du

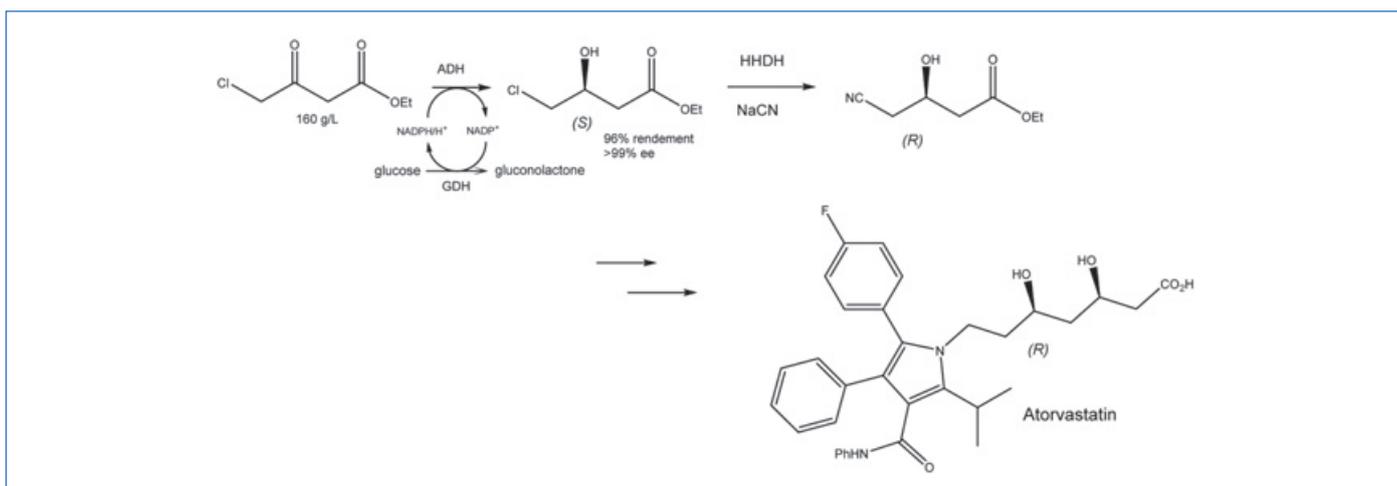


Figure 10 - Synthèse enzymatique du (S)-4-chloro-3-hydroxybutyrate avec une ADH.

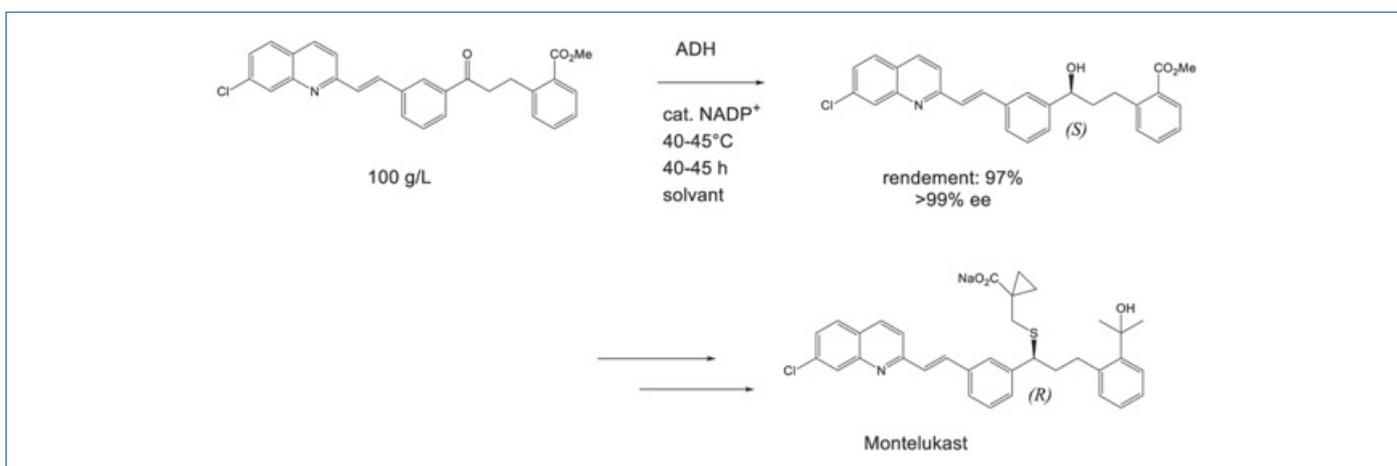


Figure 11 - Réduction enzymatique d'un intermédiaire du Montelukast avec une ADH.

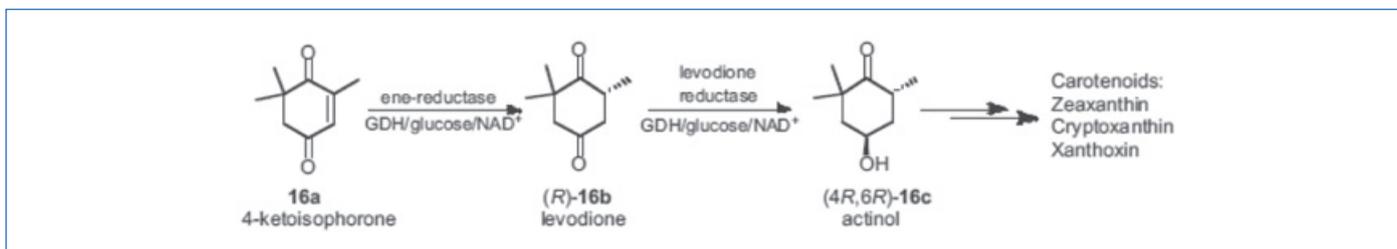


Figure 12 - Synthèse enzymatique du (6R)-levodione avec une ERED.

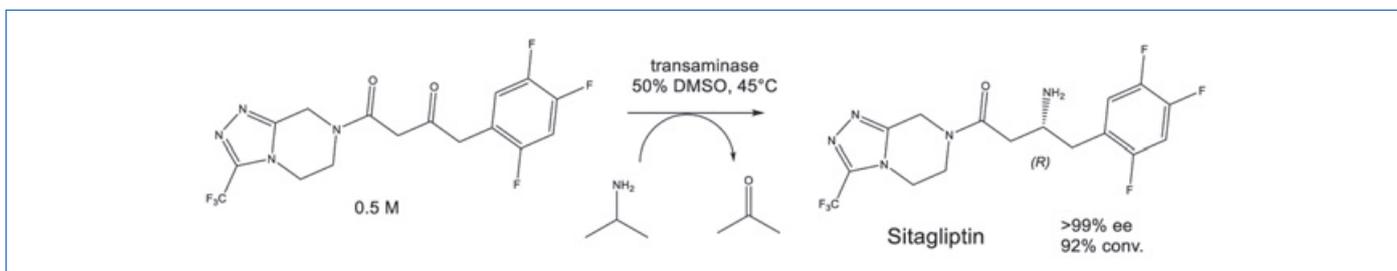


Figure 13 - Synthèse enzymatique de la sitagliptine avec une transaminase.

ruthénium [17], mais il est également possible de l'obtenir par une double réaction enzymatique, avec pour première étape l'utilisation d'une ène-réductase pour accéder au (6R)-levodione, suivie de la réduction d'une cétone de la dicétone par la levodione réductase [18] (figure 12).

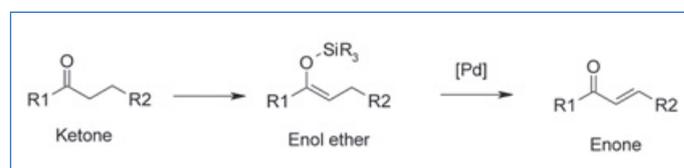


Figure 14 - Oxydation de Saegusa-Ito.

Amination asymétrique de cétones

Les amines chirales sont des structures représentées dans différents produits tels que des bioactifs pharmaceutiques, agrochimiques, etc. Parmi les stratégies classiques de synthèse d'amines primaires chirales (réaction de Mitsunobu, réaction de Gabriel...), une des stratégies les plus directes pour la synthèse d'amines chirales est l'amination réductrice de cétones prochirales. Une telle réaction peut être catalysée par des métaux de transition en présence d'hydrogène, mais peut être également réalisée par des transaminases et des amines déhydrogénases.

Par exemple, la synthèse biocatalytique industrielle de l'antidiabétique sitagliptine par Merck & Co Inc. témoigne de la forte valeur ajoutée des transaminases [19] pour accéder aux amines chirales primaires. Le précurseur de la sitagliptine est une cétone multifonctionnelle volumineuse. L'ingénierie des protéines a été nécessaire pour atteindre à la fois un haut niveau d'activité et de stéréosélectivité et rendre la transaminase active (figure 13). Le biocatalyseur modifié a subi vingt-sept mutations de ses résidus et a permis de convertir la cétone à une concentration de 0,5 M (250 g/L). La réaction s'est faite en présence de 1 M d'isopropylamine comme donneur d'amine, dans 50 % de DMSO, à 45 °C avec une stéréosélectivité parfaite (> 99 % ee) et un rendement de 90 %. Cet exemple est assez remarquable et est devenu une référence pour les biotransformations industrielles.

Désaturation de cétones (transformation de cétones en énones)

La réaction de Saegusa-Ito permet la transformation de cétones en énones conjuguées. La première étape consiste à convertir la cétone en énoïl d'éther, puis à oxyder ce dernier en énone grâce à un sel de Pd(II) (figure 14).

Une telle réaction est possible grâce à une ène-réductase de *Geobacillus kaustophilus* [20]. Cette enzyme a permis la formation d'énones cycliques à partir des cétones cycliques correspondantes et cette enzyme pourrait être une alternative potentielle au palladium. Au sein de Seqens, des résultats prometteurs ont été observés sur des cétones linéaires ou cycliques à six chaînons, mais dès lors que le groupement attracteur est moins fort (ester vs cétone) ou que le cycle est à cinq chaînons, la réaction ne fonctionne pas.

Par ailleurs, différents stéroïdes présentant une fonction cétone en position 3 ont été traités dans les conditions de désaturation (figure 15). Dans les cas de la testostérone, de la stanolone et de l'androstènedione, la désaturation prend place uniquement en position 1-2. En effet, l'oxydation de la stanolone ne conduit pas à la formation de testostérone ou de boldénone. Dans le cas de l'androstènedione et l'androstadiènedione, aucune trace de produit insaturé n'a été observée en position 15-16 du cycle D à cinq chaînons.

Malgré des résultats prometteurs et des conditions relativement douces (pas de métal, pH 7, 70 °C), la réaction est limitée en termes de tolérance de substrat. Cette réaction fonctionne bien sur des composés de type stéroïde, mais dès lors que le cycle est plus contraint, la réaction n'a pas lieu.

La puissance des cascades enzymatiques, et à la découverte de réactions encore inaccessibles

Ces différents exemples démontrent qu'un grand nombre de réactions catalysées par des métaux de transition peuvent être remplacées par des réactions enzymatiques.

La stratégie pour la mise en œuvre pratique de ces réactions biocatalysées repose le plus souvent sur la méthode qui consiste, en fonction de la réaction et du substrat considérés,

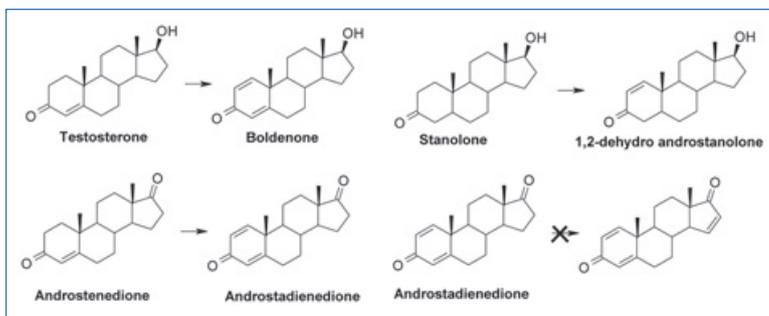


Figure 15 - Désaturation de stéroïdes en position 1-2 par des ERED.

à un criblage d'enzymes sélectionnées, afin de rapidement évaluer la faisabilité technique du remplacement d'un métal de transition.

Pour l'implémentation des procédés industriels, l'ensemble des étapes de la voie de synthèse, y compris la disponibilité du substrat, doit être pris en compte dès le début du développement du procédé, afin de s'assurer de la meilleure conception de la voie en intégrant l'approche biocatalytique. Il est également important de souligner le fait que les sélectivités des enzymes sont souvent excellentes, et que les chercheurs sont moins concernés par la productivité et la stabilité opérationnelle des enzymes ; ces indicateurs doivent alors être poursuivis par les groupes industriels afin d'atteindre le besoin de STY élevés et de compétitivité économique.

L'avenir de la biocatalyse est très prometteur ! Non seulement pour accroître continuellement les succès industriels et académiques, souvent grâce à des collaborations fructueuses, mais aussi grâce à l'accélération des connaissances sur les enzymes et les développements scientifiques qui confortent cette belle dynamique.

Le champ d'applications de la biocatalyse s'étend très rapidement. Le nombre de biotransformations désormais connues en concevant de nouveaux biocatalyseurs, ou grâce à l'exploration de la biodiversité des enzymes, se rapproche à grand pas des méthodes chimiques déjà existantes pour créer des liaisons dont on ne soupçonnait pas l'existence il y a encore quelques années [21]. Quelques exemples remarquables dont ceux issus des travaux de Frances H. Arnold [22] montrent qu'il est désormais possible de réaliser un cyclopropane sur une double liaison, via un transfert de carbène par voie enzymatique, ou bien encore de former une liaison carbone-silicium. Il est réjouissant de constater le développement important des métalloenzymes artificielles, le plus souvent à base de peptides. En effet, de nombreuses publications apparaissent, et les travaux récemment publiés par D. Hilvert [23] sur l'évolution du concept d'évolution dirigée et la performance de ces nouveaux « biocatalyseurs », que ce soit en termes d'activité ou d'énantiosélectivité, ont pu être obtenus.

Dans l'immédiat, nous voyons deux tendances grandissantes, la première étant la possibilité de réaliser des réactions biocatalytiques en cascade, dont les bénéfices peuvent être énormes. Un exemple remarquable très récent est le développement d'une cascade biocatalytique pour la synthèse de l'islatravir pour le traitement du VIH. Les chercheurs de chez Merck ont assemblé un total de neuf enzymes dont cinq enzymes optimisées et quatre enzymes auxiliaires supplémentaires pour donner l'islatravir avec un rendement global de 51 % sous la forme d'un seul isomère en solution aqueuse. Ce travail montre vraiment la puissance des cascades enzymatiques pour la synthèse de molécules complexes [24]. Cette

méthode permet de ne pas avoir à isoler les intermédiaires réactionnels.

Enfin, la combinaison des enzymes avec d'autres types de catalyseurs chimiques est également en plein essor. Le champ de la catalyse hybride et d'une nouvelle classe de catalyseurs, les catalyseurs hybrides, associant enzyme et catalyseur hétérogène, est actuellement exploré [25].

Sur le plan académique principalement, l'étude de cette combinaison de catalyses pourrait conduire à la découverte de réactions qui ne sont pas encore accessibles avec l'un ou l'autre type de catalyseur seul.

(1) Prix Nobel reçu aux côtés de Gregory Winter et Georges P. Smith pour leur travaux sur l'évolution dirigée de peptides et des anticorps via des phages.

[1] S. Wu, R. Snajdrova, J.C. Moore, K. Baldenius, U.T. Bornscheuer, Biocatalysis: enzymatic synthesis for industrial applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, p. 88-119.

[2] M.A. Huffman *et al.*, Design of an in vitro biocatalytic cascade for the manufacture of islatravir, *Science*, **2019**, *366*, p. 1255-59.

[3] J.R. Marshall, J. Mangas-Sanchez, N.J. Turner, Expanding the synthetic scope of biocatalysis by enzyme discovery and protein engineering, *Tetrahedron*, **2021**, *82*, 131926.

[4] E.M.M. Abdelraheem, H. Busch, U. Hanefeld, F. Tonin, Biocatalysis explained: from pharmaceutical to bulk chemical production, *React. Chem. Eng.*, **2019**, *4*, p. 1878-94.

[5] V.S. Shende, P. Singh, B. M. Bhanage, Recent trends in organocatalyzed asymmetric reduction of prochiral ketones, *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, *8*, p. 955-969.

[6] H. Yamada, M. Kobayashi, Nitrile hydratase and its application to industrial production of acrylamide, *Biosci., Biotechnol., Biochem.*, **1996**, *60*, p. 1391-1400.

[7] B. Hauer, Embracing Nature's catalysts: a viewpoint on the future of biocatalysis, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, p. 8418-27.

[8] B. Kuhlman, P. Bradley, Advances in protein structure prediction and design, *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.*, **2019**, *20*, p. 681-697.

[9] C.K. Winkler, K. Faber *et al.*, Chemoenzymatic asymmetric synthesis of Pregabalin precursors via asymmetric bioreduction of β -cyanoacrylate esters using ene-reductases, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, p. 1525-33.

[10] I. Janicki, P. Kielbasinski, N.G. Turrini, K. Faber, M. Hall, Asymmetric bioreduction of β -activated vinylphosphonate derivatives using ene-reductases, *Adv. Synth. & Catal.*, **2017**, *359*, p. 4190-96.

[11] Y. Huangl, Asymmetric hydrogenation of α,β -unsaturated ester-phosphonates, *Adv. Synth. & Catal.*, **2009**, *357*, p. 1423-30.

[12] C. Stueckler *et al.*, Bioreduction of α -methylcinnamaldehyde derivatives: chemoenzymatic asymmetric synthesis of LialilTM and HelionalTM, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, p. 8472-76.

[13] A.-M. Faucher *et al.*, Synthesis of BILN 2061, an HCV NS3 protease inhibitor with proven antiviral effect in humans, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, p. 2901-04.

[14] M. Hall, Enzymatic strategies for asymmetric synthesis, *RSC Chem. Biol.*, **2021**, *2*, p. 958-989.

[15] C.C. Gruber, I. Lavandera, K. Faber, W. Kroutil, From a racemate to a single enantiomer: deracemization by stereoinversion, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, p. 1789-1805.

[16] P.A. Dub *et al.*, Enantioselectivity in the Noyori-Ikariya asymmetric transfer hydrogenation of ketones, *Organometallics*, **2021**, *40*, p. 1402-10.

[17] Hoffmann-La Roche AG, EP915076.

[18] M. Wada *et al.*, Production of a doubly chiral compound, (4R,6R)-4-hydroxy-2,2,6-trimethylcyclohexanone, by two-step enzymatic asymmetric reduction, *Appl. & Env. Microbiology*, **2003**, *69*, p. 933-937.

[19] C.K. Savile *et al.*, Biocatalytic asymmetric synthesis of chiral amines from ketones applied to Sitagliptin manufacture, *Science*, **2010**, *329*, p. 305-309.

[20] M. Schittmayer, M. Winkler *et al.*, Old yellow enzyme-catalyzed dehydrogenation of saturated ketones, *Adv. Synth. Catal.*, **2011**, *353*, p. 268-274.

[21] U. Hanefeld, F. Hollmann, C.E. Paul, Biocatalysis making waves in organic chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, *51*, p. 594-627.

[22] F.H. Arnold, Directed evolution: bringing new chemistry to life, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, p. 4143-48.

[23] S. Studer, D. Hilvert *et al.*, Evolution of a highly active and enantiospecific metalloenzyme from short peptides, *Science*, **2018**, *362*, p. 1285-88.

[24] M.A. Huffman *et al.*, Design of an in vitro biocatalytic cascade for the manufacture of islatravir, *Science*, **2019**, *366*, p. 1255-59.

[25] D.P. Debecker *et al.*, Hybrid chemoenzymatic heterogeneous catalysts, *Current Opinion in Green & Sustainable Chemistry*, **2021**, *28*, 100437.

Juliette MARTIN*, R&D Partnerships Manager, et Pierre GILLES, Project Manager, Protéus by Seqens, Seqens.

* Juliette.Martin@seqens.com
www.seqens.com/fr/

Olnica : la chimie au service de l'antifraude

Résumé Experte de la traçabilité des produits de consommation, la start-up Olnica permet aux marques de garantir l'authenticité de leurs produits et la transparence sur leur origine. Elle fournit ainsi tous les systèmes d'authentification, visibles ou invisibles, du simple système de contrôle au traceur moléculaire, permettant d'apporter des preuves solides contre les contrefacteurs. Ses solutions technologiques uniques et innovantes (traceur à code unique, fluorophores spécifiques, détecteurs connectés, cloud) protègent la propriété des entreprises et des gouvernements, leurs marques, leurs produits et leurs chaînes d'approvisionnement, afin de lutter contre la contrefaçon, la fraude, le détournement de fonds et le vol.

Mots-clés Olnica, traceur, anti-contrefaçon, antifraude, authentification, protection.

OLNICA

Date de création : 2010

Implantation : Rennes

Fondateur : Nicolas Kerbellec

Gouvernance : groupe Socomore

Secteur d'activité : fluorophores spécifiques, traceurs à base de terres rares

Technologies : chimie des matériaux, polymères de coordination à base de terres rares : porosité et propriétés optiques, polymères de coordination à base de dichlorophthalate

Ambition : inventer aujourd'hui les traceurs de demain

• www.olnica.com

Olnica, start-up rennaise experte dans les traceurs moléculaires à base de terres rares, est depuis avril 2022 une filiale du groupe morbihannais Socomore, leader dans le domaine de la chimie de spécialités. Traceur à code unique à base de terres rares, fluorophores spécifiques, détecteurs connectés, cloud..., Olnica fournit tous les systèmes d'authentification – visibles ou invisibles, du simple système de contrôle au traceur moléculaire – permettant d'apporter des preuves robustes, en justice, contre les fraudeurs. Ses solutions technologiques innovantes protègent la propriété des entreprises et des gouvernements, leurs marques, leurs produits et les chaînes d'approvisionnement, afin de lutter contre la contrefaçon, la fraude, le détournement et le vol.

Une histoire qui débute en 2004

Fruit d'une synergie recherche/industrie, Olnica est l'inventeur du traceur moléculaire invisible à code unique.

En 2004, Nicolas Kerbellec, futur docteur en chimie inorganique et actuel COO (chief operating officer) de la start-up,

diplômé d'un Magistère matériaux à l'Université de Rennes et titulaire d'un DEA de chimie du solide, travaille sur les applications potentielles des terres rares. Le sujet de sa thèse : « Polymères de coordination à base de terres rares : porosité et propriétés optiques ».

L'utilisation de lanthanides pour la synthèse de polymères de coordination ouvre de nombreuses perspectives car ceux-ci sont connus pour avoir des propriétés physiques intéressantes pour des domaines tels que la catalyse, le stockage de gaz, la luminescence. N. Kerbellec et ses directeurs de thèse Olivier Guillou et Carole Daguebonne développent alors une méthode de calcul de la porosité qui s'appuie sur la structure cristallographique du composé et qui permet de s'affranchir des différentes approximations expérimentales pour déterminer la porosité interne du composé. Ils s'intéressent au système ions lanthanides-ligand téréphthalate et plus particulièrement à la famille de composés $\text{Ln}_2(\text{TER})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. Ils parviennent alors à synthétiser des nanoparticules de téréphthalate de lanthanide grâce à une technique d'encapsulation par un polymère à longue chaîne, puis travaillent sur un nouveau type de composé présentant au sein de la même structure cristallographique plusieurs lanthanides différents offrant au matériau des propriétés optiques modulables.

Via la recherche très appliquée, N. Kerbellec entend par la suite se tourner vers le monde industriel. « Avec mes directeurs de thèse, nous nous sommes rendus compte qu'on pouvait se servir des propriétés des terres rares – notamment luminescentes – comme traceur de contrefaçon. Nous avons commencé à marquer des matériaux comme le béton et le plastique. Les codes de ces traceurs sont comme l'ADN du produit ». Les brevets de cette technologie sont déposés et il s'associe à ses directeurs de thèse pour créer son entreprise. Créée en 2010, elle est le fruit d'un essaimage de l'INSA Rennes qui a transformé la thèse de recherche en projet d'entreprise.

Dans la foulée de sa fondation, Olnica crée ses premiers systèmes de lecture et les intègre à son offre. Fin 2010, la société accroche son premier client, LyondellBasell Industries, multinationale spécialisée dans la plasturgie.

L'application historique du traceur Olnica est son intégration en pleine matière, notamment le plastique, mais également dans les encres de maculage, en collaboration avec les services de gendarmerie et des douanes. Une encre de maculage constitue un marqueur coloré indélébile dispersé sur les billets de banque, les rendant inutilisables en cas de vols ou tentatives de vols dans les distributeurs automatiques de billets ou lors des convois de fonds. Afin de renforcer



Figure 1 - Encre de maculage dispersée sur des billets de banque : un marqueur coloré indélébile.

leur traçabilité, ces encres sont enrichies de produits de marquage codés (PMC), dont les traceurs Olnica (figure 1). Chaque cassette de billets est tracée par un code unique et un billet maculé retrouvé peut ainsi être relié au fait délictueux via le code mis en évidence.

Le traceur Olnica : de la pleine matière à l'encre de marquage invisible

En 2020, Olnica opère un tournant dans son positionnement en réussissant à intégrer son traceur dans une encre invisible destinée au marquage industriel, notamment grâce aux travaux de thèse de Youenn Pointel. Après trois années de travaux chez Olnica en collaboration avec l'INSA de Rennes, Y. Pointel soutient sa thèse en novembre 2020 intitulée : « Polymères de coordination à base de dichlorophthalate - Vers une nouvelle famille de marqueurs luminescents ».

La contrefaçon continue son expansion mondiale, amplifiée par la croissance d'Internet. Cette fraude touche tous les secteurs et porte atteinte aux entreprises, aux États et aux consommateurs. Pour protéger leur propriété intellectuelle, les entreprises ont la possibilité d'ajouter un marqueur luminescent à leurs produits. Pour obtenir des marqueurs

plus performants, de nouveaux axes de développement ont alors été identifiés : élaborer des signatures optiques complexes et intégrer des marqueurs dans différentes matrices. Pour répondre à ces besoins industriels, cette thèse portait sur l'étude d'un système à fort potentiel : les polymères de coordination luminescents à base de dichlorophthalate et de terres rares. La synthèse des composés par une voie verte conduit à deux familles structurales : $[\text{TR}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (F1) avec $\text{TR} = \text{La Gd}$, et $[\text{TR}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (F2) avec $\text{TR} = \text{Tb Lu + Y}$.

