

l'actualité chimique

Mensuel - Octobre 2010 - N° 345

Dossier :
Le cycle du combustible nucléaire

Et aussi :
À la rencontre de Gérard Férey
L'industrie chimique européenne après la crise



Société Chimique de France



Programme doctoral de chimie et génie chimique, EPFL

Le Programme Doctoral de Chimie et de Génie Chimique forme, par la recherche académique, des ingénieurs-chimistes et des chercheurs en sciences moléculaires. Il offre un large éventail d'enseignements postgradés pouvant être suivis sur place ou à l'étranger. Tous les aspects modernes de cette science peuvent être approfondis.

Notre Ecole est reconnue au niveau mondial pour ses travaux de recherche. Elle offre aux chimistes et biochimistes la possibilité de devenir experts dans l'étude et la fabrication de substances sophistiquées et à haute valeur ajoutée. Elle utilise les méthodes modernes de la chimie, du génie chimique et des biotechnologies. Les chimistes, les physiciens et les mathématiciens trouverons des projets de recherche en chimie théorique, computationnelle et en physico-chimie.

Notre Programme bénéficie de collaborations privilégiées avec les Universités de Genève et de Lausanne et d'un partenariat particulier avec l'Ecole Polytechnique de Palaiseau près de Paris, avec les Universités de Paris 6, Paris 11, Bordeaux et de Louvain-la-Neuve en Belgique.

Contact :

Page web:

<http://jahia-prod.epfl.ch>

Courriel:

annelene.odegaard@epfl.ch



Domaines de recherche

Biotechnologies, chimie biophysique, biologie moléculaire, chimie bioorganique et bioinorganique, chimie préparative inorganique et organique, produits naturels et synthèse orientée, glycochimie et glycobiologie, chimie physique, chimie théorique, modélisation moléculaire, électrochimie, spectroscopie, chimie analytique, photonique et sciences des surfaces.

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « L'Actualité

Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin

Secrétariat : Martine Maman

Webmestre : Jérémie Meyer de Ville

<http://www.etage-13.com>

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Michel Boyer et Katia Fajerweg, TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Chimie des aliments et du goût : Hervé This, À propos de : Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel, Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-Richard, J. Buendia, N. Capron-Joubert, C. Cartier dit Moulin, C. Cordella, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, F. Lafuma, J.-F. Lambert, V. Lucas, M.-T. Ménager, N. Moreau, A. Ouali, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, M. Quarton, F. Rocquet, E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdager, P. Vermeulin, D. von Euv

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION : Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63

redaction@lactualitechimique.org

<http://www.lactualitechimique.org>

Directeur de la publication : Olivier Homolle,

président de la Société Chimique de France

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquette articles : e-Press, Casablanca

Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca

(Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design

<http://www.magdesign.info>

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges

Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr, <http://www.edif.fr>

Index des annonceurs : p. 1

© SCF 2010 - Tous droits réservés

Dépôt légal : octobre 2010

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2010 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

Particuliers : 55 € - Institutions : 155