Les propriétés de luminescence des composés appartenant à F1 sont mises en valeur. Deux stratégies sont proposées pour moduler la couleur et augmenter l'intensité des propriétés de luminescence : l'effet de dilution et l'induction de phase. Ces deux stratégies permettent d'obtenir des composés avec des rendements quantiques et des luminances élevés. De plus, certains composés présentent des signatures optiques complexes et intenses dans le domaine du visible et du proche infrarouge, ce qui illustre leur potentiel pour devenir une prochaine génération de marqueurs. L'influence des conditions de synthèse sur les composés est détaillée, et ces études débouchent sur l'élaboration de protocoles de synthèse. Les bonnes stabilités thermiques et chimiques des composés sont mises en évidence. La dispersion des composés dans différents solvants est étudiée dans le cadre du marquage de liquides techniques. La dispersion des composés dans l'éthanol présente de bonnes propriétés de luminescence ainsi qu'une excellente stabilité.

Le fruit de cette recherche marque le début du GhostPrint Marking, co-développé avec Mettler Toledo, équipementier industriel international, qui devient un partenaire technologique et commercial de la start-up.

Basé sur sa technologie de traceur moléculaire, Olnica propose aujourd'hui un système de marquage invisible des packagings permettant ainsi d'offrir aux industriels une couche de sécurité inviolable (figure 2).



Figure 2 - GhostPrint Marking : le système de marquage invisible des packagings.

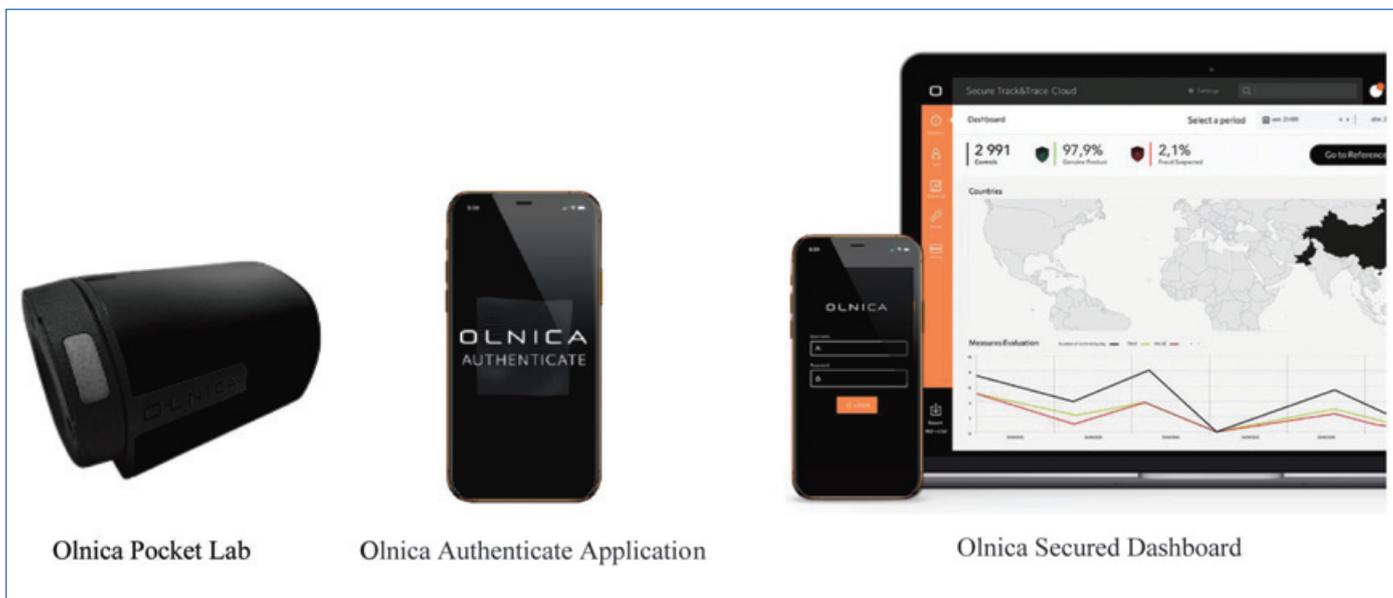


Figure 3 - Lecteurs connectés permettant authentification et contrôle des produits.



Figure 4 - Marquage sur une multitude de substrats.

Parallèlement, la société développe des lecteurs connectés à une application permettant l'authentification de la signature optique du traceur dans la matière ou dans l'encre de marquage, donnant ainsi aux marques le pouvoir de regagner le contrôle sur la traçabilité de leurs produits et d'apporter des preuves robustes, en justice, contre les contrefacteurs. Le déploiement de cette solution est simple et rapide, compatible avec les procédés industriels en place et est sans impact sur l'apparence des produits. Les lecteurs connectés Olnica permettent ensuite l'authentification et les contrôles sur les chaînes logistiques et dans les points de vente. On vient ici authentifier la signature optique unique du traceur dans une matière ou sur une encre de marquage.

Les fabricants peuvent dorénavant maîtriser la traçabilité de leurs produits dans le monde entier, à n'importe quel stade de leur production et de leur distribution. Ces contrôles sont consignés en temps réel dans un Cloud sécurisé, consultables de partout à partir d'une simple application et capables d'apporter la preuve légale irréfutable de l'authenticité ou de la contrefaçon d'un produit devant une cour (figure 3).

Des applications industrielles infinies

Engagée dans la lutte contre la fraude, le marché gris, l'anti-contrefaçon dans le secteur industriel, Olnica permet aux marques de garantir l'authenticité de leurs produits et la transparence sur leur origine. Grâce à ses traceurs luminescents à code unique pour marquer les produits en pleine matière ou en surface, ses détecteurs connectés et son cloud, la société répond aux besoins en traçabilité des industries pharmaceutique, cosmétique, du luxe, des biens de grande consommation, de l'agroalimentaire, mais aussi de la plasturgie, de l'aéronautique, de la construction... (figure 4).

Un partenariat avec DNA Gensee pour sécuriser le contenant et le contenu

En novembre 2021, les équipes d'Olnica et de DNA Gensee annoncent leur collaboration pour une solution intégrée « contenu/contenant » permettant une traçabilité totale des produits tout au long de leur cycle de vie. Ce service complet

est intégrable à chaque procédé industriel et garantit une authentification incontestable de la matière première au produit fini. En associant leurs technologies, les deux sociétés proposent une solution permettant aux fournisseurs de matières premières végétales et aux fabricants de produits cosmétiques, nutraceutiques et agroalimentaires de protéger leur marque, du champ jusqu'au consommateur.

Un objectif : garantir l'authentification sécurisée et inviolable des produits. DNA Gensee maîtrise l'analyse génétique pour authentifier et tracer la matière première végétale dès son « sourcing ». Sa technique de génétique « barcoding », éprouvée depuis plusieurs années, garantit à ses clients une conformité de leurs lots de matières végétales et algales. Parallèlement, le traceur moléculaire à code unique conçu par Olnica, invisible et infalsifiable, très robuste et stable dans le temps, permet de marquer tous les contenants, en pleine matière ou en surface. La combinaison de ces deux technologies rend désormais possible la traçabilité totale du produit tout au long de son cycle de vie grâce à un identifiant unique et inviolable des contenus et contenants.

Grâce à des prélèvements en amont et en aval de la production de matières premières végétales, l'analyse ADN permet de valider l'espèce et sa pureté. Cette technologie, associée au traceur infalsifiable d'Olnica, permet un contrôle fiable tout au long de la chaîne d'approvisionnement. L'alliance des expertises des deux sociétés permet aux marques de tenir leur promesse en termes de transparence et de faire le lien entre les traçabilités amont/aval des produits.

Une mission : inventer aujourd'hui les traceurs de demain

Olnica reste aujourd'hui très impliquée dans la recherche, et notamment dans le laboratoire commun ChemInTag (Chemical Inorganic Taggants), inauguré le 26 octobre dernier. « La création de ce laboratoire commun est la suite logique de la mise en commun de notre expérience acquise depuis plus de dix ans dans le domaine de la traçabilité des matières premières et des produits industriels. Nous devons anticiper les besoins de demain pour plus de transparence et plus de protection du consommateur » (Nicolas Kerbellec).

Le programme de recherche de ce laboratoire issu de la collaboration entre l'Institut des sciences chimiques de Rennes (ISCR, CNRS/Université de Rennes/ENSCR/INSA Rennes) et la société Olnica, poursuit deux objectifs :

- la compréhension des mécanismes qui régissent la luminescence des polymères de coordination à base de terres rares et la recherche de nouveaux systèmes performants ;
- le transfert de technologie et le développement des systèmes les plus prometteurs en vue de leur commercialisation.

Nicolas KERBELLEC, fondateur d'Olnica et chief operating officer, **François LE NATUR**, directeur R&D/quality product manager, **Romain GUÉRANDEL**, head of technical development, et **Estelle COUDRAY***, chief marketing officer.

* estelle.coudray@olnica.com

Colloque organisé à Reims par la Division Transversale
de Chimie Durable de la SCF

LES PROCÉDÉS

au service de la

CHIMIE DURABLE

29 & 30 SEPT. 2022



Société Chimique de France
Le réseau des chimistes



<https://jcd2022.sciencesconf.org>

Comment faire de la cuisine un laboratoire de physique-chimie ?

Résumé L'approche pédagogique DIY (« do it yourself ») présentée dans cet article propose un TP réalisable avec des produits et des équipements domestiques et/ou prêtés par la structure d'enseignement. Ce sujet, couramment enseigné en chimie organique au niveau Licence, associe un mets à une réaction chimique et à une mesure physique. Il s'agit du sirop de sucre inversé préparé dans un four micro-onde par hydrolyse du sucre de table en présence d'acide citrique. La mesure du pouvoir rotatoire permet de suivre l'avancement de la réaction d'hydrolyse. En échangeant sa blouse blanche contre un tablier de cuisine et en empruntant un polarimètre « maison » fabriqué dans son établissement de formation, l'étudiant(e) peut planifier son TP, choisir ses conditions expérimentales et suivre l'avancement de la réaction entre deux repas. La transposition de ce TP du laboratoire à la cuisine est exposée et met en exergue les potentialités pédagogiques de l'approche choisie.

Mots-clés Travaux pratiques, DIY, hydrolyse acide, saccharose, suivi cinétique, micro-onde, polarimétrie.

Abstract How to turn the kitchen into a physics-chemistry laboratory?

The DIY (« do it yourself ») pedagogical approach presented here offers achievable practical work with domestic products and equipment and/or loaned by the teaching structure. This practical work subject, commonly taught in organic chemistry at Bachelor's level, associates a meal with a chemical reaction and a physical measurement. It is inverted sugar syrup prepared in a microwave oven by hydrolysis of table sugar in the presence of citric acid. The measurement of rotational power allows following the progress of the hydrolysis reaction. By exchanging his white coat for a kitchen apron and borrowing a "homemade polarimeter" made in his training institution, the student can plan his practical work, choose his experimental conditions, and follow the progress of the reaction between two meals. The transposition of this experience from the laboratory to the kitchen is shown and highlights the pedagogical potential of the chosen approach.

Keywords Practical works, DIY, acid hydrolysis, saccharose, kinetic following, microwave, polarimetry.

L'enseignement pratique en chimie comme en physique ne peut se concevoir sans que les apprenants puissent avoir accès au montage expérimental, à la manipulation et aux équipements de mesure.

Pourtant, un très grand nombre d'apprenants dans le monde n'ont pas accès aux équipements et aux paillasses de laboratoires. Faute de moyens financiers pour investir et entretenir les salles de TP de physique et de chimie, les universités délivrent un enseignement scientifique trop théorique en transformant majoritairement les heures de travaux pratiques (TP) en heures de travaux dirigés (TD). Cet accommodement est d'autant plus fréquent que les effectifs sont importants. D'ici 2030, une explosion de la démographie estudiantine est attendue, tout particulièrement sur le continent africain [1]. Pour combler ces lacunes et contrer ces dérives, il est primordial de concevoir par des approches innovantes l'enseignement pratique à distance dans ces disciplines scientifiques. Sans omettre qu'avec la pandémie de Covid-19, le développement de l'enseignement pratique à distance est devenu une évidence pour tous les apprenants des quatre coins du monde, quel que soit le niveau d'équipement des établissements. Cette pandémie a eu un effet stimulant sur le processus de réflexion et la mise en application par les équipes pédagogiques.

L'avènement et l'expansion des FabLab dans les années 2010 a vu les pratiques DIY (« do it yourself ») émerger de tout horizon, de la cuisine à la mode en passant par la santé [2-3]. Il est donc naturel que l'enseignement s'en saisisse afin de répondre à de nouvelles problématiques pédagogiques ou sociétales. Un temps réservées aux écoles primaires, précurseurs en la matière notamment au travers des projets « La main à la pâte » [4-5], ces approches prennent peu à peu pied

au sein de l'université. L'approche DIY, dans laquelle l'étudiant « fait », le place évidemment au centre de l'apprentissage, acteur de chaque instant car constructeur de son savoir.

Le présent « TP à la maison » invite la réalisation expérimentale au domicile de l'étudiant à partir de produits et équipements domestiques d'une part et de la possibilité d'emprunter à son établissement de formation du matériel scientifique « fait par impression 3D en atelier par soi-même ou par ses collègues » d'autre part. Il correspond à l'une des approches développées dans le cadre d'un travail collaboratif entre chimistes et physiciens, mené ces deux dernières années entre l'Université Jean Monnet (Saint-Etienne, France) et l'Université d'Abomey-Calavi (Cotonou, Bénin) (programme ADESFA 2019-2021).

Les compétences d'apprentissage visées sont :

- conduire une expérience chimique : choisir les conditions expérimentales, mettre en œuvre la réaction chimique, et suivre son avancement ;
- vérifier expérimentalement la loi cinétique de la réaction ;
- utiliser un appareil de mesure et savoir en décrire son fonctionnement ;
- déterminer les incertitudes de mesure.

La problématique soulevée ici est donc de permettre à l'étudiant de réaliser le suivi de l'hydrolyse acide du saccharose à la maison par polarimétrie en moins de 30 minutes. Pour cela, nous avons présenté une approche théorique de la réaction et de son suivi, ce qui nous a permis de faire émerger les freins à la délocalisation de ce TP du laboratoire à la maison. Nous avons alors proposé des solutions expérimentales et organisationnelles afin de dépasser ces difficultés. La fabrication du polarimètre peut être conduite à travers un atelier de physique type FabLab. Le service de réservation et de prêt du matériel scientifique DIY peut être facilement mis en place via

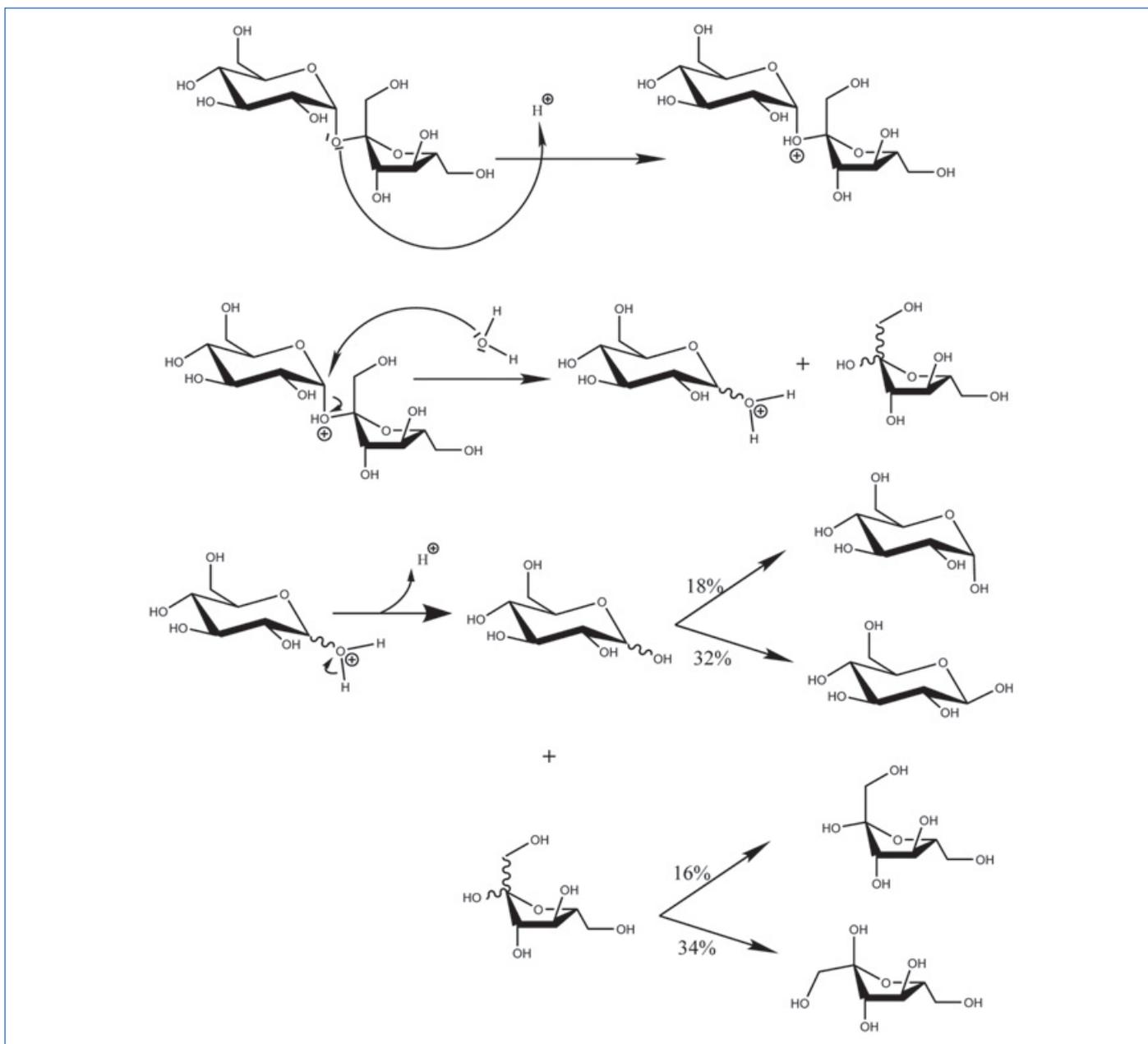


Figure 1 - Schéma réactionnel de l'hydrolyse du saccharose catalysée en milieu acide.

la plateforme numérique et le service technique du département de chimie de l'établissement. Les résultats expérimentaux présentés ici montrent que ce TP peut réellement être effectué dans la cuisine de l'étudiant. Un premier test effectué sur un échantillon d'étudiants volontaires a prouvé la faisabilité de ce concept. La variabilité des conditions expérimentales peut permettre de transformer ce TP en une approche projet.

Présentation de la réaction chimique et de son suivi [6]

Le nom de la molécule du sucre de table est le saccharose. C'est un disaccharide composé de D-glucose et de D-fructose. En milieu aqueux et en présence d'acide ou d'enzymes (invertases) ou encore sous l'effet de la lumière, la liaison osidique entre ces deux oses se rompt. Le mécanisme réactionnel de cette décomposition en milieu aqueux acide correspond à celui d'une hydrolyse avec catalyse acide. Comme décrit sur la figure 1, il se déroule en trois étapes :

- la protonation de l'atome d'oxygène de la liaison osidique,

- l'attaque nucléophile de l'eau sur l'atome de carbone anomérique et la rupture de la liaison osidique en faveur du fructose,

- la déprotonation de l'atome d'oxygène apportée par la molécule d'eau.

En fin de réaction, un mélange équimolaire des deux oses est obtenu. Le D-glucose se présente sous ses deux formes anomères dans les proportions suivantes : 18 % α -D-glucopyranose et 32 % β -D-glucopyranose, tout comme le D-fructose : 16 % α -D-fructofuranose et 34 % β -D-fructofuranose.

Toutes les molécules de cette réaction sont chirales et possèdent une activité optique caractérisée par le pouvoir rotatoire spécifique, $[\alpha]_D^T$ (T : température ambiante ; D : longueur d'onde de la raie D du sodium). Les valeurs du pouvoir rotatoire spécifique sont indiquées dans le *tableau*.

Au cours de la réaction d'hydrolyse, le pouvoir rotatoire de la solution varie des valeurs positives aux valeurs négatives. Cette réaction est appelée « réaction d'inversion » et le mélange obtenu « sucre inverti ». Son pouvoir rotatoire spécifique à 25 °C est égal à -19,8° [7].

Tableau - Pouvoirs rotatoires spécifiques des sucres de l'expérience [7].

Molécule	Pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{25\text{ °C}}$ en $^{\circ}\text{C}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$
saccharose	+ 66,5
α -D-glucopyranose	+ 112
β -D-glucopyranose	+ 18,7
α -D-fructofuranose	- 4,8
β -D-fructofuranose	- 133

À partir de la connaissance du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^T$ et de la concentration c des espèces, il est possible de calculer le pouvoir rotatoire théorique de la solution à partir de la loi de Biot [8] :

$$\alpha = [\alpha]_D^T \cdot l \cdot c \quad (\text{éq. 1})$$

où l : longueur de la cuve en dm et c en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

La mesure en continu du pouvoir rotatoire permet ainsi de suivre aisément la cinétique de la réaction. La fraction massique X de saccharose hydrolysé est égale au taux de variation du pouvoir rotatoire (éq. 2). L'ordre 1 de la réaction peut être vérifié et les constantes cinétiques peuvent être déterminées sur des temps compris entre 30 min et 2 h en fonction de la concentration en acide :

$$X = (\alpha_t - \alpha_0) / (\alpha_f - \alpha_0) \quad (\text{éq. 2})$$

Dans ce TP « maison », le four micro-onde domestique est utilisé pour chauffer rapidement la solution sucrée (quelques secondes à quelques minutes), comme on a l'habitude de le faire pour tout aliment contenant des molécules polaires telles que l'eau.

Présentation de l'outil de mesure

Principe de fonctionnement d'un polarimètre commercial à pénombre de Laurent

Dans un polarimètre classique de Laurent, une lumière monochromatique non polarisée passe au travers d'un polariseur puis d'un analyseur dont les axes sont orientés à 90° l'un de l'autre. Une cuve de solution à étudier est alors introduite entre polariseur et analyseur (figure 2). Si la solution est optiquement active (ie si elle possède un pouvoir rotatoire non nul), elle engendre une rotation du plan de polarisation de la lumière et une partie de l'intensité lumineuse est détectée après l'analyseur.

Afin de mesurer le pouvoir de rotation du liquide dans la cuve, l'utilisateur change l'orientation de l'analyseur pour annuler l'intensité lumineuse traversant le dispositif. Ainsi, l'angle de rotation lu sur l'analyseur correspond au pouvoir rotatoire de la solution présente dans la cuve. Connaissant le pouvoir rotatoire spécifique de la solution, la longueur d'onde du rayonnement et la longueur de la cuve, on peut alors facilement remonter à la concentration de la solution en utilisant la loi de Biot (éq. 1). Il est aussi bon de noter que, dans la plupart des polarimètres de Laurent, on ajoute une lame demi-onde après le polariseur afin d'augmenter la sensibilité du dispositif.

Vers un polarimètre « maison »

Pour que l'étudiant puisse suivre par polarimétrie la réaction d'hydrolyse du saccharose chez lui, il est nécessaire de mettre à sa disposition un polarimètre transportable et à faible coût fonctionnant sur le principe du polarimètre de Laurent.

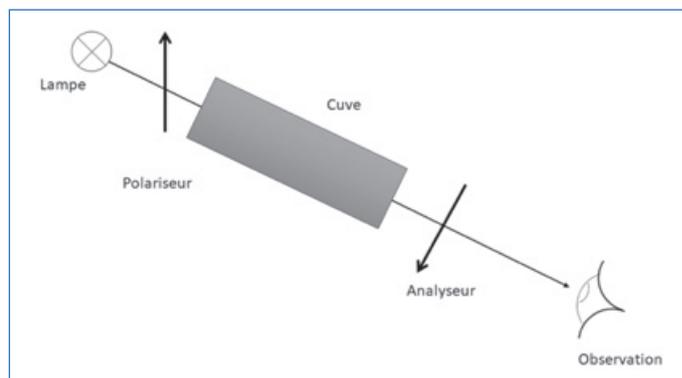


Figure 2 - Schéma de fonctionnement d'un polarimètre.

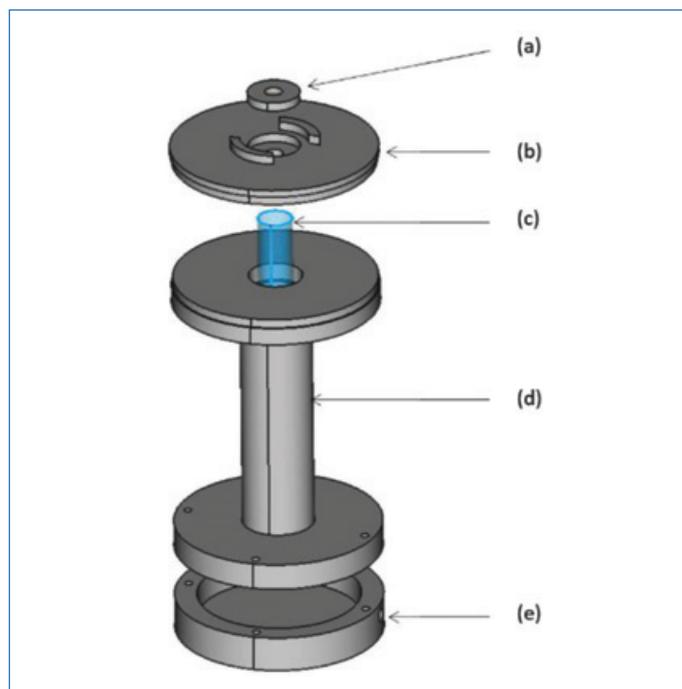


Figure 3 - Éléments constitutifs du polarimètre « maison » : (a) analyseur, (b) couvercle, (c) couvercle, (d) corps, et (e) socle du polarimètre.

Le polarimètre présenté ici est fabriqué en atelier par les étudiants au sein du département de physique ; il répond aux exigences précédemment citées (figure 3).

Pour ce faire, un compromis entre coût et précision a été réalisé sur chaque élément afin d'arriver à un instrument permettant une mesure de pouvoir rotatoire assez fiable pour suivre l'avancement d'une réaction telle que l'hydrolyse du sucre lors d'un TP de Licence.

La source de lumière que nous avons choisie d'utiliser est une LED jaune (LAMP 383-2UYC/S400-A9, 589 nm \pm 15 nm) ; nous avons ensuite choisi des films gélatines polariseurs et analyseurs. La cuve est remplacée par une éprouvette en verre simple à fond plat. Le châssis de l'appareil a été dessiné et conçu en atelier type Fablab par des étudiants de Licence de physique et imprimé en 3D en acide polylactique (PLA). Il comprend trois parties : le corps dans lequel est maintenue la cuve, en dessous de laquelle est fixé le polariseur. Sous le corps se visse un socle dans lequel se trouve le système d'éclairage sur pile ou batterie. Sur le corps s'emboîte un bouchon, percé, et possédant un logement dans lequel est positionné l'analyseur, afin d'observer au travers de ce dernier la lumière émise par la LED et passant par l'ensemble du dispositif (figure 3). Le système d'emboîtement du bouchon lui permet

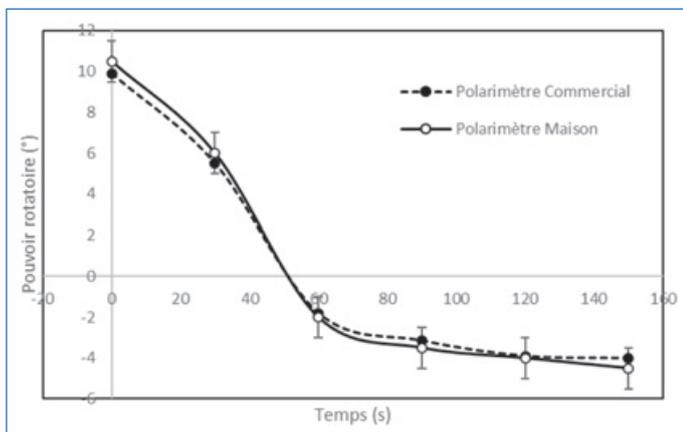


Figure 4 - Comparaison du pouvoir rotatoire obtenu entre polarimètres maison et commercial en fonction de la durée de traitement sous micro-onde à une puissance de 440 W et une concentration en acide citrique à 2 mol.L^{-1} .

de tourner indépendamment du corps afin de régler l'angle entre le polariseur et l'analyseur. Le coût total estimé de l'appareil est de 20 euros.

Le protocole opératoire de la mise en place de l'expérience et du suivi cinétique de l'hydrolyse du sucre de table est décrit dans l'annexe 1. La procédure d'utilisation du polarimètre est présentée dans l'annexe 2 et son protocole de fabrication est décrit dans l'annexe 3*.

Résultats et analyses

Les principaux résultats permettant de mettre en évidence que le TP d'hydrolyse du saccharose en milieu acide peut être réalisé et suivi au domicile de l'étudiant sont présentés ci-après.

Correspondance entre le polarimètre commercial et le polarimètre maison

Les mesures de pouvoir rotatoire des polarimètres maison et commercial, présentées dans la figure 4, montrent qu'il y a une forte correspondance entre les deux séries de données à l'incertitude près. D'autre part, les pouvoirs rotatoires mesurés correspondent bien aux valeurs théoriques calculées aux temps initial et final de la réaction si la durée de traitement n'excède pas 90 s dans les conditions de l'expérience. Au-delà de ce temps, l'évaporation de l'eau de la solution sucrée est observée. L'augmentation de concentration en sucre inverti conduit alors à des valeurs négatives plus grandes qu'attendues.

L'utilisation du four à micro-onde de cuisine

Les résultats présentés sur la figure 5 montrent que la cinétique de réaction peut être contrôlée sur des temps courts en fonction de la puissance du micro-onde. Pour une concentration en acide citrique égale à 2 mol.L^{-1} et une puissance du micro-onde fixée à 320 W, l'avancement maximal de la réaction est atteint en moins de 3 min. Une puissance plus élevée permet de raccourcir la durée de la réaction mais risque de provoquer une évaporation de l'eau. Comme vu sur la série de résultats présentés en figure 4, l'évaporation de l'eau explique l'obtention de valeurs absolues du pouvoir rotatoire supérieures à la valeur théorique.

En quelques essais chez soi, il est montré que le four à micro-onde permet de mettre en œuvre et de contrôler la réaction d'hydrolyse sur des temps d'expérience très courts sans

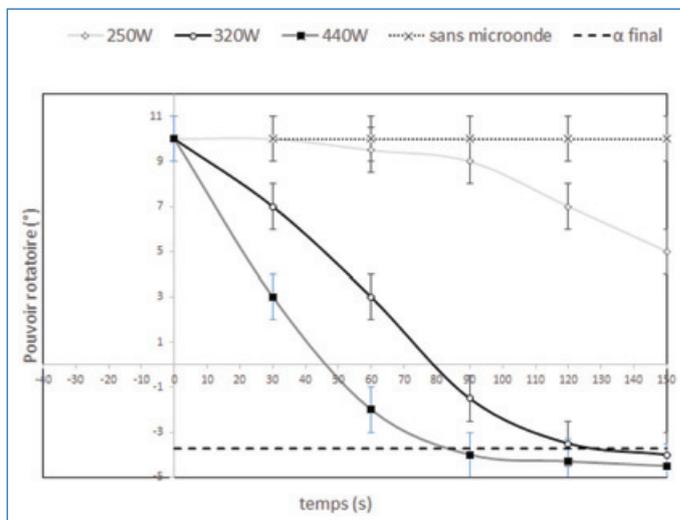


Figure 5 - Pouvoir rotatoire en fonction du temps obtenu pour différentes puissances de micro-onde, avec le polarimètre maison et pour une concentration en acide citrique à 2 mol.L^{-1} .

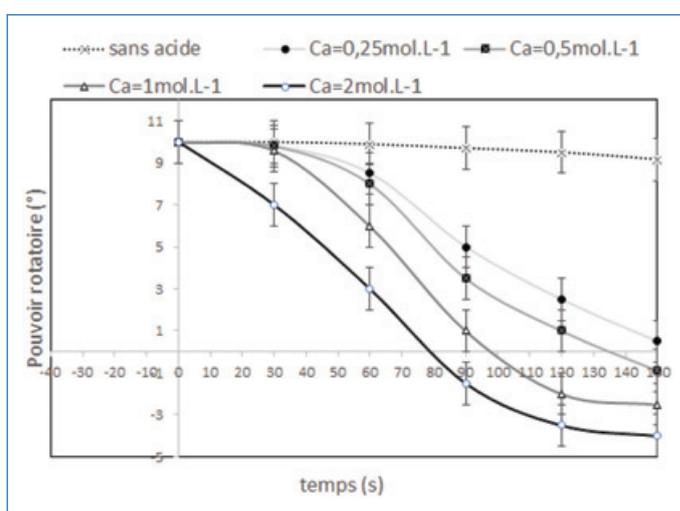


Figure 6 - Pouvoir rotatoire obtenu avec le polarimètre maison en fonction de la durée de traitement sous micro-onde à une puissance fixée à 320 W à différentes concentrations en acide citrique.

engendrer d'artefacts si les deux paramètres (puissance, temps) sont bien choisis.

Exemple de l'effet d'un paramètre sur la réaction

Une fois les conditions optimales de traitement sous micro-onde définies, l'effet d'autres paramètres, tels que l'effet de la concentration en acide citrique, peuvent être suivis avec le polarimètre maison. L'effet catalytique de l'acide sur l'avancement de la réaction est démontré en figure 6. Sans acide, l'hydrolyse totale du saccharose nécessite plusieurs heures ; sa cinétique est dite lente. En ajoutant l'acide, elle devient rapide : 2 minutes suffisent à former du sucre inverti. Cette troisième étape d'essais permet d'assoir le concept de ce TP à la maison et met en évidence toute sa potentialité pédagogique.

Mise en place de la séance de TP et retour d'expériences

L'organisation de la séance de TP et la définition des rôles est très similaire à celles d'un projet expérimental tutoré où l'étudiant entreprend et l'enseignant fixe le cadre et accompagne le questionnement.

Le rôle de l'étudiant est moteur ; il se charge de :

- vérifier que le TP peut se réaliser à la maison,
- programmer la séance d'essais,
- réserver auprès du département de chimie un kit (polarimètre maison, acide citrique),
- choisir une hypothèse de travail,
- établir un protocole,
- réaliser les expériences,
- interpréter et valider l'hypothèse de travail,
- rédiger un rapport d'expériences.

Le rôle de l'enseignant est celui de tuteur : il guide et apporte son soutien. Il définit la période d'essais avant, pendant et après laquelle il se charge chronologiquement de :

- exposer le sujet et le format du TP aux étudiants,
- construire l'espace de travail numérique associé,
- mettre à disposition les ressources tutorielles (vidéo + fiche descriptive),
- organiser la procédure de réservation du matériel,
- organiser des réunions d'avancement de projet,
- tutorer via un forum de discussion ou en animant des réunions d'avancement,
- réceptionner et corriger les rapports des étudiants,
- proposer une correction aux étudiants.

La faisabilité du concept a été testée sur un premier échantillon d'une quinzaine d'étudiants durant une période d'un mois avec deux kits de matériel en prêt. Cette expérience a été proposée en fin de semestre aux trente-cinq étudiants inscrits à l'UE « Interface Chimie Biologie » de la L2 Chimie de l'Université Jean Monnet sur la base du volontariat, en octroyant un bonus allant jusqu'à un point sur vingt sur la note de l'UE après évaluation du travail rendu. L'espace numérique de l'UE hébergé sur la plateforme « Moodle » a été enrichi par l'enseignant avec des ressources vidéos (supports théorique et pratique [9]) et des activités « sondage », « rendez-vous », « devoirs » et « feedback ». La possibilité de travailler en binôme a été permise, les groupes ont été créés en conséquence. Les kits de matériel (polarimètre et acide citrique) ont été retirés par les étudiants aux horaires convenus auprès du service technique du département de chimie pour des prêts d'une durée comprise entre trois à sept jours. Les délais de prêt et de compte-rendu ont été bien respectés et les polarimètres rendus en l'état. Les résultats du « feedback » montrent que 100 % des participants ont aimé mener un TP chez eux, 80 % d'entre eux ont préféré appliquer leur propre protocole à partir de l'hypothèse de travail choisie. Ils ont consacré entre une et deux heures.

La plus grande difficulté rencontrée par les étudiants a été de détecter le point d'extinction de la lumière sur le polarimètre maison. Pour faire face à ce problème, une nouvelle version du polarimètre dans lequel la détection de l'extinction se fera via le capteur de luminosité d'un smartphone est en train d'être développée. Les comptes-rendus ont été évalués de qualité très variable, peu satisfaisante à très satisfaisante. L'essai « témoin » a très souvent été omis dans la mise en œuvre des protocoles réalisés. Les résultats de ce premier test sur la mise en place d'un « TP à la maison » ont permis d'évaluer des niveaux de compétences plus larges et de révéler très clairement des points critiques de l'enseignement.

Pour aller plus loin...

Nous avons pu montrer qu'il est possible de transposer un TP classique de chimie organique de niveau Licence vers une

expérience DIY, de transformer aisément sa cuisine en une paillasse de laboratoire, et finalement de renforcer la confiance des étudiants vis-à-vis des approches pratiques en sciences.

Le TP présenté ici et ses objectifs peuvent être déclinés de différentes manières :

- détermination de la loi de vitesse de l'hydrolyse du saccharose,
- détermination du degré d'avancement de la réaction dans les différentes conditions expérimentales,
- évaluation de l'énergie nécessaire à la quantitativité de la réaction,
- comparaison de l'effet catalytique d'autres acides domestiques (vinaigres),
- estimation des propriétés organoleptiques du sucre inverti et comparaison avec d'autres édulcorants (sucralose, saccharine, stéviol...),
- proposition d'une méthode de mesure scientifique du pouvoir sucrant.

Ce qui nous conduit à proposer un autre titre pour ce TP DIY : « Un sucre inverti en vaut deux ».

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet ADESFA 2019-2021 « Tech-Lab campus d'Abomey-Calavi » co-financé par le Ministère de l'Europe et des Affaires étrangères et le Fonds de solidarité ADESFA (« Appui au développement de l'enseignement supérieur français en Afrique ») – collaboration universitaire scientifique entre l'Université d'Abomey-Calavi (Bénin) et l'Université Jean Monnet, Université de Lyon (France).

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

[1] Compte-rendu de la conférence « Afrique : quelles perspectives pour l'enseignement supérieur et la recherche français ? », EducPros l'Étudiant, CD & B, 16 fév. 2018.

[2] F. Bell, E. McQuaid, M. Alistar, Alganyl: cooking sustainable clothing, *Diseña*, 2022, 20, art. n°4, <https://doi.org/10.7764/disen.20.Article.4>

[3] D. Lewis, History and perspective on DIY closed looping, *J. Diabetes Sci. Technol.*, 2019, 13(4), p. 790-793.

[4] G. Charpak, *La main à la pâte. Les sciences à l'école primaire*, Flammarion, 1996, www.livre-rare-book.com/book/5472345/128094 (consulté le 25 mars 2022).

[5] Fondation La main à la pâte, <https://fondation-lamap.org/> (consulté le 25 mars 2022).

[6] ADESFA - TP Hydrolyse du saccharose - Théorie, POD-UJM, <https://pod.univ-st-etienne.fr/video/0187-adesfa-tp-hydrolyse-du-saccharose-theorie/> (consulté le 18 mars 2022).

[7] M. Terrien, J. Fournier, *Chimie du petit déjeuner*, Cultures et Techniques, 1998, www.decitre.fr/livres/chimie-du-petit-dejeuner-9782951016859.html (consulté le 18 mars 2022).

[8] B. Fosset, J.-B. Baudin, F. Lahitète, Chapitre 7 – Configurations et conformations des molécules, *Chimie tout-en-un PCSJ* (4^e éd.), Dunod, 2016, p. 437.

[9] ADESFA - TP Hydrolyse du saccharose - Pratique, POD-UJM, <https://pod.univ-st-etienne.fr/video/0188-adesfa-tp-hydrolyse-du-saccharose-pratique/> (consulté le 18 mars 2022).

Théophile OLAYÉ¹, assistant de recherche, **M.W.Y. Ornelia Elodie DASSI¹**, ingénieure de conception en procédés, **Geoffroy BOKO²**, technicien de recherche, **Fifa T. Diane BOTHON³**, enseignante-chercheuse, **C. Pascal AGBANGNAN DOSSA¹**, enseignant-chercheur, **Clément A. KOUCHADE²**, enseignant-chercheur, **Baptiste MOINE^{4*}**, enseignant-chercheur, et **Corinne JÉGAT^{5*}**, enseignante-chercheuse.

¹École Polytechnique, Université d'Abomey-Calavi, Abomey-Calavi (Bénin).

²Faculté des Sciences et Techniques, Université d'Abomey-Calavi, Abomey-Calavi (Bénin).

³Université Nationale des Sciences, Technologies, Ingénierie et Mathématiques (UNSTIM), Université d'Abomey-Calavi, Abomey-Calavi (Bénin).

⁴Faculté des Sciences et Techniques, Laboratoire Hubert Curien, Saint-Etienne (France).

⁵Université de Lyon, Université Jean Monnet, Faculté des Sciences et Techniques, Saint-Etienne (France).

* corinne.jegat@univ-st-etienne.fr ;
baptiste.moine@univ-st-etienne.fr

La découverte des acides tartriques : un pas vers la compréhension de la chiralité

Résumé Alors que l'on célèbre le bicentenaire de la naissance de Louis Pasteur, on peut mieux comprendre comment des physico-chimistes nombreux, surtout au XVIII^e et au XIX^e siècles, sans idée claire des notions d'atome et de molécule, ont fini par préparer la découverte de la chiralité. Notamment le jeune Pasteur, guidé par Auguste Laurent, identifia deux composés différents dans un étrange tartre du vin trouvé par sérendipité par Charles Kestner, à Thann. Pasteur utilisait des techniques qui avaient été mises au point par des physiciens tels Etienne-Louis Malus, François Arago ou Jean-Baptiste Biot, mais c'est bien après ses travaux, quand les chimistes acceptèrent les idées modernes d'atomes et de molécules, quand Jacobus Henricus van't Hoff et Joseph-Achille Le Bel proposèrent l'idée du carbone tétraédrique, que l'on put enfin explorer la chiralité moléculaire.

Mots-clés Jean-Baptiste Biot, Auguste Laurent, Louis Pasteur, dissymétrie, chiralité, histoire des sciences, tartrates.

Abstract The discovery of tartaric acids: a step towards understanding chirality

As we celebrate the bicentenary of Louis Pasteur's birth, we can better understand how numerous physical chemists, especially in the 18th and 19th centuries, without a clear idea of the notions of atom and molecule, ended up preparing the discovery of chirality. In particular the young Pasteur, guided by Auguste Laurent, identified two different compounds in a strange wine tartar found by serendipity by Charles Kestner, in Thann. Pasteur used techniques that had been developed by physicists such as Etienne-Louis Malus, François Arago and Jean-Baptiste Biot, but it was well after his work, when chemists accepted modern ideas of atoms and molecules, when Jacobus Henricus van't Hoff and Joseph-Achille Le Bel proposed the idea of tetrahedral carbon, that molecular chirality could finally be explored.

Keywords Jean-Baptiste Biot, Auguste Laurent, Louis Pasteur, disymetry, chirality, history of sciences, tartrates.

Les textes hagiographiques ont obscurci l'histoire de l'étude des acides tartriques et de leur influence sur la lumière, notamment en faisant penser que l'habileté manuelle et l'acuité visuelle extraordinaires de Louis Pasteur (1822-1895) furent à l'origine d'un tour de force scientifique : il aurait « trié les divers acides tartriques, sous le microscope, à la pince » [1-2]. Toutefois l'utilisation d'une pince n'est-elle pas évidente, dans un laboratoire de chimie ? Quant au microscope, il ne s'impose que si des cristaux sont petits, mais nous verrons que, lors de l'exploration des acides tartriques, les techniques de cristallisation furent plus importantes que la microscopie, et c'est plutôt une bonne connaissance de la cristallographie, fondée sur les études de la polarisation de la lumière, qui a permis à Pasteur de faire un pas – et un seulement – dans une longue série d'études scientifiques (qu'il n'a pas initiée et à laquelle il n'a pas mis le point final) qui conduisit à la compréhension de la chiralité.

Dans cet article – version allégée d'un article publié dans les *Notes académiques de l'Académie d'agriculture de France* [3] –, sont présentés des faits historiques toujours référencés, avec quelques extraits des publications de certains des principaux contributeurs à la question de ce qui est aujourd'hui nommé « chiralité » [4-5]. Dans tout le texte, les guillemets signalent des terminologies périmées.

Les débuts de la chimie du « tartre du vin »

Le dépôt qui se forme dans les tonneaux de vin (du latin *tartarum*, qui signifie « dépôt ») était déjà étudié par les alchimistes du Moyen Âge [6-8] (figure 1) : par des recristallisations successives dans l'eau, ils en extrayaient une matière blanche, nommée « crème de tartre », ou « pierre de vin », ou encore



Figure 1 - Cristaux de tartre du vin (crédit Lamiot, CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>, via Wikimedia Commons).

« tartre du vin », qu'ils distinguaient du « tartre » plus courant (du carbonate de calcium) des canalisations [9]. On sait aujourd'hui que, le plus souvent, le tartre du vin est principalement fait de cristaux d'un composé qui est couramment nommé (+)-hydrogénéotartrate de potassium, ou encore bitartrate de potassium, ou tartrate de monopotassium [10], mais que les règles de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) recommandent plutôt de nommer sans ambiguïté (2R, 3R)-dihydroxybutanedioate de potassium ; le nom (+) tartrate de potassium reste couramment utilisé [11] (figure 2). Toutefois, le tartre du vin a une composition qui varie selon les conditions de température et d'acidité : le (+) tartrate

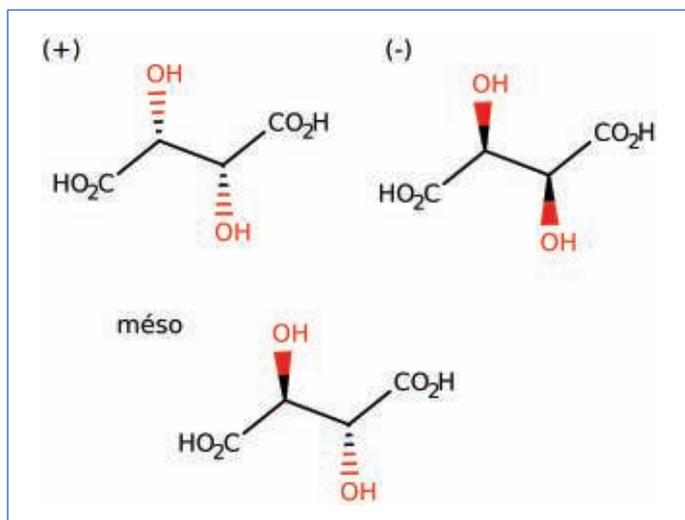


Figure 2 - Les trois acides tartriques : les liaisons chimiques représentées par de simples barres sont dans le plan du dessin ; les liaisons en gras pointent vers l'avant, et les liaisons en pointillés sont vers l'arrière. (© H. This).

de potassium est mêlé à plus ou moins d'hydrogencarbonate de calcium et – nous le verrons plus loin – à d'autres composés qui étaient jadis confondus avec lui.

Entre 1648 et 1663, étudiant le tartre du vin, le pharmacien Élie Seignette (1632-1698) prépara le « tartrate double de sodium et de potassium », aujourd'hui surnommé sel de Seignette ou sel de Rochelle, qui fut ensuite étudié par le chimiste berlinois Andreas Sigismund Marggraf (1709-1782) alors qu'il cherchait des différences entre les bases (ou alcalis) et les sels. Marggraf ajouta de la chaux (hydroxyde de calcium) au tartre du vin, produisant un composé nouveau [12-13] : le « tartrate de calcium ». Puis, en 1769, le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) fit agir de l'acide sulfurique sur le produit obtenu par Marggraf, produisant un acide qu'il nomma *acidum tartari*, ou « acide tartrique ». Dès 1771, le pharmacien français Hilaire Marin Rouelle, dit Rouelle le Cadet (1718-1779), fit usage de cet acide comme médicament et – surtout – pour fixer la couleur des textiles [14]. D'où la création de sociétés qui produisirent cet acide ; nous verrons plus loin comment cette activité industrielle conduisit à la découverte de ce que nous nommons aujourd'hui la chiralité.

Ici, il faut observer sans attendre que la terminologie « acide tartrique » est très insuffisante, car trois composés différents ont la même formule brute $C_4H_6O_6$ (on parle de formule élémentaire, puisqu'elle n'indique que les proportions des divers éléments) et la même formule semi-développée $HOOC-CHOH-CHOH-COOH$. Jadis ces trois composés différents étaient indistinctement nommés « acide tartrique », mais aujourd'hui, on désigne les deux composés qui sont images l'un de l'autre dans un miroir par les préfixes (2R, 3R)-(+) et (2S, 3S)-(-) [11] ; dans la suite de ce texte, nous utilisons respectivement les désignations (+) et (-) au lieu de (2R, 3R)-(+) et (2S, 3S)-(-), par simplicité. Le troisième composé isomère, ou acide mésotartrique, correspond à la formule de l'acide (2R, 3S)-dihydroxybutanedioïque (figure 2).

Cristaux et lumière

Alors que les chimistes exploraient le tartre du vin et ses dérivés, les physiciens forgeaient progressivement les méthodes de caractérisation des cristaux et des composés

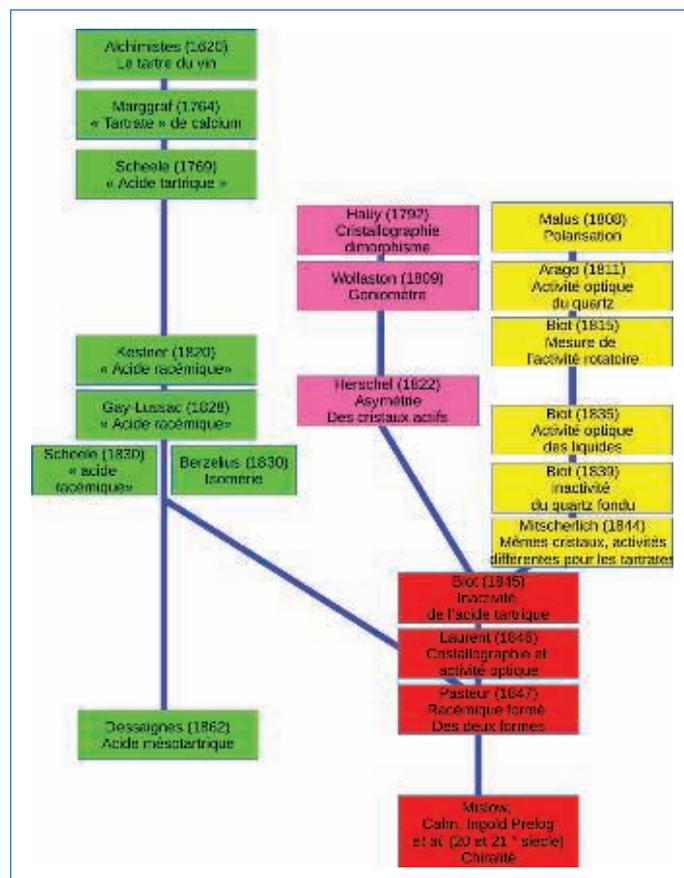


Figure 3 - Arbre des principaux développements scientifiques qui ont conduit à la découverte de la chiralité. Nombre de travaux sont omis, tels ceux de Henri Braconnot (1780-1855), de Justus Liebig (1803-1873), de Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) ou d'Edmond Frémy (1814-1894), sur les transformations de l'acide tartrique au cours du chauffage (Frémy, 1838). (© H. This).

en solution. Il y eut deux types de développements parallèles : la cristallographie, et l'étude de la lumière polarisée (figure 3). Nous pouvons faire commencer cette histoire en 1792, quand René Just Haüy (1743-1822) observa qu'un cristal rhomboédrique cassé laissait apparaître un cristal rhomboédrique plus petit ; il en vint à proposer que les cristaux soient formés par la juxtaposition de petites unités toutes identiques, qu'il nomma « molécules intégrantes » : ces particules minuscules auraient eu une composition chimique fixe et une forme géométrique caractéristique, dite « primitive » [15-21].

Haüy découvrit bientôt que la même composition chimique élémentaire pouvait conduire à des formes cristallines différentes, et il introduisit le terme de « dimorphisme », pour désigner ce phénomène. Le carbonate de calcium fut le premier exemple de composé présentant un « dimorphisme », apparaissant sous forme d'aragonite ou sous forme de calcite. Selon Haüy, deux cristaux ayant la même composition chimique et la même structure en termes de « molécules intégrantes » n'auraient pu qu'avoir une forme cristalline unique... mais il avait identifié des exceptions à sa règle : quelques cristaux de quartz présentaient des faces plus inclinées que d'autres, et il avait nommé « plagièdres » ces cristaux asymétriques, les subdivisant en « gauches » et « droits » selon l'orientation des faces.

En 1808, c'est l'étude de la lumière qui apporte une contribution qui sera utile à l'étude de ces cristaux : rue d'Enfer, à Paris, alors qu'Etienne-Louis Malus (1775-1812) regarde les rayons du soleil réfléchis par les fenêtres du palais du Luxembourg à travers un cristal biréfringent, il ne perçoit qu'une image

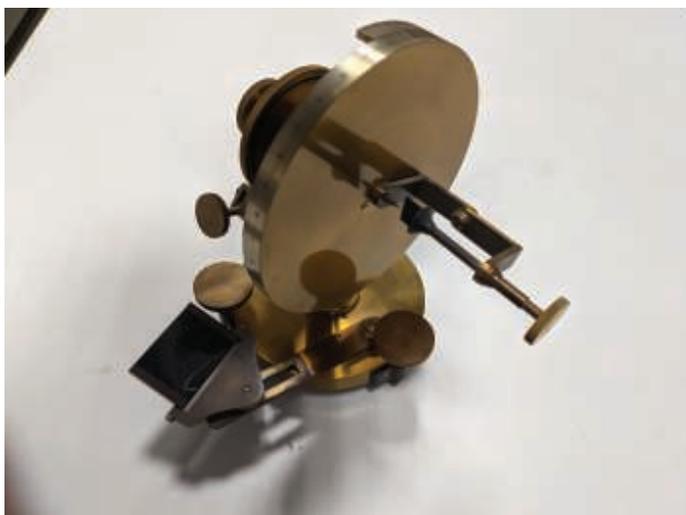


Figure 4 - Goniomètre plus perfectionné que l'instrument initial de Wollaston : les cristaux sont placés entre les deux pointes à droite du disque. On compare la lumière qui arrive sur une face supérieure d'un cristal à la lumière qui vient du miroir noir en bas à gauche (© H. This).

brillante, au lieu des deux qu'il attendait. Ayant ainsi découvert que la lumière réfléchiée prend de nouvelles propriétés, qui la distinguent de la lumière que transmettent directement les corps lumineux, il établit dans la même journée ce qui est nommé « loi de Malus », à savoir que l'intensité d'une lumière polarisée linéairement varie, après la traversée d'un analyseur linéaire, comme le carré du cosinus de l'angle entre la direction de polarisation et la direction de l'analyseur [22-24].

Troisième « fil » dans la tresse de travaux de physique qui conduit aux études des acides tartriques : en 1809, les études de cristallographie furent facilitées quand, grâce à des progrès dans la fabrication des lentilles, des miroirs et de la mécanique, le physico-chimiste britannique William Hyde Wollaston (1766-1828) met au point le goniomètre à réflexion [25-26], un instrument qui permet des mesures d'angles précises de l'inclinaison des facettes des cristaux en utilisant ces facettes comme miroir (figure 4).

En 1811, les études de la polarisation de la lumière progressent quand François Arago (1786-1853) découvre ce que l'on nomme aujourd'hui la « polarisation rotatoire », ou l'« activité optique », du quartz cristallin [27-30]. Signalons en passant qu'Arago parle dans ses publications de cette époque de « molécules de lumière » : on voit ici combien l'emploi du mot « molécule » était peu fixé, à l'époque, différant considérablement de l'acception de Haüy et de Dolomieu.

Jean-Baptiste Biot (1774-1862) fut immédiatement intéressé par la découverte d'Arago, et il se lança dans l'exploration des lois de la « polarisation rotatoire », et cela jusqu'à sa mort en 1862.

Tout d'abord, il mit au point, pour mesurer la rotation de la polarisation de la lumière à travers les cristaux [31], un montage composé d'un polariseur adapté à un tube métallique (destiné à éviter des lumières parasites) et d'un analyseur que l'on faisait tourner devant un disque gradué (figure 5) ; l'appareil fut ensuite modifié quand le prisme introduit par le physicien anglais William Nicol (1770-1851) servit à la fois de polariseur et d'analyseur.

Biot s'intéressa aux rapports entre les propriétés optiques des cristaux et la structure chimique de ces derniers [32], considérant que « ces phénomènes, lorsqu'ils se manifestent dans les corps solides avec les caractères de continuité qui leur sont propres, attestent l'existence d'un mode d'arrangement



Figure 5 - Un polarimètre à prisme pour l'étude des liquides. L'observateur regarde, dans l'oculaire à gauche de l'appareil, la lumière qui est polarisée par l'objectif à droite. Le cylindre central (placé dans un berceau) contient la solution à analyser. On tourne un filtre polarisant solide du disque (gradués) jusqu'à ce que plus aucune lumière n'arrive à l'œil (© H. This).

pareillement continu et fixe ; en un mot ils décèlent un système cristallin intérieur ; ils peuvent, en conséquence, servir pour constater cet état des corps » [33]. Porté par cette hypothèse sur la constitution de la matière (qu'il serait donc indu d'attribuer à Pasteur), il découvre que la polarisation change quand la lumière traverse certains liquides organiques, tels l'essence de térébenthine, « l'huile essentielle de laurier », « l'huile essentielle de citron » ou le camphre en solution dans l'éthanol [4, 34]. Pour explorer le phénomène, il modifie le tube métallique qui évitait les lumières parasites dans son premier montage, afin d'y mettre le liquide à analyser. En 1818, Thomas Johann Seebeck (1770-1831) retrouve le phénomène pour des solutions de sucres [35], tandis que, cette même année, Biot met en évidence l'existence de deux sortes de quartz, l'une qui provoque une rotation de « l'axe de polarisation » de la lumière vers la droite, l'autre vers la gauche [36]. Il pense que les effets rotatoires du quartz traduisent des caractéristiques de sa constitution, mais l'activité optique de certains liquides et, notamment, de certaines solutions lui font supposer que, dans ce cas, la propriété était d'origine « moléculaire ». Le phénomène, écrit-il, est dû à « une faculté propre à ces molécules indépendamment de leur état d'agrégation » [37].

La question des molécules, des atomes, des corpuscules, des particules

Sous la plume de Biot [37], on retrouve donc le mot « molécule », que nous avons vu utilisé plusieurs fois et dont l'acception changeante, au cours des temps, complique la compréhension des progrès de la chimie. Biot et ses contemporains utilisaient indifféremment les mots « molécule », « corpuscule », « particule ». Le mot « atome », lui, révélait souvent l'adhésion à la théorie atomique de John Dalton (1766-1844), alors controversée parce que spéculative ; d'ailleurs, l'atome de Dalton ne désignait pas ce que nous nommons ainsi aujourd'hui [38-42]. La compréhension moderne de la structure de la matière n'a commencé à s'introduire qu'après la diffusion des travaux d'Amedeo Avogadro (1776-1856) par Stanislao Cannizzaro (1826-1910), lors du congrès international que Friedrich August Kekulé (1829-1896), Charles Adolphe Würtz (1817-1884) et Karl Weltzien

(1813-1870) organisèrent à Karlsruhe, en 1860 : Cannizzaro y distribua des copies du résumé du cours de chimie qu'il enseignait à l'Université de Gênes et qui avait paru dans la revue italienne *Il Nuovo Cimento* en 1858. Il y reprenait la théorie atomique introduite par Dalton, modifiée par Avogadro, et il montrait qu'elle permettait de rendre compte de tous les résultats de la chimie de façon cohérente [43] ; tous ne furent pas convaincus, mais l'impulsion était largement donnée.

Biot, puis Herschel

Pour en revenir à Biot, il montra expérimentalement que, dans un mélange de plusieurs solutions optiquement actives, la rotation de la polarisation dépend, d'une part des concentrations respectives en différentes « substances » dissoutes, et, d'autre part, de leur pouvoir rotatoire propre [37], ce qui, selon lui, achevait « *de prouver que la faculté de faire tourner les axes de polarisation appartient aux particules mêmes des substances qui en jouissent* » ; il en viendra ultérieurement, à partir de ce type d'expériences, à définir ce qu'il nommera le « *pouvoir rotatoire moléculaire* » des corps [44]. Et il vérifie, pour l'essence de térébenthine, que la propriété existe encore quand le produit est à l'état de vapeur (le montage finit par exploser, déclenchant un incendie des laboratoires).

Trois ans plus tard, les études des cristaux apportèrent une nouvelle information importante pour l'étude de la matière. John Frederick William Herschel (1782-1871) découvre, pour des cristaux de quartz, l'existence de facettes qui sont différemment disposées selon les cristaux : inclinées tantôt d'un côté, tantôt du côté opposé, et de leur direction dépend le sens du pouvoir rotatoire des cristaux. Si ces facettes, nommées « plagiédres » par Haüy, sont inclinées vers la droite, le cristal est généralement dextrogyre (il fait tourner la polarisation de la lumière vers la droite), et *vice versa* [45]. Herschel reprend la terminologie du cristallographe allemand Christian Weiss (1780-1856), qui parlait d'« hémiedrie » plutôt que de la plagiédrie, comme l'avait fait Haüy. La question est reprise par Gabriel Delafosse (1796-1878), élève de Biot, et par plusieurs autres physiciens [46].

En 1839, quand Marc Antoine Gaudin (1804-1880) réussit à fondre du quartz, Biot montre que, dans cet état, il est optiquement inactif. Ces réflexions ne concernaient que les minéraux, mais, en 1819, le chimiste allemand Eilhard Mitscherlich (1794-1863) proposa une théorie similaire pour les cristaux synthétisés chimiquement : la théorie de l'isomorphisme. Selon Mitscherlich, la ressemblance des cristaux chimiques traduisait celle de leurs « molécules » constitutives, ce qu'il exprimait par la formule « *Même cristal, même chimie* ». Par exemple, ayant observé que les phosphates et les arsénates d'un même métal cristallisent de la même manière, il en concluait qu'ils avaient une « *structure atomique* » analogue.

Le déclic alsacien

Le cours de ces études fut bouleversé entre 1822 et 1824 par la préparation d'un nouvel « acide tartrique », par Charles Kestner de l'entreprise Kestner Père et Fils, à Thann [47] : « *On a remarqué [...] surtout en hiver, des cristaux que nous séparions avec soin parce qu'ils rendaient la cristallisation de l'acide tartrique confuse, lorsqu'ils y restaient mêlés* ». Pasteur constatera plus tard que cela se produisait également dans d'autres fabriques d'Allemagne, de Suisse ou d'Italie, mais seule la société alsacienne avait été intéressée par le phénomène.

Intrigué par le nouvel acide, Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850) demanda des cristaux « parasites » à Kestner, les analysa, et constata qu'ils avaient les mêmes propriétés chimiques que ceux de l'« acide tartrique », mais quelques propriétés physiques différentes (grosseur, solubilité, par exemple). Il nomma la nouvelle substance « acide racémique » en 1828, du latin *racemus*, « grappe de raisin » [48].

En 1830, Scheele établit la formule élémentaire de l'« acide tartrique » ($C_4H_6O_6$), et, la même année, le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) montra que les compositions élémentaires de l'« acide tartrique » et de l'« acide racémique » étaient identiques, ce qui contribua à sa formulation du concept d'« isomérisation » : deux composés sont isomères s'ils ont la même composition chimique, mais des propriétés différentes [14]. Berzelius changea à cette occasion l'appellation du second produit pour « acide paratartrique » (le nom « acide thannique » fut aussi utilisé, à cette époque).

Cette découverte intéressa Biot : le 5 novembre 1832, il lut à l'Académie des sciences le compte rendu d'un travail où il signalait l'activité optique de nombreux composés, parmi lesquels l'« acide tartrique » du raisin [49-50]. Selon Biot, c'est Herschel qui a découvert les propriétés rotatoires de tartrates, en l'occurrence ceux de potassium et de sodium. Biot lui-même les étudia, en 1835, ainsi que l'acide tartrique en solution qu'il reconnut être également actif et dextrogyre, de même que la plupart de ses sels, à quelques exceptions près, tels quelques sels qui sont lévogyres (le tartrate d'aluminium, par exemple) [49].

Puis, en 1838, Biot montra que l'« acide paratartrique » et ses sels sont inactifs sur la polarisation de la lumière [51], et, en 1844, il lut à l'Académie une communication de Mitscherlich [52] où celui-ci examinait l'« acide tartrique » et l'« acide paratartrique », cherchant l'activité rotatoire des sels d'ammonium et de sodium ; il leur vit « *la même composition chimique, la même forme cristalline, avec les mêmes angles, le même poids spécifique, la même double réfraction, et par conséquent les mêmes angles entre les axes optiques. Dissous dans l'eau, leur réfraction est la même* ». Et Biot de discuter les relations entre la constitution intime de la matière et l'activité optique [53]. Pourquoi l'« acide tartrique » et ses sels, avaient-ils une activité optique, alors que l'« acide racémique » n'en avait pas ? C'est cette question qui fut étudiée par Pasteur.

De Laurent à Pasteur

En 1846, à sa sortie de l'École normale supérieure, Pasteur étudie la chimie dans le laboratoire d'Antoine Jérôme Balard (1802-1876), et c'est Auguste Laurent (1807-1853), professeur de chimie de l'Université de Bordeaux accueilli dans le laboratoire de Balard quelques mois après l'arrivée de Pasteur (de la fin 1846 à avril 1847) [54], qui le dirige, l'intéressant à l'étude des cristaux en relation avec la chimie. Pasteur a lui-même écrit : « [M. Laurent] *me fit voir au microscope que ce sel [tungstate de sodium parfaitement cristallisé] en apparence très pur, était un mélange de trois espèces de cristaux distincts, qu'un peu d'habitude des formes cristallines permettait de reconnaître sans peine* » [2, 55]. Pasteur est conscient de la chance qu'il a d'avoir Laurent comme tuteur, au point qu'il écrit à son ami Charles Chappuis (1822-1897) [2] : « *Quand il arriverait que ce travail ne mènerait à aucun résultat utile à publier, tu penses que j'y gagnerais beaucoup à manipuler durant plusieurs mois avec un chimiste si expérimenté* ».

Il doit à Laurent d'apprendre l'association de deux instruments : le goniomètre des minéralogistes, pour mesurer les angles des faces des cristaux, et le polarimètre des physiciens, pour mesurer l'activité optique.

La thèse de chimie de Pasteur, soutenue en 1847, est consacrée à l'acide arsénieux et aux arsénites ; sa thèse de physique est consacrée à la polarisation rotatoire [56], avec deux parties : (1) Étude des phénomènes relatifs à la polarisation rotatoire des liquides, et (2) Application de la polarisation rotatoire des liquides à la solution de diverses questions de chimie. Dans l'introduction, il reprend des idées de Biot et d'autres : « *Je regarde comme extrêmement probable que la disposition mystérieuse, inconnue, des molécules physiques [et non chimiques], dans un cristal entier et fini de quartz, se retrouve dans les corps actifs, mais, cette fois, dans chaque molécule prise en particulier ; que c'est chaque molécule, prise séparément dans un corps actif, qu'il faut comparer, pour l'arrangement de ses parties, à tout un cristal fini de quartz.* »

Dans son mémoire de thèse, Pasteur rapporte des mesures des pouvoirs rotatoires des divers « tartrates » (des tartrates (+), notamment de sodium, de potassium, d'ammonium), et il apprend à en reconnaître les cristaux particuliers. Puis, le 18 janvier 1848 [57], il reproduit des travaux de Mitscherlich, qui avait observé deux types différents de cristaux, pour le soufre, observant avant lui cette occurrence de dimorphisme, et il présente à l'Académie des sciences un échantillon de soufre cristallisé dans le sulfure de carbone, par évaporation spontanée à la température ordinaire, sur lequel on voit deux formes cristallines différentes du soufre.

Le 6 mars 1848, il présente des recherches sur le sulfate de potassium [58], taillant une lame à faces parallèles perpendiculairement à l'axe principal du cristal. Pasteur travaille non seulement avec les méthodes de Laurent, mais aussi à partir des cristaux obtenus par Laurent : « *M. Laurent avait eu l'obligeance de me remettre de beaux cristaux de sulfate de potasse, dont plusieurs offraient la base de la forme primitive. La mesure des angles indiquait, par une différence qui ne dépassait pas cependant 20 minutes, que ce double dodécaèdre appartenait bien au prisme rhomboïdal. Néanmoins la régularité d'un de ces cristaux était telle, que je désirai me convaincre autrement que cette forme n'appartenait pas au système hexagonal régulier.* »

On observe que, même si Pasteur a pu être actif, le rythme de publication est « soutenu » ; d'ailleurs la comparaison de ses articles successifs montre des paragraphes souvent semblables ou identiques. Et c'est ainsi que, le 20 mars 1848, l'article publié est une présentation générale (aujourd'hui, on parle aussi de « synthèse » ou de « revue ») des divers composés connus pour présenter des cristaux différents [59]. Puis vient une note sur l'isomorphisme [60] : un peu plus d'une page, qui fait référence au mémoire précédent, et qui annonce un travail qui suivra.

Le 8 mai 1848, Pasteur dépose un pli cacheté à l'Académie des sciences [61] : « *J'ai l'honneur d'adresser à l'Académie des Sciences, sous pli cacheté, les résultats principaux d'un travail sur les Tartrates et les Paratartrates. En étudiant avec soin les formes cristallines de tous les Tartrates quelle que soit d'ailleurs leur formule chimique, j'ai vu qu'il y avait entre toutes ces formes cristallines une relation frappante dans certains angles, indice certain de l'existence d'un groupe moléculaire invariable. Assurément les Chimistes savent bien qu'il y a quelque chose de commun entre tous les sels d'un même acide. Le résultat que je signale en confirmant cette opinion nous montre la relation*

étroite qui existe entre la constitution moléculaire et la forme cristalline, et j'oserais même dire que ce résultat ouvre en quelque sorte une voie nouvelle de recherches en montrant l'importance des études Physico-chimiques. C'est par de telles études que les plus hautes questions de la Chimie, celles relatives à la constitution moléculaire, seront résolues. [...] Ce qui a échappé à la sagacité de M. Mitscherlich c'est l'hémiédrie du Tartrate. Là est la différence et elle suffit à rendre compte de la différence des propriétés chimiques de ces deux sels et de leur différence d'action sur la lumière polarisée.

Nous avons vu que le mot « hémiédrie », ou « hémiedrie », désigne des cristaux qui ne sont pas symétriques. La question de la relation entre la forme cristalline, la composition chimique et la cause de la rotation de la polarisation fait l'objet d'un article du 22 mai 1848 [62]. Cette fois, Pasteur discute les « tartrates », et il écrit : « *Eh bien, par le plus grand des hasards, M. Mitscherlich a été induit en erreur, et M. Biot à son tour. Le paratartrate de soude et d'ammoniaque dévie le plan de polarisation ; seulement, parmi les cristaux provenant d'un même échantillon, il en est qui dévient le plan de polarisation à gauche, d'autres à droite.* »

Cette observation, qui est bien l'explication de l'inactivité optique de l'« acide paratartrique », est développée dans un manuscrit plus grandiloquent, en date du 9 octobre, encore 1848 [63]. L'article contient une note qu'il sera intéressant de retenir, pour la discussion de la prétendue habileté exceptionnelle de Pasteur : « *Pour obtenir de beaux cristaux, limpides et très volumineux de tartrate neutre de potasse, il faut ajouter du carbonate de potasse à la solution avant de la mettre à cristalliser, de manière à la rendre sensiblement alcaline.* »

Poursuivant son enquête, Pasteur examine les cristaux de « tartrates » et ceux de « paratartrates » (le mélange des formes (+) et (-) en nombres égaux). Il constate que « *l'acide tartrique et toutes ses combinaisons [ont] des formes dissymétriques. [...] Toutes ces formes tartriques [ont] individuellement une image dans la glace qui ne leur [est] pas superposable.* » Il attribue à cette particularité de structure, qui existe aussi dans le quartz, la cause du pouvoir rotatoire, dans les « molécules » des combinaisons tartriques. L'acide « paratartrique » et ses sels ne possédant pas un tel pouvoir, Pasteur suppose logiquement que leurs cristaux ne présentent pas cette dissymétrie : « *La dissymétrie de la forme du tartrate correspondra à sa dissymétrie optique ; l'absence de dissymétrie de la forme dans le paratartrate correspondra à l'inactivité de ce sel sur le plan de la lumière polarisée, à son indifférence optique.* » [64].

On observera que Pasteur ne parle pas ici de « dissymétrie moléculaire », mais seulement de « dissymétrie optique », pour les cristaux, et de « dissymétrie des molécules », avec le sens de « molécule » qui n'est pas le nôtre. On observera que si l'on peut effectivement parler aujourd'hui de chiralité des cristaux manipulés par Pasteur [65-66], il est anachronique et erroné de lui attribuer des idées de « chiralité moléculaire » au sens où nous l'entendons aujourd'hui.

Pasteur constate donc que les cristaux de « tartrate de soude » et d'« ammoniaque » examinés portent « *les petites facettes accusatrices de la dissymétrie.* ». Mais il découvre que les cristaux du « paratartrate » correspondant les portent également : « *L'idée heureuse me vint, écrit-il, d'orienter mes cristaux par rapport à un plan perpendiculaire à l'observateur, et alors je vis que dans cette masse confuse des cristaux du paratartrate il y en avait deux sortes sous le rapport de la disposition des facettes de dissymétrie. Chez les uns, la facette de dissymétrie la plus rapprochée de mon corps s'inclinait à ma droite, relativement*

au plan d'orientation dont je viens de parler, tandis que, chez les autres, la facette dissymétrique s'inclinait à ma gauche. En d'autres termes, le paratartrate se présentait comme formé de deux sortes de cristaux, les uns dissymétriques à droite, les autres dissymétriques à gauche ».

Pasteur sépare les deux sortes de cristaux repérés dans le « paratartrate », et les dissout séparément dans de l'eau : une des solutions fait tourner la polarisation de la lumière à gauche, et l'autre à droite. En revanche, le mélange des deux solutions est inactif sur la polarisation de la lumière. Pasteur en déduit qu'il existe un « acide tartrique droit » et un « acide tartrique gauche » ; ce que l'on a auparavant baptisé « acide paratartrique » est le mélange, en quantités égales, de ces deux formes, la rotation vers la droite du plan de polarisation de la lumière introduite par une moitié des cristaux étant globalement compensée par la rotation vers la gauche introduite par l'autre moitié. En outre, le pouvoir rotatoire des cristaux droits séparés est le même que celui de l'acide tartrique droit [63].

Pasteur identifie alors le composé droit extrait de l'« acide racémique » à l'acide tartrique droit. Il s'aperçoit, de plus, que les cristaux gauches ont une rotation opposée à celle des cristaux droits (en réalité, l'examen des cahiers de laboratoires montre que la rotation était de + 7° 54' pour une forme, et de - 6° 42' pour l'autre ; il attribue cette différence à la difficulté de séparer les gros cristaux des petits cristaux qui sont inclus dans les gros) [66].

Dans un mémoire de 1850, Pasteur donne les nécessaires informations pour estimer l'éventuelle difficulté de la séparation des formes (+) et (-) [67] : « La matière première à l'aide de laquelle je sépare de l'acide racémique les deux acides qui entrent dans sa composition est le racémate double de soude et d'ammoniaque. C'est l'intermédiaire par lequel je suis obligé de passer pour arriver à la préparation de l'acide dextroracémique et de l'acide lévoraçémique. Si l'on sature des poids égaux d'acide racémique par de la soude et de l'ammoniaque, et qu'on mêle les liqueurs neutres, il se dépose par refroidissement, ou par évaporation spontanée, un sel double en cristaux d'une grande beauté, et que l'on peut obtenir en trois ou quatre jours avec des dimensions extraordinaires, quelquefois de plusieurs centimètres de longueur et d'épaisseur ».

Ici, on propose de retenir la dernière phrase : Pasteur ayant obtenu des cristaux de plusieurs centimètres de longueur et d'épaisseur, il n'avait pas besoin d'une vue très aigüe pour faire les séparations, et aucune habileté particulière n'était nécessaire pour trier les cristaux, contrairement à ce qui est parfois dit [68]. L'acte essentiel est la cristallisation des cristaux, ainsi que leur reconnaissance, ce qu'il avait appris à faire sous la direction de Laurent et de Delafosse. D'ailleurs, une note publiée par Laurent le 12 juin, rarement citée par les historiens, montre bien combien Pasteur a bénéficié des apports de Laurent, pour ce qui concerne les relations entre le cristal et la « molécule » [69] : « Les recherches que j'ai entreprises sur la chimie organique m'ont conduit, il y a quelques années, à signaler divers rapports qui existent entre la forme cristalline et la composition des corps. Les conclusions auxquelles je suis arrivé, ont été accueillies avec une telle défaveur dans les *Annales de chimie*, et par les *minéralogistes*, que je crois devoir saisir l'occasion qui m'est offerte par les derniers travaux de M. Pasteur, pour rappeler en peu de mots ce que j'ai publié sur ce sujet, en y joignant quelques faits nouveaux qui peuvent s'y rattacher ».

Après les études des acides tartriques et des tartrates, Pasteur prolongea son travail avec des études de l'asparagine et de

l'acide malique, notamment [70] ; c'est ainsi qu'il en vient à l'étude des acides aminés connus à l'époque, puis d'autres molécules du vivant [71-73]. Une dernière citation montre qu'il sut élargir la question : « Dans mes premiers travaux, accueillis par l'Académie avec tant de bienveillance, j'ai montré qu'il existait une connexion étroite entre l'hémiédrie non superposable et le phénomène de la polarisation rotatoire. Cela posé, une question se présentait naturellement à l'esprit. Toutes les substances, aujourd'hui très nombreuses, qui dévient le plan de polarisation, lorsqu'elles sont en dissolution, ont-elles des formes cristallines hémiédriques ? Réciproquement, l'hémiédrie accuse-t-elle toujours l'existence de la propriété rotatoire ? » Il se répète quasiment ensuite [74]. Au total, il y a cinquante-trois mémoires consacrés à la « dissymétrie moléculaire », et parfois espacés d'un mois ou deux seulement.

Plus tard, l'histoire qu'il donnera, notamment dans les *Leçons de chimie professées en 1860* [75], ne correspondra pas aux faits : « Le paratartrate et le tartrate (doubles) de soude et d'ammoniaque ont la même composition chimique, la même forme cristalline avec les mêmes angles, le même poids spécifique, la même double réfraction et, par conséquent, les mêmes angles entre les axes optiques. Dissouts dans l'eau, leur réfraction est la même. Mais le tartrate dissout tourne le plan de la lumière polarisée et le paratartrate est indifférent, comme M. Biot l'a trouvé pour toute la série de ces deux genres de sels ; mais ici la nature et le nombre des atomes, leur arrangement et leurs distances, sont les mêmes dans les deux corps comparés. Cette note de M. Mitscherlich m'avait singulièrement préoccupé à l'époque de sa publication. J'étais alors élève à l'École normale, méditant à loisir sur ces belles études de la constitution moléculaire des corps, et parvenu, je le croyais du moins, à bien comprendre les principes généralement admis par les physiciens et les chimistes. La note précédente troublait toutes mes idées ».

Geison a analysé les cahiers de laboratoire de Pasteur, et montré que l'histoire narrée en 1860 était infidèle [55]. Flack, également [54], signale que les cahiers de laboratoires de Pasteur « montrent clairement » que la recherche qui a conduit à la découverte de la « dissymétrie moléculaire » n'était pas motivée par l'énigme soulignée par Mitscherlich et présentée par Biot [52], ce que confirme la lecture du manuscrit de mars 1848 [59].

Biologie et chiralité

Les travaux de Pasteur ne sont pas la fin de l'aventure scientifique de la chiralité. Le mot « chiralité » (du grec *cheir*, la main) fut introduit par William Thomson (1824-1907) le 16 mai 1893 [4, 11, 76-77] : « Je nomme *chiral* toute figure géométrique ou groupe de points, et je dis qu'il y a *chiralité*, si l'image de l'objet dans un miroir plan, même avec une idéalisation, ne peut être mise en coïncidence avec l'objet lui-même. Deux mains droites égales et similaires sont *homochiralement* similaires. Des mains gauches et droites égales et similaires sont *hétérochiralement* similaires. Elles sont également *énantiomorphes*, selon la terminologie introduite probablement par des Allemands. Tout objet *chiral* et son image dans un miroir plan sont *hétérochiralement* similaires » (traduction personnelle).

Cela venait après les travaux du Français Joseph Achille Le Bel (1847-1930) et du Hollandais Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), qui envisagèrent la disposition des atomes dans l'espace (cette fois, avec l'acceptation moderne du terme : le travail se situe dix-sept ans après le congrès de Karlsruhe) [78]. Ils comprirent que des atomes de carbone liés à quatre

groupes différents sont non superposables à leur image dans un miroir, donnant ainsi une explication à la chiralité des molécules, et ils créèrent la « stéréochimie » (le terme est du chimiste zurichois Victor Meyer), c'est-à-dire la chimie qui tient compte de la répartition des atomes dans l'espace.

Un objet, telle une molécule (au sens moderne), est dit aujourd'hui chiral quand il n'est pas identique à son image dans un miroir ; il est achiral sinon. Le mot « chiralité » a remplacé le mot « dissymétrie », qui était utilisé dès avant l'époque de Pasteur, sans doute pour la première fois en 1820 [66] par le minéralogiste suisse Frédéric Soret (1795-1865). Toutes les molécules chirales sont optiquement actives, et les molécules de tous les composés optiquement actifs sont chirales. Le terme « asymétrique », différent du terme « dissymétrique », a été utilisé par van't Hoff, parce qu'il n'y a pas de plan de symétrie à travers un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes ou groupes d'atomes différents (un tel tétraèdre est chiral) [66, 79-83].

Les molécules qui sont images dans un miroir l'une de l'autre sont dites « énantiomères ». Les énantiomères dont la configuration absolue est inconnue peuvent être différenciés par des noms tels que « dextrarotatoires » (préfixe +) ou « lévrotatoires » (préfixe -) selon la direction dans laquelle ils font tourner le plan de polarisation de la lumière. On n'utilise plus les lettres d (pour +) et l (pour -). Les noms des composés chiraux dont la configuration absolue est connue sont assortis des préfixes R, S (R pour *rectus*, droit, et S pour *sinister*, gauche) [11].

Des notions essentielles

Rétrospectivement, on ne refusera évidemment pas à Pasteur une contribution notable à propos de la chiralité, mais on devra bien la resituer dans le fil complet des travaux qui ont forgé la compréhension actuelle, laquelle a considérablement progressé avec les travaux de Vladimir Prelog, de Robert Sidney Cahn et de Christopher Ingold [84], qui ont proposé un système cohérent de désignation des molécules chirales, avec l'emploi des lettres R et S pour désigner les configurations absolues des unités stéréogéniques, puis, avec les recommandations de l'IUPAC, qui a finalement émis ses recommandations sur le sens à donner au mot « chiralité » et les pratiques de désignation des composés chiraux [85]. Aujourd'hui, les questions de chiralité sont encore largement discutées [79-83, 86-89], et elles sont devenues essentielles en synthèse organique.

Les références sont publiées en ligne sur www.lactualitechimique.org (annexe liée à cet article).

Hervé THIS,
Directeur du Centre international de gastronomie moléculaire et physique Inrae-AgroParisTech, Palaiseau.

* herve.this@inrae.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Vous présente

son nouveau site : <http://www.udppc.asso.fr>



L'association	Espaces collège et lycée
L'UdPPC ?, Tests, Enquêtes,	Actualités, Les journées... Ressources
Charte graphique, Olympiades,	Espace labo
Partenaires, Positions, Nous soutenons	Actualités, Ressources
Publications	Divers
Le Bup, Nous avons lu,	Agenda, congrès, réseau sociaux,
L'aperçueur du web, Appel aux auteurs,	Sites académiques
Parus au BO, Ressources	

mais l'UdPPC, c'est aussi...

...la publication numérique mensuelle avec impression papier trimestrielle



...la consultation du Bup en ligne par articles et par numéro avec BupDoc

Du 1^{er} janvier au 31 décembre 2022 :

- ◆ Pour tous : 1907 → 2017
- ◆ Pour les abonnés : 2018 → 2022



...un congrès organisé chaque année par une académie différente



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



Prix et distinctions

Jean-Marie Tarascon, Médaille d'or 2022 du CNRS



Créée en 1954, la Médaille d'or du CNRS, l'une des plus prestigieuses récompenses scientifiques françaises, distingue des carrières scientifiques ayant contribué de manière exceptionnelle au dynamisme et au rayonnement de la recherche française.

Cette année, la chimie du solide est à l'honneur avec la distinction de Jean-Marie Tarascon, chimiste et pionnier du stockage électrochimique de l'énergie.

Tout juste diplômé de l'École nationale supérieure de chimie de Bordeaux, titulaire d'un doctorat en chimie physique des matériaux de l'Université de Bordeaux, Jean-Marie Tarascon s'est envolé pour les États-Unis en 1980 afin de suivre un postdoctorat à l'Université de Cornell, puis aux Laboratoires Bell, dans le New Jersey. Embauché en 1983 par Bellcore, leur succursale dédiée aux télécommunications, il travaille alors sur les supraconducteurs à haute température, un domaine ultra compétitif. En 1989, un tremblement de terre (le séisme de Loma Prieta en Californie) va relancer la recherche sur les batteries, face à l'urgence de la situation l'autonomie des batteries au plomb se révélant insuffisante. Il prend la tête du groupe du stockage de l'énergie et se convertit à l'électrochimie. Explorant la voie des batteries au lithium, encore balbutiante à l'époque, il met au point avec son équipe les premières batteries au lithium extra plates et basées sur un nouveau système tout plastique, flexible et plus sûr. Cette technologie, fortement brevetée, a été licenciée à plus de vingt fabricants de batteries. Elle est aujourd'hui présente dans certains véhicules électriques.

À son retour en France en 1995, Jean-Marie Tarascon dirige le Laboratoire Réactivité et Chimie des Solides d'Amiens (LRCS) où il travaille, en tant que professeur à l'Université de Picardie Jules Verne, sur des technologies avancées utiles pour les batteries post-Li-ion. Il a initié en 2003 la création du Réseau d'excellence européen Alistore-ERI, puis en 2011 celle du RS2E (Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie), fédération de recherche du CNRS et tout premier réseau français sur l'énergie qui rapproche des acteurs industriels et académiques. C'est sous l'impulsion de Jean-Marie Tarascon qui dirige encore le RS2E que celui-ci a développé la batterie sodium-ion. Si cette dernière délivre des performances légèrement inférieures à celles des batteries lithium-ion, elle reste très intéressante pour le stockage stationnaire des énergies renouvelables, à un coût inférieur, et en utilisant un élément parmi les plus abondants sur terre (le sodium est un élément 5 000 fois plus abondant que le lithium). La mise au point de ces nouvelles batteries a mené en 2017 à la création de la startup Tiamat qui les commercialise.

Tout au long de sa carrière, il a su mener de front recherches fondamentales et applications de ses travaux, sans jamais faire de concession à l'excellence scientifique.

Prolifique chercheur, grand pédagogue, Jean-Marie Tarascon consacre une partie de son temps à l'enseignement à différents niveaux, notamment aux cycles supérieurs. Impliqué dans la diffusion de la culture scientifique, il intervient par

ailleurs dans de nombreuses écoles élémentaires dans le but de transmettre sa passion pour la recherche et de susciter chez les jeunes générations un intérêt précoce pour les sciences. Il participe aussi à divers ateliers et comités de décision internationaux sur l'énergie, ainsi qu'à la rédaction d'articles prospectifs sur le même sujet. Explorant sans cesse de nouveaux horizons scientifiques, il travaille désormais au développement de batteries intelligentes et autoréparables via l'injection de capteurs pour traquer les défauts et l'usure du matériau.

Professeur au Collège de France, directeur du Laboratoire Chimie du solide et de l'énergie (CNRS/Collège de France/Sorbonne Université), à la tête du RS2E, il navigue depuis le début de sa carrière de l'idée à l'objet, à l'interface du monde académique et du tissu industriel.

Membre de l'Académie des sciences depuis 2004, il a intégré le Collège de France en 2014. Parmi d'autres récompenses remarquables, Jean-Marie Tarascon a reçu en 2017 la Médaille de l'innovation du CNRS et le prix Balzan en 2020.

La Médaille d'or ainsi qu'une dotation de 50 000 € de la part de la Fondation CNRS lui seront remises le 14 décembre 2022 lors d'une cérémonie à Paris.

• Source : CNRS, 07/07/2022.

Découvrez son portrait dans *CNRS le Journal* et retrouvez-le dans *L'Actualité Chimique* :

<https://lejournald.cnrs.fr/articles/jean-marie-tarascon-virtuose-de-lenergie>

<https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/les-batteries-de-demain-p1-n464/>

<https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/les-batteries-evolution-et-vision-p24-n408-409/>

Claude Grison, prix de l'inventeur européen 2022



© Thibaut VERGOZ/CNRS Photothèque.

L'Office européen des brevets a dévoilé en juin dernier le palmarès des lauréats 2022, et c'est Claude Grison, chercheuse au CNRS, directrice du Laboratoire Chimie bio-inspirée et innovations écologiques du CNRS (ChimEco, Université

de Montpellier) et lauréate de la Médaille de l'innovation du CNRS en 2014, qui a emporté les suffrages du public dans la catégorie « Recherche ». Elle est récompensée pour les méthodes d'utilisation de plantes qu'elle a développées pour extraire les éléments métalliques d'un sol pollué et utiliser ces « écocatalyseurs » pour créer de nouvelles molécules pour l'industrie. Claude Grison a créé quatre start-up dont BioInspir, et collaboré avec des sociétés chimiques, pharmaceutiques et cosmétiques dont Belgarena, Colas, Klorane et Chimex. Claude Grison est à l'origine de douze brevets CNRS qui permettent non seulement d'utiliser des plantes pour dépolluer progressivement les sites miniers, mais aussi d'exploiter les métaux que ces plantes ont absorbés.

• Source : CNRS, 21/06/2022.

Retrouvez la dans *CNRS Le Journal* et dans *L'Actualité Chimique* :

<https://lejournald.cnrs.fr/nos-blogs/de-la-decouverte-a-linnovation/claude-grison-remporte-le-prix-de-linventeur-europeen-de>

<https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/de-la-preservation-des-ecosystemes-aquatiques-a-lecocatalyse-p9-n465>

Médailles de cristal du CNRS 2022

La Médaille de cristal distingue des femmes et des hommes, personnels d'appui à la recherche, qui par leur créativité, leur maîtrise technique et leur sens de l'innovation, contribuent à l'avancée des savoirs et à l'excellence de la recherche française.



© Caroline Barjon.

• Benoît Denand

Ingénieur de recherche à l'Institut Jean Lamour (IJL-CNRS/Université de Lorraine) dans l'équipe de recherche « Microstructures et contraintes », Benoît Denand est un spécialiste de la caractérisation des matériaux métalliques.

Dès son arrivée à l'Institut Jean Lamour en 2005, Benoît Denand prend la responsabilité d'une plateforme d'essais dédiée à la métallurgie, constituée de huit équipements (dilatomètres, machines thermomécaniques). La même année, il participe à sa première campagne d'essais sur un synchrotron, l'ESRF à Grenoble. En collaborant ensuite à de multiples campagnes sur divers synchrotrons dans le monde, il acquiert l'expérience qui lui a permis de concevoir un appareillage très innovant : un four transportable sur lignes synchrotrons, permettant d'obtenir simultanément et en continu des données sur la résistivité électrique, la cristallographie, et l'état de contrainte d'une éprouvette en rotation pendant un cycle thermique. Ce dispositif unique au monde a été breveté en mai 2019. En parallèle, il accroît sa participation aux projets de recherche de son équipe. Il réalise actuellement une thèse sur l'analyse quantitative des cinétiques des transformations de phases par résistivité électrique dans des alliages de titane.



© David VILLA/Science-Image, CBI/LHFA/CNRS Photothèque.

• Isabelle Favier

Docteure en chimie, ingénieure d'études au Laboratoire Hétérochimie fondamentale et appliquée (LHFA-CNRS/Université Toulouse III-Paul Sabatier), Isabelle Favier est une spécialiste en catalyse.

Isabelle Favier dispose d'un large spectre de compétences en chimie organométallique et nanomatériaux, en particulier dans le domaine de la nanocatalyse et des réactions sous pression. Dans son laboratoire, qui s'est spécialisé sur les espèces hautement réactives, elle est, ou a été, responsable de la maintenance des boîtes à gants, des systèmes de purification de solvants et du plateau de réactions sous hautes pressions, et a contribué à la conception d'autoclaves avec différentes entreprises. Elle s'implique également dans des projets de recherche régionaux, nationaux et internationaux, auxquels elle apporte des innovations majeures, notamment sur des dispositifs expérimentaux. Elle a codirigé une thèse et publié 17 articles entre 2017 et 2021. Elle mène également des actions de formation et de vulgarisation de la recherche (Fête de la science, articles destinés au grand public, etc.).



© Magali Tencé/CNRS.

• Yoann Levaque

Ingénieur d'études au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS-CNRS/ENSICAEN/Université de Caen Normandie), Yoann Levaque est un expert de l'automatisation de cellules d'analyse spectroscopiques de matériaux.

En développant des techniques innovantes

permettant l'automatisation de cellules d'analyse en spectroscopie, Yoann Levaque apporte une contribution essentielle au LCS. En effet, au-delà de l'expertise internationalement reconnue des chercheurs du laboratoire, le développement d'instruments originaux est un point clé pour la caractérisation par spectroscopie des matériaux, en particulier des catalyseurs. Le développement d'une cellule unique au monde d'analyse combinatoire de onze échantillons a ainsi été permis grâce aux outils de pilotage de l'appareillage et d'interface avec les utilisateurs créés par Yoann Levaque. Ces innovations ont servi de base à un nouveau concept de cellule, dont l'utilisation sera à terme généralisée au laboratoire. L'ensemble de ses réalisations améliorent la fiabilité des outils de mesure et, en simplifiant leur utilisation, facilitent leur ouverture à des chercheurs ou des industriels extérieurs au laboratoire.

Raphaël Rodriguez, prix Klaus Grohe 2022



Le prix de la Fondation Klaus Grohe est attribué chaque année à des chercheurs de renommée internationale pour leurs travaux remarquables dans le domaine du développement de médicaments. Directeur de recherche au CNRS, Raphaël Rodriguez dirige à l'Institut Curie l'équipe de « Chemical Biology ».

Il mène des travaux qui apportent de nouvelles connaissances en chimie, une meilleure compréhension des mécanismes biologiques au niveau moléculaire, et visent à découvrir des approches thérapeutiques inédites et de nouvelles molécules médicaments.

Il a notamment permis la synthèse de la remodeline, une petite molécule capable de corriger les défauts de l'organisation de la chromatine observés dans le vieillissement cellulaire en ciblant l'acétyl transférase NAT10. Ses recherches ont également abouti à la première synthèse chimique du produit naturel complexe marmycine et de l'ironomycine qui cible le métabolisme du fer et peut agir sur les processus tumoraux. Avec son équipe, il est par ailleurs parvenu à élucider le mécanisme d'action de la salinomycine contre les cellules souches cancéreuses et à identifier le rôle du fer dans le maintien de ces cellules. Raphaël Rodriguez a une formation initiale en chimie organique. Il a obtenu son doctorat aux Universités de Marseille et d'Oxford suivi d'un postdoctorat à l'Université de Cambridge (Royaume-Uni) avant d'intégrer le CNRS en 2012. Il a reçu plusieurs prix, dont le Tetrahedron Young Investigator Award, le prix Lacassagne (Collège de France) et le Grand prix Charles Defforey (Académie des sciences).

• Source : CNRS, 13/07/2022.

Joe Gal, prix Franklin Lavoisier 2022



J. Gal, DR.

Créé conjointement par la Fondation de la Maison de la Chimie et le Science History Institute (Philadelphie, E.-U.), le prix Franklin Lavoisier a pour vocation de récompenser une personnalité, un groupe de personnes ou un organisme ayant contribué de manière exemplaire, par leur action ou leurs publications à préserver

et mettre en valeur le patrimoine scientifique et industriel en France et aux États-Unis (et plus largement mondial) dans le domaine de la chimie et de ses applications, à promouvoir une meilleure connaissance de l'histoire des sciences et industries chimiques et moléculaires, et à favoriser le resserrement des

liens franco-américains et la promotion d'actions marquantes dans le domaine des sciences et industries chimiques.

Cette année, le prix est attribué à Joe Gal, professeur émérite de médecine et de pharmacologie, (University of Colorado Hospital - Aurora, E.-U), pour sa remarquable contribution à la vulgarisation de l'œuvre de Louis Pasteur auprès du grand public, au moment où la France fête cette année le bicentenaire de la naissance de celui-ci.

Le professeur Gal s'est plus particulièrement intéressé aux aspects historiques de la science et de la médecine. Ses travaux de recherche ont porté notamment sur l'histoire de la chiralité des médicaments, la vie et l'œuvre de Louis Pasteur, le développement des sciences pharmacologiques au XIX^e siècle, et l'histoire du langage de la chiralité.

Depuis 2006, il a exploré dans les moindres détails l'œuvre de Louis Pasteur, publiant presque chaque année un article sur le savant ou dans lequel le travail de Pasteur occupe une large part. Mais ce n'est pas seulement cette analyse fine des publications princeps de Pasteur qui a occupé Joe Gal, lequel s'est aussi efforcé de diffuser l'œuvre de Pasteur par de multiples conférences aux États-Unis, en France et en Europe.

Outre son action pour la diffusion de l'œuvre de Pasteur auprès du grand public, il s'est efforcé d'en introduire les éléments dans son enseignement de médecine et de pharmacie aux départements de médecine et de pathologie de l'University of Colorado School of Medicine, et de publier ses articles historiques dans les périodiques professionnels, n'hésitant pas à entrer avec compétence dans les détails scientifiques et techniques de la démarche et des découvertes de Pasteur. Son travail exigeant et méticuleux l'a ainsi conduit à corriger les erreurs (preuves à l'appui) souvent commises par de nombreux biographes du savant français qui n'avaient peut-être pas lu avec assez de soin les mémoires du savant.

Il a donc ainsi beaucoup contribué à vulgariser les travaux de Louis Pasteur, éclairant en particulier d'un jour nouveau sa découverte de la chiralité en proposant un lien entre sa pratique de la lithographie (et habitude de voir les images dans un miroir) et sa capacité à repérer la dissymétrie dans les cristaux de tartrate. L'action de Joe Gal pour Pasteur a joué un rôle notable dans la connaissance du savant parmi les professionnels de la chimie et de la biologie.

Citoyen américain, mais ayant fui tout jeune la Hongrie à cause du nazisme, il avait découvert les sciences au Lycée français du Caire où il acquit une culture et une langue françaises parfaites. Des relations franco-américaines bien méritées par son rôle de passeur de savoir, notamment dans le domaine des sciences chimiques et moléculaires.

• Source : Fondation de la Maison de la Chimie, 26/08/2022.

Philippe Goebel, président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie



Le 23 juin, le Conseil d'administration a élu Philippe Goebel à la présidence de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie. Administrateur depuis juin 2018, il était jusqu'alors vice-président de la Fondation. Il succède à Bernard Bigot, décédé en mai dernier, qui fut président de la Fondation pendant seize années.

Philippe Goebel est ingénieur, diplômé de l'École supérieure de physique et chimie industrielles de la ville de Paris (ESPCI) et de l'Institut d'études politiques de Paris. Il a réalisé l'essentiel de sa carrière au sein de l'industrie chimique, dans laquelle il a

en particulier occupé plusieurs postes de direction : membre du Comité de direction générale Chimie du groupe TotalFinaElf en 2000 ; directeur-général de l'un des pôles d'activité du groupe Arkema, membre du Comité exécutif en 2004 ; président-directeur général de Total Petrochemicals France en 2008. Il a terminé sa carrière en tant que conseiller auprès du président-directeur général du groupe Total. Parallèlement à ses activités professionnelles, il a été président de l'Union des Industries Chimiques (UIC, aujourd'hui France Chimie) de 2012 à 2016. À ce titre, il était également membre du Conseil national de l'Industrie et membre du Conseil exécutif du Medef. De 2014 à 2017, il a été président du Conseil d'administration de l'École nationale supérieure de Chimie-ParisTech et a présidé de 2002 à 2008 l'association des Alumni de l'ESPCI.

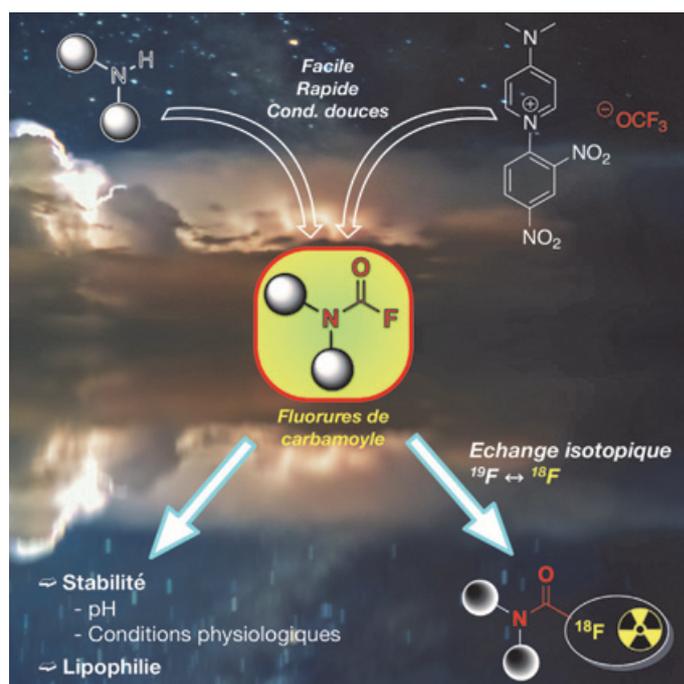
Philippe Goebel entend s'inscrire dans la continuité des grandes priorités d'action définies par son prédécesseur, conformément aux objectifs assignés à la Fondation par les statuts, en particulier :

- poursuivre l'organisation de relations plus vraies et confiantes entre la chimie et la société, s'impliquer dans les débats associés à cette démarche ;
- promouvoir la chimie, science et industrie, et faire comprendre au public, et en particulier aux jeunes, le rôle majeur qu'elle est appelée à jouer dans la résolution des grands problèmes contemporains (transitions écologique et énergétique, santé, eau, alimentation...);
- contribuer à l'avancement de la chimie dans toute l'étendue de son domaine et de ses applications en favorisant l'innovation ;
- développer, sur un plan national et international, les relations et les échanges entre communauté scientifique, monde éducatif et milieux industriels.

• Source : Fondation de la Maison de la Chimie, 23/06/2022.

Recherche et développement

Lumière sur les fluorures de carbamoyle



Un procédé de chimie douce permet de synthétiser des carbamoyles, composés fluorés dont les propriétés et potentielles applications en imagerie médicale ont pu être testées. © Thierry Billard.

Les composés fluorés sont devenus de plus en plus populaires au cours des dernières décennies. Grâce aux propriétés intrinsèques de l'atome de fluor, les groupements fluorés apportent en effet des propriétés bien spécifiques aux molécules. Ainsi, on retrouve des composés fluorés dans une large gamme d'applications allant des matériaux aux produits agrochimiques, en passant par la chimie médicinale ou encore l'imagerie médicale. Les fluorures de carbamoyle, dans lesquels un atome de fluor est lié à l'atome de carbone d'un amide, sont des composés très peu décrits en chimie du fluor, et pour cause : leur synthèse demeure complexe et utilise en général des réactifs toxiques, gazeux ou sensibles. La faible disponibilité de ces composés explique ainsi notre très mauvaise connaissance de leurs propriétés.

En s'appuyant sur leurs précédents travaux qui décrivent un nouveau réactif en chimie du fluor*, des chimistes de l'Institut de chimie et biochimie moléculaires et supramoléculaires (CNRS/Université Claude Bernard-Lyon 1, Université de Lyon/CPE) et du Laboratoire d'innovation moléculaire et applications (CNRS/Université de Strasbourg/Université de Haute-Alsace) ont obtenu facilement et rapidement une grande variété de fluorures de carbamoyle, y compris des dérivés de médicaments commerciaux. Ils ont ainsi pu mettre en avant diverses propriétés physico-chimiques de ces composés, à commencer par leur stabilité dans des conditions mimant l'environnement physiologique, leur lipophilie ainsi que leur résistance en fonction du pH.

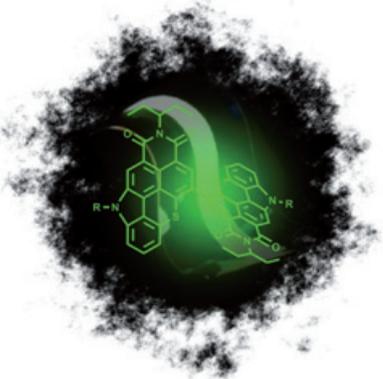
Les composés synthétisés ont également pu être marqués au fluor-18, l'isotope radioactif du fluor utilisé pour la tomographie par émission de positons (PETscan) qui est la technique d'imagerie médicale de référence en cancérologie. Les réactions d'échange isotopique $^{19}\text{F}/^{18}\text{F}$ de ces composés donnent d'excellents résultats qui ouvrent la voie à leur utilisation comme tag fluorés dans le développement de radiotraceurs pour cette technique d'imagerie.

• Source : CNRS, 19/07/2022.

Réf. : C. Bonnefoy, E. Chefdeville, C. Tourville, A. Panossian, G. Hanquet, F. Leroux, F. Toulgoat, T. Billard, Study of carbamoyl fluoride: synthesis, properties and applications, *Chemistry-A European Journal*, 2022, <https://doi.org/10.1002/chem.202201589>

*C. Bonnefoy, E. Chefdeville, A. Panossian, G. Hanquet, F.R. Leroux, F. Toulgoat, T. Billard, *Chem. Eur. J.*, 2021, 27, p. 15986-991.

Un nouveau colorant pour des OLED imprimées et flexibles à moindre coût



© Clément Cabanetos

Bien que les OLED soient déjà largement présentes dans notre quotidien, leur mise en forme actuelle limite généralement leur utilisation pour la fabrication d'affichages grands formats et/ou de dispositifs à bas coûts (packaging alimentaire, publicitaire, etc.). Actuellement, les molécules luminescentes

sont le plus souvent évaporées pour être déposées sur des supports solides sous forme de multicouches ; mise en forme qui consomme beaucoup de matière première, nécessite des molécules compatibles avec le processus d'évaporation et une infrastructure conséquente.

De manière à s'affranchir de ces contraintes, les scientifiques du laboratoire MOLTECH-ANJOU (CNRS/Université d'Angers), en collaboration avec une équipe lyonnaise (ENS Lyon) et canadienne (Université de Calgary), ont proposé de réaliser le dépôt directement en solution, par impression et sur du plastique. Pour cela, ils se sont intéressés à la préparation d'un tout nouveau dérivé du benzothioxanthène, un colorant initialement utilisé pour teinter les tissus et synthétisé à l'échelle de la tonne. Possédant des propriétés optoélectroniques remarquables, ils sont ensuite parvenus à la fonctionnaliser pour moduler sa solubilité et la rendre compatible avec le solvant utilisé pour le dépôt sur différents supports par impression.

Pour preuve de concept, cette nouvelle molécule émettrice a été déposée sous forme d'une monocouche sur du plastique conducteur permettant la fabrication d'une OLED flexible et de plus de 160 mm². Cette démonstration ouvre des portes à l'affichage très grand format à bas coût (packaging alimentaire, signalisation routière, affichage sur façades, etc.). Ces résultats pourraient bien faire passer le statut des OLED de produit « high-tech » à « bien de consommation courante ».

Réf. : J.M. Andrés Castán, C. Amruth, P. Josse, L. Abad Galan, P.S. Marqués, M. Allain, O. Maury, T. Le Bahers, P. Blanchard, C. Monnerieu, G.C. Welch, C. Cabanetos, Thiochromenocarbazole imide: a new organic dye with first utility in large area flexible electroluminescent devices, *Materials Chemistry Frontiers*, 2022, 6, p. 1912-19, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/qm/d2qm00299j>

• Source : CNRS, 18/07/2022.

CREGU, un nouveau LabCom sur l'uranium



Développer les outils de demain.

© Jean Cauzid/GeoRessources.

L'augmentation des besoins en électricité, l'indépendance énergétique nationale et la décarbonation de notre mix énergétique sont autant de défis auxquels le nucléaire peut apporter une solution. Par son savoir-faire dans la transformation et la maîtrise des matières nucléaires, la France dispose d'une position stratégique. Elle peut ainsi s'appuyer sur un écosystème unique, constitué d'industriels d'envergure internationale comme Orano, opérateur international dans le domaine du nucléaire, pouvant ainsi interagir avec des centres de recherche, fondamentale ou appliquée, reconnus pour leurs compétences.

Dans cet objectif, le CNRS, l'Université de Lorraine et Orano ont choisi de créer un laboratoire commun (LabCom), capitalisant sur plus de quarante années de collaboration scientifique. Baptisé CREGU (Centre de recherche et d'étude sur les gisements d'uranium) et positionné au cœur de l'écosystème nancéien de recherche et de formation, il s'appuiera sur l'expertise du Laboratoire GeoRessources (CNRS/Université Lorraine). Un véritable atout puisqu'il pourra ainsi disposer de son savoir-faire historique, mais également de ses collections d'échantillons, de ses données, et de ses plateformes analytiques parmi les plus performantes du pays.

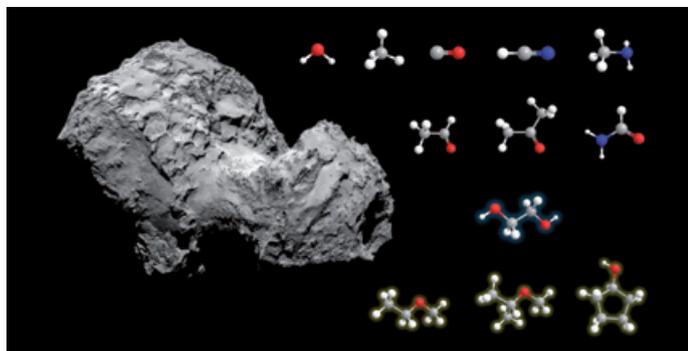
Les travaux du CREGU seront structurés en cinq axes de recherches, visant à améliorer la connaissance des gisements d'uranium, afin d'augmenter les probabilités de découvertes, de développer de nouveaux outils de caractérisation et de modélisation, et d'optimiser les procédés industriels de traitement des ressources minérales issues du sous-sol et du recyclage.

Pour réaliser ses objectifs, CREGU s'appuiera sur une équipe de près de trente personnes, rattachées aux différents partenaires que sont le CNRS, l'Université de Lorraine et Orano. Il aura également pour vocation de devenir un outil de formation par la recherche, notamment grâce à l'implication de nombreux étudiantes et étudiants en master et doctorat.

Les trois partenaires ont l'ambition d'obtenir conjointement des résultats en sciences fondamentales, applicables en innovation industrielle de pointe, notamment dans les domaines d'exploitation de l'uranium.

• Source : CNRS, 22/06/2022.

Mission Rosetta : douze molécules organiques clairement identifiées



Une nouvelle analyse des données enregistrées par l'appareil d'analyse COSAC à bord de l'atterrisseur Philae permet de clairement identifier douze molécules organiques présentes dans les couches externes de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko.

© ESA/Rosetta/MPS for OSIRIS Team PS/UPD/LAM/IAA/SSO/INTA/UPM/DASP/IDA.

Les comètes sont des corps célestes formés par l'agrégation de poussières interstellaires recouvertes de glace et qui renferment de la matière primitive remontant à l'époque de la formation du soleil et de ses planètes. En étudiant le gaz, la poussière et la structure du noyau de la comète via des observations à distance et des analyses *in situ*, la mission Rosetta de l'Agence spatiale européenne (ESA) visait à révéler l'histoire et l'évolution de notre système solaire.

Le 12 novembre 2014, son atterrisseur Philae faisait son atterrissage sur la comète, mais la manœuvre n'a pas fonctionné comme prévu. Philae a rebondi à la surface de la comète avant de s'immobiliser, couché sur son flan dans une zone ombragée, sans pouvoir recharger ses batteries à l'aide des panneaux solaires décorant sa surface. Les deux harpons à l'aide desquels Philae aurait dû s'ancrer dans la matière cométaire pour ensuite la sonder par forage sont restés dans le vide cométaire. L'instrument d'échantillonnage et de composition cométaire (COSAC), l'un des instruments majeurs à son bord, a pourtant fonctionné correctement et enregistré des précieuses données pendant un temps relativement court avant l'épuisement des batteries. Bien qu'aucun forage massif, dont on espérait un prélèvement substantiel de quelques centaines de grammes, n'a pu être fait, des traces de molécules organiques soulevées et entraînées par les rebondissements successifs de l'atterrisseur sur la comète très peu dense (environ deux fois moins que l'eau) ont pu être analysées. La première analyse du spectre de

masse enregistré par COSAC a été effectuée manuellement en 2015 et avait révélé à l'époque la présence de seize molécules*. Une nouvelle analyse approfondie des données brutes vient d'être réalisée à l'Institut de chimie de Nice (CNRS/Université Côte d'Azur) en remplaçant l'ancienne méthode manuelle de 2015 par une méthode originale d'inversion de Monte-Carlo. Les résultats obtenus permettent à présent l'identification sans équivoque de douze molécules organiques du noyau de la comète, dont trois qui n'avaient pas été vues en 2015 : le méthoxyéthane, le 2-méthoxypropane et le cyclopentanol. Cela vient également confirmer la détection des neuf autres molécules, déjà présentes dans l'analyse originelle des données : l'eau, le méthane, le cyanure d'hydrogène, le monoxyde de carbone, la méthylamine, l'acétaldéhyde, le formamide, l'acétone et l'éthylène glycol.

Qui plus est, une analyse minutieuse du seul et unique chromatogramme en phase gazeuse enregistré par Philae corrobore la présence d'éthylène glycol en quantités non négligeables dans le noyau cométaire. De quoi attiser la curiosité des nombreux scientifiques qui tentent d'élucider les origines de la vie et la formation des acides aminés et des sucres, briques de base du vivant.

• Source : CNRS, 05/07/2022.

Réf. : G. Leseigneur *et al.*, ESA's cometary mission Rosetta-Re-characterization of the COSAC mass spectrometry results, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202201925> ; G. Leseigneur *et al.*, COSAC's only gas chromatogram taken on Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko, *ChemPlusChem*, 2022, <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cplu.202200116>

*F. Goesmann *et al.*, Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry, *Science*, 2015, 349, DOI: 10.1126/science.aab0689

Partenariat BWT France/Chimie ParisTech pour le traitement de l'eau

BWT France, leader européen du traitement de l'eau*, a annoncé la signature d'un partenariat de deux ans avec Chimie ParisTech – PSL, avec pour objectifs de concevoir, expérimenter et formuler une nouvelle génération de produits contenant un ou plusieurs principes actifs verts (biosourcés et biodégradables) devant répondre à un certain nombre de critères. Les principes actifs sélectionnés devront s'inscrire dans une démarche de durabilité en vue de limiter leur impact environnemental. Leurs origine, disponibilité et proximité seront prises en compte tout au long du cycle de vie des produits. Pour être industrialisée, la solution choisie devra représenter un coût final acceptable en plus d'assurer sa mission initiale de protection des installations au plus haut degré. Les principes actifs verts devront aussi respecter les normes réglementaires et de sécurité en vigueur, afin de ne pas représenter de danger pour la santé humaine. Enfin ce partenariat vise à réduire drastiquement le recours aux solutions chimiques traditionnelles de traitement de l'eau par l'utilisation d'une gamme de produits verts présentant une efficacité comparable à des produits conventionnels.

Des principes actifs sont déjà à l'étude et présentent des premiers résultats prometteurs ; la première formulation verte est attendue pour la fin de l'année.

• Source : 16/06/2022.

*BWT France, l'une des plus importantes filiales du groupe autrichien Best Water Technology (BWT), intervient sur trois marchés : l'habitat individuel, les bâtiments collectifs & tertiaires et l'industrie. L'entreprise propose des solutions de traitement de l'eau (filtration, adoucissement, antitartre, désinfection, désembouage, eau osmosée...) qui concernent les eaux de consommation humaine, des réseaux climatiques et les eaux utilisées dans les process industriels (pharmaceutique, agroalimentaire, aéronautique...). BWT France emploie 580 collaborateurs et réalise un chiffre d'affaires de 125 millions d'euros.

WhiteCycle, un consortium européen pour le recyclage de déchets plastiques

Lancé début juillet, le projet WhiteCycle, coordonné par Michelin, a pour objectif de développer une solution circulaire pour transformer des déchets plastiques complexes à base de textile en produits à haute valeur ajoutée. Cofinancé par Horizon Europe, le programme de recherche et d'innovation de l'Union européenne, ce partenariat européen public/privé durera quatre ans.

Les déchets complexes contenant du textile (PET) provenant de pneus, de tuyaux et de vêtements multicouches en fin de vie sont actuellement difficiles à recycler, mais cela pourrait bientôt changer : les matières premières issues du traitement des déchets de PET pourraient être réintégrées dans la création de produits de haute performance, par le biais d'une chaîne de valeur circulaire et viable.

Seize entités européennes publiques et privées combinent leurs expertises scientifiques et industrielles : trois partenaires industriels (Michelin, Mandals, KORDSA) ; un partenaire intersectoriel (Inditex) ; deux entreprises de gestion des déchets (Synergies TLC, ESTATO) ; un système de suivi intelligent du tri (IRIS) ; une PME en recyclage biologique (Carbios) ; une société d'analyse du cycle de vie des produits (IPOINT) ; une université, experte en gestion des données FAIR (HVL) ; quatre universités, organismes de recherche et de technologie (PPRIME - Université de Poitiers/CNRS, DITF, IFTH, ERASME) ; un pôle de compétitivité (Axelera) ; une société de conseil en gestion de projet (Dynergie).

Le consortium développera de nouveaux procédés nécessaires tout au long de la chaîne de valeur industrielle : technologies de tri innovantes ; prétraitement du contenu plastique PET récupéré suivi d'un processus de recyclage à base d'enzymes pour le décomposer de manière durable en monomères purs ; repolymérisation des monomères recyclés en un nouveau plastique similaire au plastique neuf ; fabrication et vérification de la qualité des nouveaux produits fabriqués à partir de matières plastiques recyclées.

WhiteCycle dispose d'un budget global de près de 9,6 millions d'euros (M€) et bénéficie d'un financement européen de près de 7,1 M€. Les partenaires du consortium sont basés dans cinq pays (France, Espagne, Allemagne, Norvège et Turquie).

Le projet prévoit, d'ici à 2030, le recyclage annuel de plus de 2 millions de tonnes du troisième plastique le plus utilisé au monde, le PET, empêchant ainsi la mise en décharge ou l'incinération de plus de 1,8 million de tonnes de ce plastique chaque année. Il devrait également permettre de réduire les émissions de CO₂ d'environ 2 millions de tonnes.

• Source : Axelera, 06/07/2022.

Industrie

Plastics Europe appelle aux efforts de tous pour faire décoller le recyclage des plastiques

Dans une économie qui, à fin 2021 avant la guerre en Ukraine, a plus ou moins retrouvé ses niveaux d'activité d'avant la crise du Covid-19, l'économie circulaire des plastiques continue de progresser, mais à un rythme bien trop lent. En Europe, et surtout en France, la collecte non sélective des déchets plastiques reste un handicap clé.

Fin 2021, en Europe, la production de matières plastiques

À propos de captage et utilisation du CO₂, retrouvez l'ICCDU 2022 en vidéos

Le congrès ICCDU (International Conference on Carbon Dioxide Utilization), qui se tient alternativement en Europe, Asie et Amérique, réunit chimistes, ingénieurs et planificateurs de politiques environnementales pour partager les derniers développements en captage et utilisation du CO₂. Lors du dernier congrès qui s'est déroulé en juin dernier à Princeton University (NJ, E.U.), l'accent a été mis sur les technologies du captage couplé à l'utilisation (CCU) avec une vision d'économie circulaire du carbone. En attendant le prochain opus, programmé en 2023 à Bari (Italie) pour son 30^e anniversaire, vous pouvez retrouver les interventions en libre accès*.

*<https://iccd2022.princeton.edu/video-library>

(base fossile) a retrouvé son niveau d'activité d'avant la pandémie de Covid-19. Il en est de même pour les secteurs clients, à l'exception notable de l'industrie automobile plus durement impactée. En France, où l'activité des secteurs reste globalement en retrait, la production de matières plastiques est toujours en recul de 9 % par rapport à 2019. La plasturgie a, quant à elle, enregistré une moindre baisse de son activité sur la même période (- 2 %). Comparée à 2020, qui a été marquée par une baisse de 11,3 %, 2021 s'affiche comme une année de reprise en France, avec une augmentation de la production de matières plastiques de 2,5 %. Dans le même temps, la plasturgie a connu une progression de 6,1 % de son activité. La reprise a été particulièrement soutenue dans le bâtiment, avec une demande de matières plastiques de 1,1 million de tonnes (+ 15,7 % par rapport à 2020). L'automobile (400 kt) a enregistré une croissance de la demande (+ 17 %) qui pour autant ne lui a pas permis de rattraper son niveau d'avant Covid. Le secteur de l'emballage a enregistré une très légère croissance de sa demande en plastiques vierges (+ 40 kt environ). Toutefois, comparée aux années d'avant Covid, la baisse se poursuit (- 134 kt, soit - 6 % par rapport à 2017), signe des efforts du secteur en faveur d'une plus grande circularité de ses produits. Au-delà de la réduction et du réemploi, et selon le Syndicat national des régénérateurs de matières plastiques (SRP), 2021 a été marquée par une très forte reprise de la production de MPR (matières plastiques recyclées) en France (+ 19 %) dont l'emballage représente 42 % des débouchés. Ainsi, l'incorporation de matières recyclées dans ce secteur progresse en parallèle de la baisse du recours au vierge. En 2020, après l'agriculture qui utilise près d'un quart de recyclé, le bâtiment est le secteur incorporant la plus forte proportion de MPR dans ses produits, tant en France (14 % de MPR incorporés, soit 167 kt) qu'en Europe (16,5 %/2 095 kt), loin devant l'emballage (respectivement 6 et 6,6 %/1 393 kt).

Ces résultats reflètent la part sans cesse croissante de la circularité dans l'économie des matières et produits plastiques. En France, les déchets plastique collectés ont augmenté de 2,6 % entre 2018 et 2020 (3 760 kt). La part du recyclé dans la production nationale de matières plastiques a progressé de 12,9 % en 2018 à 14,3 % en 2020 (15,2 % dans l'EU27 + 3), soit 714 kt, répartis entre 387 kt de MPR issues de déchets post-consommation et 327 kt issues de déchets pré-consommation. Ceci montre que l'on collecte et recycle un peu mieux les plastiques chaque année. Toutefois, pour les secteurs ou segments de marché où il n'existe pas (ou pas encore) de REP ou de système volontaire (comme dans l'agriculture, 51 %

des déchets envoyés au recyclage), les déchets plastiques sont très mal valorisés. Ainsi 71 % des déchets du bâtiment finissent encore en décharge, la valorisation énergétique demeurant, dans notre pays, le mode de traitement majoritaire de l'ensemble des déchets plastiques (44 %). Pour autant, l'existence d'une REP n'est pas en soi une garantie de succès. La collecte en mélange apparaît clairement comme le maillon faible qui freine le développement de l'économie circulaire des plastiques. Sur les 2 150 kt de déchets plastiques collectés en mélange, seule une infime partie est envoyée au recyclage (environ 50 kt). Le cas des emballages est éloquent : seul un gros tiers (soit 780 kt) des emballages est collecté séparément et peut être envoyé au recyclage à hauteur de 77 % (600 kt). Pire, la collecte en mélange est également trop souvent synonyme de mise en décharge pour plus de 40 % de l'ensemble des déchets concernés. À noter que la collecte dite sélective dans les déchetteries (environ 365 kt) se révèle très peu performante. Tout comme la collecte en mélange, elle entraîne un recyclage quasi nul des plastiques et une mise en décharge importante. De tels constats appellent aux efforts de tous et à une volonté politique forte pour en finir avec le gâchis de ressources induit par la collecte en mélange, dont la part en France (57,2 %) reste supérieure à la moyenne européenne (50,8 %). Au niveau européen, la collecte sélective permet de recycler une proportion de plastiques treize fois plus élevée que la collecte en mélange. Sa montée en puissance est la condition sine qua non de la circularité des plastiques, y compris pour le recyclage chimique.

• Source : Plastics Europe, 21/06/2022.

Enseignement

Prix Jeunes pour l'innovation

Les écoles d'ingénieurs de chimie sont un vivier de talents pour les entreprises de la chimie qui vont recruter 120 000 personnes dans les cinq prochaines années. Pour les aider à repérer les talents de demain et encourager l'innovation, France Chimie et la Fédération Gay-Lussac (FGL) ont créé en 2021 le prix Jeunes pour l'innovation qui récompense chaque année les meilleurs projets d'innovation au service d'une société durable, développés par les étudiants dans le cadre de leur cursus. Il est soutenu par dix industriels partenaires : Adisseo, Arkema, BASF, Elkem, ExxonMobil, KemOne, Minakem, Seqens, Solvay et Weylchem. Pour cette deuxième édition, le jury, composé de directeurs de la recherche et de DRH des partenaires industriels et de représentants de France Chimie, a sélectionné dix dossiers pour une finale sous forme de soutenance orale. Trente-huit étudiants ont ainsi été invités à débattre avec le jury sur le caractère innovant de leur projet, sa contribution aux enjeux de développement durable ou son caractère industrialisable.

Les cinq équipes lauréates, dans leur dernière année d'étude, vont se partager des prix d'un montant de 5 000 à 10 000 € :

- 1^{er} prix : équipe de l'ENSCM (Montpellier) pour « Silktrize », un projet de pansement antiseptique innovant à base de soie, biosourcé et biodégradable.
- 2^e prix : équipe de l'ESCOM (Compiègne) pour « Eco Solid' Hair », un projet visant à créer un shampoing solide à destination des professionnels de la coiffure.
- 3^e prix : équipe de l'ENSCL (Lille) pour « Caouloop », un projet visant à recycler les caoutchoucs, notamment issus des chaussures de sécurité.

Info@em-technique.fr **emtechnik**





Tuyaux Silicone – PTFE – FEP – PFA
FDA – CE 1935/2004 – USP Class VI – TSE/BSE





Séparateurs – Filtres – Distributeurs – Clapets
Raccords – Vannes – Débitmètres - Clamps



Joint-Clamp.fr & Tuyaux-plastique.fr

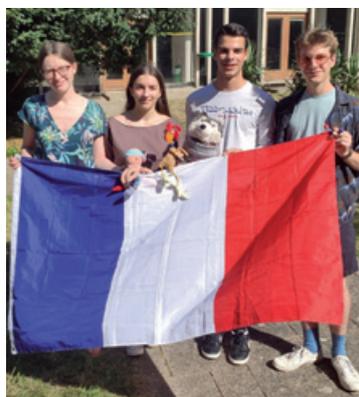
EM-TECHNIQUE.FR

- 4^e prix : équipe de l'ECPM (Strasbourg) pour son projet de recyclage des déchets de solvants générés en travaux pratiques.
- 5^e prix : équipe de l'ENSIACET (Toulouse) pour son projet de valorisation de marc de café dans des applications cosmétiques, matériaux, énergie.

En complément de ces prix, les élèves finalistes ont tous bénéficié d'un entretien de mentorat avec un représentant de l'une des entreprises partenaires.

• Source : France Chimie 17/06/2022.

Résultats des IChO 2022



L'équipe lors de son regroupement pour passer l'épreuve sur le campus de Montrouge de l'ENS.

Les étudiants français qui ont participé aux 54^e Olympiades internationales de chimie qui se sont tenues en juillet dernier depuis Tianjin (Chine) ont eu de très bons résultats :

- Guillaume Guiard : 92°/326, médaille d'argent.
- Juline Bernard : 129°/326, médaille de bronze.
- Ève Coscoy : 136°/326, médaille de bronze.
- Adrien Castelo : 148°/326, médaille de bronze.

Les quatre étudiants, qui étaient scolarisés à Paris, continueront leurs études l'année prochaine en classe préparatoire PC.

• www.icho2022.cn



Encyclopedia of glass science, technology, history, and culture

P. Richet (ed.)

2 vol., 1 568 p., 577,95 \$ (e-book 462 \$)
Wiley/The American Ceramic Society,
2021

Cette Année internationale du verre 2022 voit la parution d'un ouvrage unique en son genre – comme en témoigne son titre – dirigé par Pascal Richet, géophysicien à l'Institut du Globe de Paris (IGP), mais aussi auteur de livres comme *L'Âge du Monde. À la découverte de l'immensité du temps* (Seuil, 1999) ou *L'Âge du Verre* » (Gallimard Découvertes, 2000) et *Le Feu, aux sources de la civilisation* (idem, 2004).

Les deux volumes de grand format (A4, plus de 1 500 pages) comptent 88 chapitres de près de 150 contributeurs et contributrices répartis en six sections pour le premier volume – Glass making (7 chapitres), Structure (9 ch.), Physics of glass (14 ch.), Transport properties (6 ch.), Chemistry of glass (12 ch.), Glass and light (10 ch.) – et en quatre sections pour le deuxième volume – Inorganic glass families (11 ch.), Organically related glasses (9 ch.), Environmental and other issues (12 ch.), et History (12 ch.). À cela s'ajoute une préface par Pascal Richet, une introduction par P. Richet, Reinhard Conradt (UniglassAC Gmh) et Akira Takada (Ehime University), une postface par C. Austen Angell, à qui on doit l'exploration et la compréhension des relaxations dans les matériaux amorphes, et un index très complet (25 p.). Sont réunis les meilleurs spécialistes de chaque facette de la préparation, des études et des usages des verres, présents mais aussi passés et futurs, les contributeurs venant de France (40), d'Allemagne (30), de Grande-bretagne (14), des États-Unis (13), du Japon (10), de l'Italie (6), de la Suisse (5), de la Russie (3), des Pays-bas (3), de Chine (3), du Danemark (2), du Lichtenstein (2), du Portugal (2), de la Turquie (2), de l'Arabie Saoudite (1), d'Afrique du Sud (1), du Brésil (1), du Canada (1), de Corée (1), de l'Indonésie (1), d'Irlande (1), de Suède (1) et de Tchéquie (1). Les pays reflètent en partie la contribution de chaque partie du monde fortement modulée par le réseau du maître d'œuvre. La faible contribution venant de Chine ne correspond pas au fait que ce pays a vu sa production de verre exploser depuis 2000 : sur les dix-neuf principales sociétés créées depuis 1665 (Saint-Gobain), six sont

chinoises et il y presque autant de « float lines » (fours produisant le verre à vitre) construites en Chine ces dernières années que dans le reste du monde. Si l'on regarde le nombre de publications concernant le verre (« Glass ») recensées par le Web of Science, la Chine est en tête (30 000) suivie des États-Unis, (20 000), le Japon (10 000), l'Allemagne (9 000) et la France (6 000).

Les trois points remarquables de l'Encyclopédie sont la présentation des différentes problématiques concernant les propriétés physiques et thermodynamiques des verres de différentes natures (inorganiques, organiques/polymères, métalliques, synthétiques ou naturels, y compris produits par les animaux et les plantes) ; des technologies et outils (fours, moules, etc.) de préparation et de mise en œuvre des verres pour de très nombreux domaines d'applications, des couches aux éléments d'architecture ; et l'approche historique dans toutes ses dimensions : géologique (comment l'histoire de l'Univers est accessible via le verre des météorites) et humaine, depuis le travail et les échanges (un commerce à longue distance) des obsidiennes pendant les pré-histoires (Amériques, Europe, Afrique, Asie) aux productions modernes en passant par le verre romain (coulé, soufflé, moulé, émaillé), les vitraux, les céramiques, métaux et verres émaillés, etc., avec des contributions historiques, épistémologiques, sur le rôle du verre dans les développements de l'optique, de la chimie, de l'électrostatique, et de la formulation et de la compréhension des concepts de verre et de cristal.

La chimie-physique est traitée en de nombreux points mais l'architecture de l'ouvrage est organisée à partir de ce qui fait l'unité du matériau verre du point de vue physique. Le rôle sous-jacent de l'importance de l'existence d'unités fortes (donc à liaisons covalentes) s'assemblant de façon désordonnée du fait de la faible énergie de rotation diédrale, donc de la nature des liaisons chimiques, ne structure pas la présentation. Il s'ensuit que les problématiques très chimiques comme la corrosion apparaissent peu (deux chapitres mais seulement trois entrées dans l'index), et que très peu de compositions sont données

(il n'y a d'ailleurs pas d'entrée « compositions » dans l'index). Il est vrai que dans la préface, dans la liste d'ouvrages de référence publiés précédemment (Doremus, MacKenzie, Mysen & Richet, Rao, Scholze, Uhlmann & Kreidl, Vogel, Zanotto, Zarzycki, etc.), l'auteur cite trois « Handbooks » sous l'appellation « Compilations of glass data » (Bansal & Doremus, Mazurin *et al.*, Turkdogan). La section V « Chemistry of glass » – Chemical analysis and characterization of glass ; Phase equilibria and phase diagrams in oxide systems ; Thermodynamic models of oxide melts ; Nucleation, growth, and crystallization in inorganic glasses ; Solubility of volatiles ; Redox thermodynamics and kinetics in silicate melts and glasses ; Optical basicity: theory and application ; The glass electrode and electrode properties of glasses ; Electrochemistry of oxide melts, glass/metal interactions ; Durability of commercial-type glass ; Mechanisms of glass corrosion by aqueous solutions – couvre de nombreuses problématiques de chimie-physique et d'électrochimie. Mais il est symptomatique que dans l'introduction le tableau périodique n'apparaît pas et que comment se forment les verres ne soit pas discuté à partir de la présentation des liaisons chimiques et des éléments requis. On note qu'il n'y a pas de section dédiée aux spectroscopies de la matière vitreuse (impédances, infrarouge-THz, Raman, RMN, neutrons, etc.).

La multiplicité des contributions venant d'experts très différents (géologues, physiciens, ingénieurs, historiens des techniques) et l'important index donnent à l'ouvrage un réel caractère d'encyclopédie. Les illustrations sont de grande qualité grâce à la contribution d'un infographiste (J. Dyon, IGP), mais malheureusement l'édition papier est imprimée en noir et blanc et il faut consulter l'édition en ligne pour profiter de la qualité de ces illustrations.

En conclusion, un ouvrage exceptionnel et indispensable pour toute personne travaillant sur ou enseignant la matière vitreuse, ses sciences, ses usages et son histoire.

Philippe Colombari

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

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



N° 1046 (juillet/août/septembre 2022)

- Intérêt de la méthode des ajouts dosés en spectroscopie UV-visible d'absorption et d'émission : application aux boissons. Tonic (partie 3 : droite d'étalonnage externe vs ajouts dosés), par J. Piard et S. Sripathy.
- Le phénomène de double-diffusion, par S. Boury.

• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr

Agenda

29-30 septembre 2022

Les procédés au service de la chimie durable

Reims

Voir *L'Act. Chim.*, 475, p. 68.

<https://jcd2022.sciencesconf.org>

2-7 octobre 2022

MetBio

FrenchBIC Summer School

Carry-le-Rouet & Marseille

Voir *L'Act. Chim.*, 475, p. 68.

<http://frenchbic.cnrs.fr/2021/01/25/>

3rd-frenchbic-summer-school-on-methods-for-studying-metals-in-biology

2-7 octobre 2022

JEPO 2022

49^e Journées d'études des polymères

Bussang

Voir p. 62.

www.gfp-grand-est.cnrs.fr/JEPO2022

3 octobre 2022

Sources de carbone

Paris

Dans le cadre des « Défis de la chimie ».

<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/sources-de-carbone>

4 octobre 2022

Journée de la division Chimie physique

Paris

Voir p. 62.

<https://journeedcp2022.sciencesconf.org>

4 octobre 2022

Tech day Economie bleue

Le Havre

www.iar-pole.com/evenements/tech-day-bioeconomie-bleue

4-7 octobre 2022

JACC 2022

Journées André Collet de la chiralité

Biarritz

<https://jacc2022.sciencesconf.org>

5-6 octobre 2022

Journées de la mesure

Lyon

www.cfmetrologie.com/fr/evenements/journees-de-la-mesure-2022-lyon



10-14 octobre 2022

JESIUM 2022

European stable isotope user meeting

Kuopio (Finlande)

www.jesium2020-kuopio.org

13-14 octobre 2022

JMJC 2022

10^e Journées méditerranéennes des jeunes chercheurs

Nice

Voir p. 62.

www.jmjc2022.com

13-14 octobre 2022

JTMS 2022

6^e Journées « Théories, modélisation & simulation »

Rennes

Voir p. 62.

<https://jtms2022.sciencesconf.org>

13-14 octobre 2022

SNGM 2022

Synchrotron and neutron studies of glasses and melts

Saint-Aubin

www.synchrotron-soleil.fr/en/events/sngm2022

13-15 octobre 2022

Biosensors

10th International workshop

Dakhla (Maroc)

www.biocap.ma

15-16 octobre 2022

ICACEST'2022

1^{er} Congrès international Chimie analytique, électrochimie et techniques de séparation

Tlemcen (Algérie)

<https://fs.univ-tlemcen.dz/fr/pages/342/first-international-congress-analytical-chemistry-electrochemistry-and-separation-techniques-icacest-2022>

17 octobre 2022

Forum Horizon Chimie

Paris

<https://forumhorizonchimie.fr>

18 octobre 2022

Hommage à Bernard Bigot

Paris

<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/hommage-a-bernard-bigot>

23-26 octobre 2022

ISCNP31 & ICOB11

31th International symposium on the chemistry of natural products & 11th International congress on biodiversity

Naples (Italie)

www.iscnp31-icob11.org/index.php

24-28 octobre 2022

Matériaux 2022

Lille

<https://matériaux2022.org>

2-4 novembre 2022

Journées de chimie organique

Palaiseau

Voir p. 62.

www.jco2022.com

2-4 novembre 2022

TERS-8

8th International conference on TIP-enhanced Raman spectroscopy

Paris

<https://ters8-sorbonne.com>

2-5 novembre 2022

69^e Congrès des professeurs de physique et de chimie

Lille

<https://udppc-lille2022.sciencesconf.org>

9 novembre 2022

Chimie et matériaux stratégiques

Paris

Dans le cadre des colloques « Chimie et... »

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

14-16 novembre 2022

Solar fuels 2022

Fréjus

<https://solarfuels.cnrs.fr/evenement/reunion-annuelle-2022>

21-25 novembre 2022

GFP 2022

50^e Colloque national du GFP

Montpellier

<https://gfp2022.sciencesconf.org>

28-30 novembre 2022

Journées de formulation

Limoges

www.jf2022.unilim.fr

Grands prix 2022

Prix Joseph-Achille Le Bel



• Angela Marinetti

Angela Marinetti est directrice de recherche CNRS (DRCE) à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN) à Gif-sur-Yvette. Son parcours scientifique est marqué par la mobilité géographique et thématique. Ses recherches ont commencé par la chimie des clusters, tout d'abord dans le cadre de son doctorat soutenu en 1979 à l'Université de Turin en Italie, puis par les clusters chiraux à Rennes. Elle est recrutée en 1981 au CNRS dans le Laboratoire CNRS/SNPE de François Mathey à Thiais où elle travaille sur la chimie du phosphore à basse coordinence et des hétérocycles phosphorés. En 1997, elle rejoint le groupe de Jean-Pierre Genet au Laboratoire de Synthèse Sélective Organique et Produits Naturels de l'ENSCP, où elle travaille sur les phosphétanes et autres ligands chiraux pour l'hydrogénation asymétrique. Elle s'installe en 2005 à l'ICSN où elle poursuit des travaux originaux sur les dérivés phosphorés chiraux pour la catalyse organométallique et l'organocatalyse, les phosphahélicènes, la catalyse à l'or, et les applications de composés organiques et organométalliques en chimie médicinale.

Associées à ses travaux fondamentaux, elle a développé des collaborations industrielles, avec Elf Aquitaine (1991) et PPG Sipsy (2004) sur la synthèse et les applications de ligands phosphorés chiraux, et avec Sanofi-Aventis en 2008 et en 2012 sur l'application en chimie médicinale de composés organométalliques et de spirocycles organiques.

Angela Marinetti s'est beaucoup impliquée dans des tâches collectives au bénéfice de la collectivité nationale, en particulier comme sous-directrice de l'ICSN (2011-2014) avant de succéder à Max Malacria à la direction du Laboratoire (2015-2019). Depuis 2019, elle est chargée de mission au Ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation.

Avec plus de 170 publications, elle a acquis une visibilité internationale incontestable. Elle a dirigé ou codirigé 25 doctorants et encadré 16 stagiaires postdoctoraux. Elle a également rempli de très nombreuses missions d'évaluation en France et à l'étranger. Elle a notamment été membre des comités « Advanced Grants » de l'ERC en 2019 et 2021 et du jury d'attribution des prix de la Société de chimie espagnole.

Ses distinctions françaises illustrent la reconnaissance de la communauté scientifique : Médaille de bronze du CNRS en 1984, prix de la division SCF Chimie de coordination en 1991, prix de la division SCF Chimie organique en 1992, prix Grammaticakis-Neumann de l'Académie des sciences en 2015.



• Marc Fourmigué

Marc Fourmigué est directeur de recherche au CNRS à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), dont il est directeur depuis 2017. Après l'obtention de son diplôme d'ingénieur de l'ESPCI et un DEA de Sciences des matériaux

de l'UPMC en 1985, il débute dans le cadre de son service national une thèse de docteur-ingénieur en cotutelle entre l'Université de Copenhague dans le laboratoire de Klaus Bechgaard et l'Université Paris-Sud au Laboratoire de Physique des Solides (LPS) dans l'équipe de Patrick Batail. Ces travaux portent alors sur la synthèse de radicaux neutres dérivés de sels de pyridinium pour l'obtention de signaux RPE fins. À l'issue de son doctorat en 1988, il poursuit pendant deux ans ses recherches dans l'équipe de Patrick Batail sur le marquage de billets de banque par des composés organiques conducteurs à raie RPE extrêmement fine.

Recruté au CNRS en 1990 dans le même laboratoire, il développe alors un important travail synthétique de fonctionnalisation du cœur tétrathiafulvalène par des groupements donneur ou accepteur de liaison hydrogène. Il initie parallèlement une thématique propre sur la chimie de complexes dithiolène hétéroleptiques paramagnétiques. En 1994, il effectue un séjour postdoctoral à l'Université de Californie à Santa Barbara, dans le laboratoire de Fred Wudl où il s'intéresse à la chimie des polythiophènes dopables-n. À son retour en 1995, il rejoint l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes. Parallèlement à la poursuite de son activité sur les complexes dithiolène paramagnétiques, il s'intéresse au rôle des halogènes dans ces matériaux conducteurs et met en évidence la ségrégation d'entités fluorées en structures lamellaires à bicouches et l'importance des liaisons halogènes dans ces composés conducteurs.

En 2002, il s'installe à Angers dans le Laboratoire Moltech où il prend la direction d'une des trois équipes de l'unité. Il y poursuit ses travaux sur les phosphines redox démarrés à Orsay, tout en initiant une étude sur l'influence de la chiralité dans ces matériaux. Il rejoint en 2006 l'Université de Rennes où il intègre l'ISCR et y crée l'équipe « Matière condensée et systèmes électroactifs ». Il développe depuis une activité importante focalisée sur les interactions dites de σ -hole comme la liaison halogène ou la liaison chalcogène, domaine dans lequel il a apporté des contributions essentielles à la compréhension de leur importance dans les solides moléculaires. En 2017, il est nommé directeur de l'ISCR, qui est actuellement la plus grande unité de l'Institut de Chimie du CNRS.

Cette activité remarquable lui vaut une reconnaissance mondiale dans les domaines de la chimie de coordination, des matériaux moléculaires conducteurs et magnétiques et de l'ingénierie cristalline. Ses travaux sont concrétisés à ce jour par plus de 260 publications, 5 chapitres de livres, un brevet, 58 conférences et 43 séminaires. Il a dirigé 16 thèses. Il totalise actuellement plus de 8 200 citations. Il a reçu le prix de la division SCF Chimie de coordination en 1997 et le prix Paul Pascal de l'Académie des sciences en 2007.

Prix Pierre Süe



• Hélène Budzinski

Directrice de recherche au CNRS, Hélène Budzinski dirige le Laboratoire Environnements et Paléo-environnements Océaniques et Continentaux (EPOC) à l'Université de Bordeaux. Après une thèse en lien avec l'exploitation

pétrolière, elle a intégré le CNRS en 1993 comme chargée de recherche et a développé des activités pionnières dans le domaine de l'écotoxicologie en s'intéressant aux composés pharmaceutiques présents dans des milieux aquatiques. Ses travaux très innovants l'ont conduite à mettre au point des méthodes analytiques permettant le dosage à l'état de traces et d'ultra-traces de polluants comme les perturbateurs endocriniens et les plastifiants. Les données analytiques obtenues permettent de prendre en compte des approches cinétiques, théoriques et toxicologiques, afin de mieux appréhender la notion de risque chimique en considérant les polluants initiaux mais aussi leurs produits de transformation.

Auteure de plus de 350 articles, elle est fréquemment invitée (plus de 220 invitations) lors de conférences et séminaires en France et à l'international. Elle a mené de nombreuses collaborations avec des structures régionales comme les pôles Environnement et Santé d'Aquitaine, de grands groupes industriels (Peugeot PSA, Total, Danone, Veolia, Suez), ainsi qu'au niveau européen (INTERREG, ERANET, H2020).

Elle a dirigé ou codirigé 66 thèses et 26 postdoctorats. Très impliquée également dans l'organisation de la recherche, elle a codirigé le Labex COTE et deux GDR CNRS/IFREMER IRD et participe à de nombreux comités et conseils scientifiques comme ceux de l'IRD et de la région Aquitaine. Elle est membre du Conseil scientifique de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (OPECST).

Elle a reçu le prix de la division SCF Chimie analytique en 1997 et a été élue membre distinguée senior de la SCF en 2017. Ses travaux ont été récompensés par la Médaille de bronze du CNRS en 1995, la Médaille d'argent du CNRS en 2017, et en 2019 par la Médaille Berthelot et le prix Philippe A. Guye de l'Académie des sciences.

Prix binationaux

Prix franco-allemand



• Lutz Ackermann

Lutz Ackermann est professeur à l'Université de Göttingen où il est le directeur fondateur du « Wölher Institute for Sustainable Chemistry ». Il a réalisé une thèse au Max Planck Institut à Mülheim sous la direction d'Aloïs Fürstner en 2001. Pendant cette période, il effectue en 1999 un premier court séjour en France dans le Laboratoire de Pierre Dixneuf. Après un postdoctorat à l'Université de Californie à Berkeley en 2003, il débute ses propres axes de recherche à l'Université de Munich (LMU). Il développe tout d'abord des travaux sur la réaction d'hydroamination intermoléculaire catalysée par les complexes du titane, puis dès 2005 s'intéresse avec succès à la réaction « d'activation C-H » par des complexes du ruthénium(II), réaction qui en était alors à ses balbutiements. Ses travaux visionnaires dans ce domaine lui valent une réputation internationale et, dès 2007, il est recruté comme « full » professeur, le plus jeune de sa génération, à l'Université de Göttingen. Il y poursuit le développement de cette réaction catalytique d'activation de liaisons C-H et rapidement propose une première avancée majeure en mettant en évidence l'assistance bénéfique de groupements carboxylates qui orientent le catalyseur vers des sites privilégiés. Cette découverte fondamentale a inspiré les travaux de nombreux chimistes à travers

le monde. Par la suite, ayant pour objectif une catalyse plus écoresponsable, il initie le développement des catalyseurs 3d moins coûteux, moins toxiques mais plus abondants pour catalyser l'activation de liaisons C-H inertes. Récemment, il réalise une nouvelle avancée majeure en combinant cette activation/fonctionnalisation de liaisons C-H par des catalyseurs 3d tels que des dérivés du cobalt et la régénération du catalyseur par électrocatalyse au lieu d'utiliser des oxydants chimiques en quantités stœchiométriques.

Lutz Ackermann a ainsi contribué au développement de la catalyse verte en offrant des procédés propres et économes en énergie et réactifs. Ces méthodes constituent de plus une pierre angulaire pour le développement de médicaments modernes qui se sont par exemple avérés particulièrement efficaces pour la fonctionnalisation sélective de peptides d'intérêt pharmaceutiques.

L'ensemble de cette activité scientifique de très haut niveau lui a permis d'être l'auteur de 460 articles (37 000 citations) et de présenter plus de 290 conférences invitées. De nombreux prix sont déjà venus récompenser sa jeune et remarquable carrière, parmi lesquels le Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Preis (DFG-2017) et l'AstraZeneca Excellence in Chemistry Award (2011). Il a obtenu en 2021 une ERC Advanced Grant.

Enfin, au cours de sa courte mais déjà exceptionnelle carrière, il a su tisser des liens forts avec la chimie française (Université de Strasbourg, Sorbonne Université, CPE Lyon, Université Montpellier).

Prix franco-espagnol



• Rosa Palacin

Rosa Palacin est professeure à l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB), dont elle est directrice adjointe depuis 2014. Elle est également présidente de l'International Battery Association (IBA)

depuis novembre 2021.

Ses travaux portent sur la chimie du solide et l'électrochimie appliquées à la technologie des batteries Li-ion, nickel-hydrure métallique (Ni-MH) et Na-ion.

Après un doctorat en Espagne en chimie du solide dans le domaine des pérovskites supraconductrices, la carrière de Rosa Palacin a été entièrement axée sur les matériaux de batteries rechargeables, couvrant non seulement les technologies commerciales telles que le nickel-hydrure métallique (Ni-MH) ou le lithium-ion (Li-ion), mais également des domaines et concepts émergents tels que le sodium-ion ou les chimies multivalentes. Elle a grandement contribué à la réémergence du concept de batteries Na-ion en couvrant à la fois la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes, l'optimisation de la formulation des électrolytes et des preuves de concept du bon comportement des « hard carbons » et l'assemblage de cellules complètes.

Son activité la plus récente est consacrée à l'obtention de la preuve de concept dans les technologies à base de métaux multivalents, principalement le magnésium et le calcium. Dans ce contexte, sa contribution la plus marquante a consisté à démontrer la viabilité du calcium-métal en tant qu'anode métallique, ouvrant ainsi à terme la voie à une nouvelle technologie de batterie à haute énergie, tout en garantissant la durabilité et le bas coût en raison de la nature abondante du calcium.

Rosa Palacin est une chercheuse mondialement reconnue dans la communauté et éminemment visionnaire dans son

domaine d'activité. Elle a publié près de 150 articles dans des revues à comité de lecture, dont une importante proportion dans des revues prestigieuses (plus de 10 000 citations). Elle est de plus co-inventrice de onze brevets. Ses collaborations avec les équipes françaises sont importantes et récurrentes, avec notamment le Laboratoire de Réactivité et de Chimie du Solide à Amiens ou le groupe Chimie du Solide et Energie au Collège de France. Elle a aussi dirigé le réseau Alistore-ERI sur les batteries Li-ion de 2010 à 2017 avec Patrice Simon et fait toujours partie aujourd'hui des membres les plus actifs. Elle a reçu en 2021 deux prix prestigieux décernés par l'International Battery Association (IBA) et l'Electrochemical Society (ECS).

Prix franco-portugais



• José Nuno Canongia Lopes

Professeur au Chemical Engineering Department de l'Université de Lisbonne, José Nuno Canongia Lopes dirige depuis 2019 le Centro de Quimica Estrutural (CQE), le plus grand centre de recherche de l'Université de Lisbonne dans

le domaine de la chimie avec plus de 400 chercheurs.

José Nuno Canongia Lopes est un chercheur internationalement reconnu, notamment pour ses travaux sur les liquides ioniques. Ses centres d'intérêt se situent dans les domaines de la modélisation moléculaire de fluides complexes et de matériaux, tels que les liquides ioniques, les composés organométalliques, les apatites, les matériaux carbonés, les dendrimères. Ses recherches ont par conséquent des répercussions considérables pour de nombreuses applications.

Dans le cadre d'une collaboration très active avec Agílio Pádua a été publié en 2006 un champ de forces, applicable à un grand nombre de liquides ioniques, très utilisé expérimentalement, ce qui a permis des avancées nombreuses et significatives.

José Nuno Canongia Lopes s'implique également dans des recherches expérimentales, notamment dans des mesures de propriétés thermophysiques importantes pour la description des équilibres de phases pour les fluides.

Ces recherches exceptionnelles ont conduit à la publication d'environ 230 articles de haut niveau, dont certains font partie du Top 5 des articles les plus cités en chimie (source Web of Science). Signe de reconnaissance supplémentaire, il est invité régulièrement à donner des conférences plénières, certaines dans les congrès les plus importants du domaine des liquides ioniques.

José Nuno Canongia Lopes entretient une collaboration depuis plus de vingt ans avec Agílio Pádua à l'Université de Clermont-Ferrand, où il a été professeur invité en 2006, et actuellement avec le Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon. Certaines des publications issues de ces collaborations ont littéralement révolutionné les recherches sur les liquides ioniques.

La cérémonie de remise des prix aura lieu à Nantes en juin 2023 lors du congrès SCF23.

Prix des divisions 2022



Chimie industrielle

• Jérémy Pessiot

Jérémy Pessiot est directeur général délégué, directeur scientifique et cofondateur

d'AFYREN*, société qui propose aux industriels des molécules biosourcées de substitution et bas carbone, grâce à sa technologie de fermentation naturelle.

Docteur en microbiologie et bioprocédés, Jérémy Pessiot a démarré sa carrière dès ses études de Master à l'Université Blaise Pascal à Clermont-Ferrand en lançant le projet AFYREN, axé sur la valorisation de la biomasse en biohydrogène par un procédé fermentaire biomimétique.

À l'issue de son Master, il a rejoint en tant qu'ingénieur d'études et de R&D la société Biobasic Environnement, impliquée dans le projet ANR ANABIOH2, lui permettant de poursuivre la preuve de concept. Une fois le projet validé à l'échelle du laboratoire, il fonde en 2012 AFYREN pour poursuivre son développement au stade pilote, tout en faisant de la société un laboratoire de prestations pour le domaine de la méthanisation, permettant de générer des premiers chiffres d'affaires. En parallèle, il a préparé puis soutenu en 2014 sa thèse de doctorat intitulée « Développement d'une unité pilote de bioraffinerie permettant la mixogénèse en continu à partir de la biomasse non alimentaire via la fermentation anaérobie mésophile ». Il est aujourd'hui co-inventeur de dix familles de brevets et est auteur de plusieurs publications dans des revues scientifiques à fort impact.

En 2014, AFYREN remporte le Concours mondial de l'innovation et Jérémy Pessiot s'associe avec Nicolas Sordet, ce qui permettra de catalyser les premières levées de fonds structurantes. Grâce à sa technologie basée sur des micro-organismes naturels, AFYREN produit à partir de résidus de biomasse (essentiellement issus de l'industrie sucrière) des acides organiques de C2 à C6. Ces molécules sont utilisées comme ingrédients dans l'alimentation humaine et animale, les arômes et parfums, le secteur des lubrifiants et l'industrie, ou encore dans le domaine des sciences de la vie et des matériaux.

La société franchit un cap important en 2019 avec la création d'AFYREN NEOXY, première usine née de sa technologie et de son savoir-faire, basée sur le site de Carling Saint-Avoid en Moselle ; 60 M€ ont été investis dans ce projet avec le soutien du fonds SPI Bpifrance. Ce site complète les équipes de R&D basées à Clermont-Ferrand et Lyon, amenant la société aux environs de 90 personnes à mi-2022. AFYREN est entrée en bourse en 2021 (marché Euronext Growth, Paris).

*<https://afyren.com>

Chimie de coordination

Prix Chercheuse confirmée



• Carole Duboc

Carole Duboc est directrice de recherche 1^{ère} classe au CNRS (DCM-CIRE, Université Grenoble Alpes).

Après sa thèse (1995-1998) à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, sous la direction de Marc Fontecave, suivie d'un postdoctorat à l'Université du Minnesota (dir. W.B. Tolman) dans le domaine de la chimie bio-inorganique, Carole Duboc est recrutée en 2000 en tant que chargée de recherche CNRS dans le Laboratoire des Champs magnétiques intenses de Grenoble, avec comme défi de développer dans ce laboratoire de physique un nouvel axe de recherche centré sur les applications en chimie et biochimie de la spectroscopie RPE à haut champ. Elle y établit un projet original combinant expérience et théorie, permettant

une compréhension de la structure électronique de complexes métalliques pour conduire à l'élaboration rationnelle de molécules à propriétés magnétiques spécifiques.

En 2007, elle intègre le Département de Chimie moléculaire (DCM) de l'Université Grenoble Alpes avec pour objectifs de concevoir et synthétiser des complexes de métaux de transition bio-inspirés modélisant la structure et la fonction de sites actifs enzymatiques, pour comprendre leurs mécanismes d'action et développer des catalyseurs efficaces et sélectifs. L'originalité de son approche était de se concentrer sur des complexes de métaux non nobles et d'étudier leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs réactivités (catalyseurs à base de Ni-Fe pour la production d' H_2 , ou de Mn pour la réduction d' O_2).

À partir de 2010, elle développe l'étude de complexes de métaux de transition bio-inspirés à ligands thiolates, ce projet conduisant à de nombreux complexes modèles structuraux et/ou fonctionnels de métalloenzymes. Plus récemment, son équipe s'est tournée vers l'activation de petites molécules, aboutissant au développement de catalyseurs originaux pour différentes applications (activation de O_2 , production de H_2 , etc.). Dernièrement, un défi important a été relevé en développant des catalyseurs physisorbés sur du graphite capable de réduire le CO_2 de manière sélective en méthane comme seul autre produit carboné dans l'eau à pH acide.

L'extraordinaire énergie que Carole Duboc met dans ses recherches rejaillit sur les communautés auxquelles elle appartient, à commencer par celle des chimistes inorganiciens grenoblois, au sein du Labex ARCANE qu'elle anime aujourd'hui, ou dans le projet interdisciplinaire Défi CO_2 qu'elle a monté avec d'autres collègues chimistes, économistes et sociologues.

Prix Jeune chercheur



• Simon Tricard

Ancien élève de l'École Normale Supérieure de Lyon, agrégé en sciences physiques, Simon Tricard a obtenu son doctorat (2009) à l'Université Paris-Saclay (dir. Talal Mallah), puis effectué trois postdoctorats – à l'Université de Harvard (groupe de M. Whitesides), au LCC-CNRS à Toulouse (groupe d'A. Bousseksou) et au LPCNO à l'INSA de Toulouse (groupe de B. Chaudret) –, avant d'être recruté en 2014 chargé de recherche CNRS au LPCNO (Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets). Ses compétences acquises dans les domaines de la chimie moléculaire, de la nanochimie et de la chimie de surfaces avec une expertise en propriétés magnétiques et optiques, lui ont donné les outils nécessaires pour développer un sujet de recherche original sur la synergie entre propriétés électriques, magnétiques et optiques de matériaux nouveaux, constitués de nanoparticules auto-assemblées par des entités moléculaires, projet interdisciplinaire qu'il a pu mener à bien grâce à sa maîtrise de concepts variés en physique et chimie.

Ses recherches ont conduit à de nombreuses publications dans des journaux à haut facteur d'impact et il a également effectué de nombreuses présentations orales dans des conférences nationales et internationales révélant une activité de recherche très dynamique, comme le montre aussi le grand nombre de financements acquis en tant que chercheur principal. Il a également établi plusieurs collaborations nationales et internationales (Allemagne, États-Unis, Chine) validées par plusieurs articles communs.

Simon Tricard est aussi fortement impliqué dans des activités collectives tant au niveau local que national. Il a été notamment membre du Comité national du CNRS et secrétaire scientifique de la section 14 du CNRS de 2016 à 2021, et est fortement impliqué dans la mission handicap.

Chimie du solide

Prix Jeune chercheur



• Damien Voiry

Damien Voiry est depuis 2016 chercheur CNRS à l'Institut européen des membranes (IEM, Université de Montpellier). Ses recherches visent à développer des stratégies de nano-ingénierie des matériaux pour le stockage chimique de

l'énergie et la purification d'eau.

Après sa thèse (dir. Alain Pénicaud) au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP, Université de Bordeaux), il effectue en 2011 un postdoctorat à l'Université de Rutgers (New Jersey) dans le groupe de Manish Chhowalla, où il étudie les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) lamellaires qui peuvent être exfoliés sous forme de monocouches bidimensionnelles. Ses travaux s'intéressent notamment aux différents polymorphes des TMD du groupe 6 (MoX_2 , WX_2 avec X : S ou Se). Il contribue à développer le concept d'ingénierie de phase des TMD pour de nombreuses applications en électronique, électrocatalyse et stockage d'énergie.

Après son arrivée au CNRS, il oriente ses recherches vers l'utilisation des matériaux 2D pour la fabrication de membranes nanolaminées et étudie en particulier le rôle de la chimie de surface des feuillets monocouches sur les propriétés de filtration et d'écoulement de l'eau confinée à l'échelle nanométrique. En couplant mesures expérimentales et simulations par dynamique moléculaire, ses recherches ont conduit à l'identification de groupements fonctionnels hydrophobes pour améliorer le flux d'eau confinée entre les nanofeuillets de MoS_2 . En parallèle, il développe des approches chimiques à l'échelle nanométrique, voire subnanométrique, pour élucider les corrélations entre propriétés physico-chimiques et activités catalytiques pour la mise au point de nouveaux catalyseurs pour la production d'hydrogène, d'ammoniac ou la conversion du CO_2 . Damien et son équipe ont récemment proposé une stratégie de dopage moléculaire pour améliorer la sélectivité des catalyseurs à base de cuivre pour la conversion du CO_2 en produits multicarbonés, identifiant plus précisément des molécules hétérocycliques aromatiques électrophiles pouvant orienter la réaction vers la formation d'espèces multicarbonées telles que l'éthylène, l'éthanol et le n-propanol. En 2020, Damien Voiry a reçu la Médaille de bronze du CNRS et a été nommé à la Young Academy of Europe.



Chemistry Europe Award: Call for nominations

This new Chemistry Europe Award recognizes outstanding contributions to the field of chemistry for sustainability, energy, materials, and the environment.

Nomination deadline : November 1, 2022.

• www.chemistryviews.org/chemistryeuropeaward

Manifestations

2-7 octobre 2022

JEPO 2022

49^e Journées d'études des polymères

Bussang

Le Groupe français d'études et d'application des polymères (GFP) organise chaque année un congrès qui s'adresse aux jeunes chercheurs (doctorants ou jeunes actifs). Cette édition est organisée par la section Est du GFP, sous l'impulsion de l'Institut de chimie moléculaire de Reims.

Une cinquantaine de doctorants ou jeunes chercheurs polyméristes provenant d'horizons divers, établissements publics de recherche ou industries sont attendus, et un prix de 400 € récompensera la meilleure présentation orale.

Huit conférenciers invités (académiques et industrielles) viendront animer ces journées :

- Halima Alem-Marchand (UL) : Étude de systèmes nanoparticulaires anticancer, de leur synthèse à leur étude *ex vivo*.
- Christophe Chassenieux (IMMM/ICS) : Production et suivi du vieillissement de microparticules de plastiques en milieux aqueux.
- Antoine Duval (Soprema) : Biobased polymers as construction materials - Recent developments at Soprema.
- Aurélie Hourlier-Fargette (ICS) : Foam structures: capillarity and beyond.
- Jacques Lalevée (IS2M, UHA) : Photopolymerization: state of the art and perspectives.
- Frédéric Ruch (Cetim Grand-Est) : Plastiques, composites et économie circulaire ?
- Christophe Soares (Ta Instruments) : Analyse thermique des polymères recyclés.
- Etienne Savonnet (L'Oréal recherche) : Le défi de l'écoconception des polymères en cosmétique.

• www.gfp-grand-est.cnrs.fr/JEPO2022

4 octobre 2022

Journée de la DCP 2022

Paris

La division de Chimie physique (DCP) organise une journée scientifique sur le Campus Pierre et Marie Curie. Les lauréats des prix 2021 (Olivier Maury, Marco Faustini, Jean-Nicolas Dumez et Suvasthika Indrajith) seront célébrés à cette occasion. La conférence Jean Perrin 2022 sera donnée par Philippe Dugourd. Autres orateurs invités : Sophie Griveau, Francesca Ingrosso, Martin Weik et Caroline West. Une session posters avec l'attribution d'un prix est aussi prévue.

Inscription gratuite mais obligatoire.

• <https://journeedcp2022.sciencesconf.org>

13-14 octobre 2022

JMJC 2022

10^e Journées méditerranéennes des jeunes chercheurs

Nice

Ces journées, organisées cette année par le RJ-SCF PACA, se tiendront au château de Valrose. Une occasion unique pour les jeunes chercheurs de présenter leurs travaux devant un public expérimenté, afin d'établir un dialogue productif entre les différents acteurs de la chimie, académiques ou privés, de stimuler les avancées intellectuelles et scientifiques, et de créer des liens en direction du privé.

Au programme : trois thématiques – Synthèse organique et catalyse ; Chimie des matériaux et polymères ; Modélisation moléculaire et biochimie – illustrées respectivement par les conférences de Nicolai Cramer (LCSA, EPFL, Lausanne), Marco Sangermano (Photopolymer, Turin) et Sophie Barbe (INRAE, Toulouse).

• www.jmjc2022.com

13-14 octobre 2022

JTMS 2022

6^e Journées « Théories, modélisation & simulation »

Rennes

Ces journées sont organisées par la subdivision Modélisation et simulation de la DCP et le Réseau français de chimie théorique, avec au programme les présentations invitées de Céline Chizallet (IFPEN), Thierry Deutsch (CEA-Grenoble), Mikael Képénékian (ISCR, Université de Rennes 1) et Luca Monticelli (UBCP, CNR, Lyon).

• <https://jtms2022.sciencesconf.org>

2-4 novembre 2022

JCO 2022

Journées de chimie organique

Palaiseau

Les Journées de chimie organique se dérouleront à l'École polytechnique. De nombreuses communications orales ouvertes aux jeunes chercheurs seront sélectionnées dans des domaines variés tels que la catalyse, les nouvelles méthodes en synthèse organique, la synthèse totale de produits naturels, la chimie médicinale, la chimie durable, la chimie bio-organique, la chémobiologie, la chimie supramoléculaire, ainsi que les applications dans le domaine des matériaux et de l'énergie. Deux sessions de présentations de posters seront également programmées.

Conférenciers au programme : Clémence Allain (ENS Paris-Saclay) ; Jean-Guy Boiteau (Nuvisan), prix Yves Chauvin 2022 ; Margaret Brimble (University of Auckland, Nouvelle Zélande), Louis-Charles Campeau (Merck, E.-U.) ; Sukbok Chang (Korea Advanced Institute of Science and Technology, Corée du Sud) ; Mélanie Etheve-Quellejeu (Université de Paris) ; Yohan Gisbert (CEMES), prix Sina-Surdin 2022 ; Nicolas Giuseppone (Université de Strasbourg) ; Shū Kobayashi (University of Tokyo, Japon) ; Juliette Martin (Proteus) ; Eric Meggers (University of Marburg, All.) ; Véronique Michelet (ICN), prix de la DCO 2022 ; Laurence Mulard (Institut Pasteur) ; Timothy Noel (University of Amsterdam, Pays-Bas) ; Monica Perez-Temprano (Institut Català d'Investigació Química, Espagne) ; Thomas Poisson (COBRA), prix Jean-Marie Lehn 2022 ; Sarah Reisman (California Institute of Technology, E.-U.).

• www.jco2022.com

Congrès SCF2023
26 au 28 juin 2023
Cité des Congrès de Nantes
Chimie, Lumière, Couleur
<http://scf2023.fr/> contact@scf2023.fr
Week-end Grand Public
au Muséum de Nantes : 24 et 25 juin 2023
Ouverture des inscriptions et des soumissions : 1^{er} septembre 2023
Fermeture des soumissions : fin février 2023

Le CO₂ supercritique pour la régénération des masques FFP2

L'épidémie de Covid-19 (maladie à coronavirus), déclarée pandémie mondiale en mars 2020 par l'OMS, a mis en exergue la problématique mondiale de pénurie de protections faciales filtrantes, et tout particulièrement la disponibilité des masques respiratoires chirurgicaux et FFP2. Afin de faire face à la pénurie de masques et limiter la pollution liée à l'amoncellement de ces déchets usagés, plusieurs équipes de recherche, à l'échelle nationale, se sont organisées pour trouver des solutions pérennes afin de décontaminer les protections faciales en vue de les réutiliser. Cette question se pose notamment pour la décontamination des FFP2 au service des soignants, les plus exposés au risque de contamination.

Différents procédés ont été mis en œuvre et ont montré leur efficacité en termes de décontamination (autoclavage, oxyde d'éthylène, irradiation, etc.). Cependant, la condition *sine qua non* pour qu'un masque FFP2 soit efficace en tant que protection faciale est qu'il ait des capacités de filtration minimales de 94 % des particules, selon la norme EN149 [1]. Les différents procédés jusqu'ici utilisés pour stériliser les masques requièrent des degrés d'hygrométrie contrôlés et des températures élevées (121 °C pour l'autoclave), entraînant une perte de capacité de filtration et donc de réutilisation des masques FFP2. En effet, les fibres constituant ces masques sont dotées de charges électriques positives et négatives (elles sont placées dans un champ électrique lors de leur fabrication) permettant de retenir une partie des particules traversant le filtre, tout en laissant passer l'air. Un masque FFP2 retient la poussière et les corps étrangers de la même manière que le faisaient les vieux écrans cathodiques chargés en électricité statique. Des températures élevées ainsi qu'un fort taux d'humidité perturbent ces propriétés électrostatiques et altèrent la structure des masques. Afin d'avoir un procédé efficace pour décontaminer, préserver les performances de filtration des FFP2, mais aussi maintenir la structure intacte de la protection faciale (élastiques et pince-nez), des conditions de traitement particulières sont nécessaires, notamment une faible température (< 90 °C) et un faible taux d'humidité. C'est dans ce contexte qu'un traitement basé sur la technologie CO₂ supercritique (CO₂ sc) a été considéré pour apporter une solution à la problématique de régénération des masques.

Un solvant aux propriétés ajustables : le CO₂ supercritique

Un fluide supercritique est, pour le chimiste, un solvant qui est utilisé dans des conditions particulières de température et de pression, à savoir au-delà de la température critique (T_c) et de la pression critique (p_c) du fluide considéré. Ainsi tout solvant peut être utilisé dans des conditions supercritiques : l'eau ($p_c = 221$ bar ; $T_c = 374$ °C), l'éthanol ($p_c = 62,7$ bar ; $T_c = 241$ °C), l'ammoniac ($p_c = 113,3$ bar ; $T_c = 132$ °C), le dioxyde de carbone ($p_c = 73,8$ bar ; $T_c = 31$ °C, etc. [2]). La figure 1 représente une projection du diagramme (p, V, T) du dioxyde de carbone dans l'espace (p, T). Ce diagramme permet de visualiser les états solide, liquide et gaz, mais également le domaine supercritique.

Il est possible de faire évoluer les propriétés thermophysiques du CO₂ des propriétés du CO₂ liquide à celles du CO₂ gaz par de simples variations de la pression et de la température ; le CO₂ sc est par conséquent un solvant à géométrie variable (flèche rouge sur la figure 1). En fonction de la pression et de la température, il est possible de travailler avec un solvant avec une densité proche de celle d'un liquide, une viscosité proche de celle d'un gaz ainsi qu'une tension de surface quasi nulle, propriétés requises pour répondre aux objectifs ci-dessus pour la régénération des masques FFP2.

Le CO₂ supercritique est principalement utilisé aujourd'hui dans le domaine de l'extraction, celle de la caféine du café étant la plus connue [3]. Il est également utilisé dans des procédés de purification, comme par exemple l'élimination d'impuretés de matrices polymères,

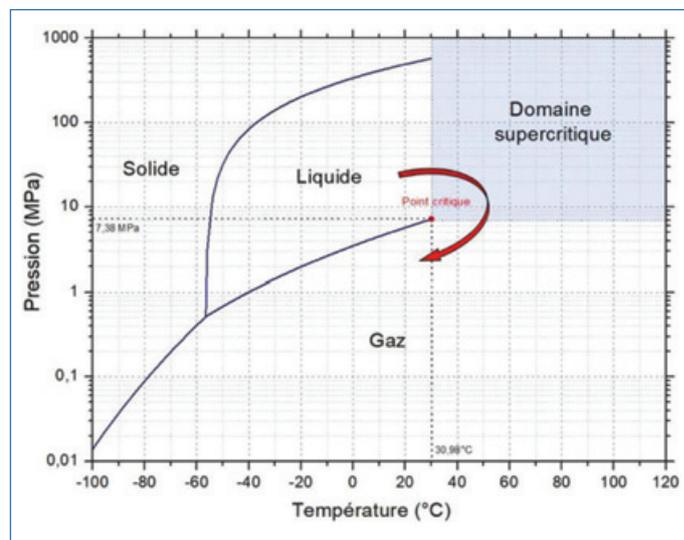


Figure 1 - Diagramme de phase du CO₂.

ou encore des procédés de fractionnement. Considéré comme un solvant pour un développement durable, le CO₂ sc permet de mettre en œuvre des réactions chimiques comme des réactions d'hydrogénation ou de polymérisation. Une voie de développement de la technologie CO₂ supercritique se situe dans le domaine du recyclage [4] et de la régénération des matériaux (objet de cet article).

Le procédé de régénération des masques FFP2

Dans un premier temps, un (ou plusieurs) masque(s) FFP2 est (sont) déposé(s) à l'intérieur de l'autoclave (volume de 300 mL à l'échelle du laboratoire) avec une quantité très faible de cosolvant (500 µL d'une solution à 50:50 en volume d'éthanol absolu et d'eau oxygénée). Le préchauffeur et l'autoclave sont chauffés respectivement à 80 et 70 °C (figure 2). Une fois ces températures atteintes, l'autoclave est pressurisé à 75 bar avec du CO₂ à l'aide d'une pompe haute pression. Le temps de traitement des masques, nettoyage et stérilisation, est d'une heure. À l'issue du traitement, le CO₂ est évacué de l'autoclave par une dépressurisation rapide (70 bar/min) à une température supérieure à la température critique pour éviter de traverser la courbe d'équilibre liquide-vapeur. Ce chemin de dépressurisation permet d'éviter l'apparition de forces capillaires et ainsi l'endommagement de la structure fibreuse. Dans les procédés à l'échelle industrielle, le CO₂ est généralement recyclé. À l'ouverture de l'autoclave, des masques FFP2 secs, non contaminés et propres sont récupérés.

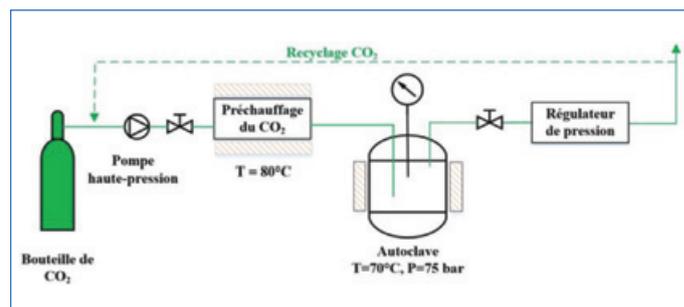


Figure 2 - Schéma du procédé de régénération des masques FFP2 basé sur la technologie CO₂ supercritique, développé à l'ICMCB.

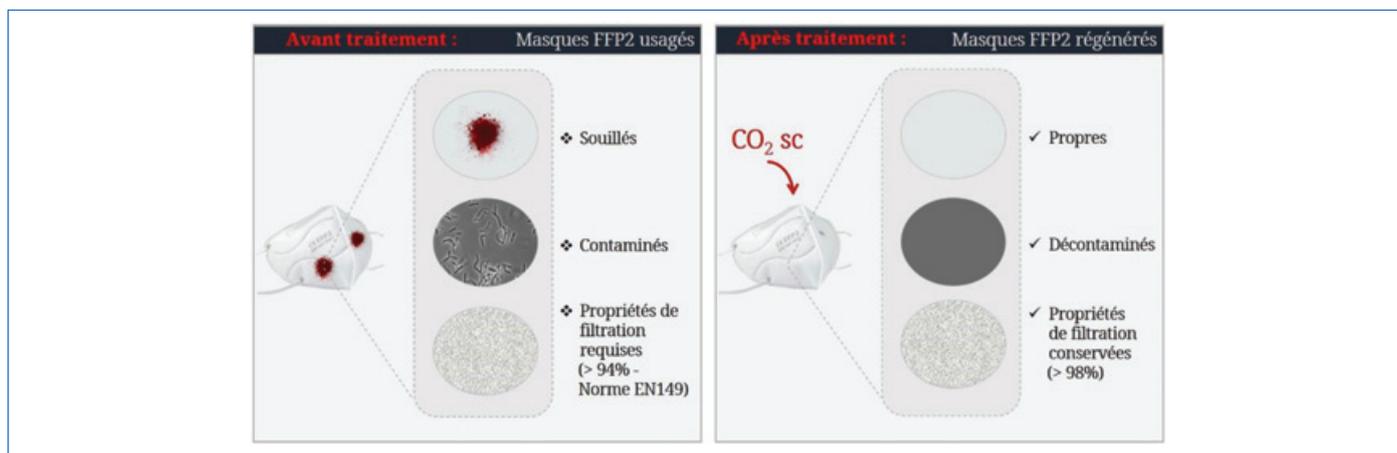


Figure 3 - Régénération 3 en 1 des masques FFP2 grâce au procédé basé sur la technologie CO₂ supercritique.

Propriétés des masques régénérés

Le procédé développé à l'ICMCB, basé sur l'utilisation de la technologie CO₂ supercritique, a permis de développer un traitement efficace pour régénérer des masques FFP2 [5-6]. Différentes phases ont été évaluées en laboratoire afin de valider l'efficacité du traitement (figure 3). Trois aspects ont été ainsi investigués. Premièrement, il s'agissait de voir si le procédé permettait de nettoyer le masque. En effet, la présence de souillures sur le masque peut favoriser la résistance des agents biologiques, même après un cycle de décontamination. Pour cela, un dépôt de salissures issu d'une solution à base d'érythrocytes de mouton et de sérum albumine bovine (SAB) a permis de mimer une souillure excessive (i.e. situation extrême de salissure). Deuxièmement, il fallait s'assurer que le procédé permettait la décontamination des masques. Pour vérifier cet aspect, l'étude a utilisé un indicateur biologique très résistant aux traitements extrêmes, des spores de *Geobacillus stearothermophilus*; ceci dans le but de s'assurer que le traitement avait un effet biocide face aux agents biologiques les plus réfractaires aux traitements de décontamination. Le dernier point consistait à mesurer les performances filtrantes des masques FFP2 après le traitement au CO₂ sc. La capacité de filtration reposait sur la norme EN149 [1] qui requiert une filtration effective de petits aérosols > 94 % pour les masques FFP2 (aérosols de NaCl, Ø 0,5 µm).

À l'issue du traitement, les masques initialement souillés et contaminés sont propres, décontaminés et ont conservé les performances en filtration requises (figure 3, à droite). En effet, concernant la propreté, le nettoyage est visuellement efficace avec la totalité des traces de sang et plus de 90 % des traces protéiques éliminées. La décontamination des masques après un traitement au CO₂ supercritique est performante, selon la norme AFNOR, avec une stérilisation évaluée par une réduction drastique de la population de spores déposés (6,0-log). Enfin, ce traitement permet de préserver les propriétés filtrantes des masques FFP2 (> 98 %), et ce même après deux cycles de traitement.

En conclusion, ce traitement en une seule étape (3 en 1) permet de combiner à la fois le nettoyage, la stérilisation et la conservation des performances de filtration des masques FFP2.

Perspectives de développement de la technologie

Créée en 2019, la société IDELAM, qui développe des procédés innovants de recyclage et de traitement des déchets complexes,

propose des outils performants et adaptés aux besoins de recyclage ou de traitement des déchets pour les industriels.

Dans ce contexte, IDELAM, en partenariat avec l'Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB), développe et exploite une technologie (brevetée à l'international) de délamination des déchets complexes au CO₂ supercritique. Actuellement hébergée au sein même du laboratoire ICMCB, cette situation favorise un renforcement des liens publics/privés entre IDELAM et l'ICMCB. C'est ainsi que le projet de développement du procédé de décontamination/recyclage des EPI (équipements de protection individuels) médicaux a vu le jour, en partenariat avec Aquitaine Science Transfert (AST). Ce projet a pour but de traiter au CO₂ supercritique des EPI usagés (dont les masques FFP2) sans les détériorer, afin de les rendre réutilisables et/ou recyclables.

IDELAM, l'ICMCB et AST vont donc collaborer, au cours de l'année à venir, sur le changement progressif d'échelle du procédé (multiplication par 100 du volume traité), sur l'étude de la faisabilité industrielle, et sur le développement de partenariats avec des acteurs du domaine médical et du traitement des déchets pour initier la mise en place d'une filière de réutilisation et/ou recyclage des EPI médicaux. Ces travaux sont initiés sur la base d'une première évaluation des coûts de traitement qui montre la faisabilité économique du procédé. Cette évaluation sera consolidée par les travaux en cours. En parallèle, l'équipe travaille avec des médecins pour avancer sur la mise en place de la réutilisation des masques régénérés.

[1] European Committee for Standardization, EN 149:2001+A1:2009, Respiratory protective devices - Filtering half masks to protect against particles - Requirements, testing, marking, 2001.

[2] C. Aymonier, G. Philippot, A. Erriguible, S. Marre, Playing with solvents in supercritical conditions and the associated technologies for advanced materials by design, *J. Supercrit. Fluids*, 2018, 134, p. 184-196.

[3] M. Perrut, Applications industrielles des fluides supercritiques et équipements de mise en œuvre, *Techniques de l'ingénieur*, Réf. J4950 v1, 2010.

[4] C. Aymonier, G. Philippot, A. Erriguible, S. Marre, Material processing and recycling with near- and supercritical CO₂-based solvents, In *Supercritical and Other High-pressure Solvent Systems For Extraction, Reaction and Material Processing*, A.J. Hunt, T.M. Attard (eds), RSC, 2018, p. 304.

[5] A. Cario, G. Aubert, J.P. Alcaraz, J.P. Borra, N. Jidenko, M. Barrault, C. Aymonier, Supercritical carbon dioxide-based cleaning and sterilization treatments for the reuse of filtering facepiece respirators FFP2 in the context of Covid-19 pandemic, *J. Supercrit. Fluids*, 2022, 180, 105428.

[6] C. Aymonier, A. Cario, G. Aubert, Nettoyage masque CO₂ supercritique, WO2022/018059A1.

Cette fiche a été préparée par **Cyril AYMONIER**^{*1}, directeur de recherche CNRS, directeur de l'ICMB, **Anais CARIO**¹, chargée de recherche CNRS, **Guillaume AUBERT**¹, ingénieur d'études CNRS, et **Thomas VOISIN**², chargé de projet R&D.

¹Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, Pessac ; ²IDELAM, Pessac.

* cyril.aymonier@icmcb.cnrs.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.

Abonnez-vous pour un an (numéros spéciaux inclus)

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

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

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

Complétez votre collection

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

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

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

Dernières parutions :

- 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 €
- La sonochimie, ou comment les ultrasons font vibrer la chimie ! (sept. 2016) : 20 €



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

Dernières parutions :

- 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

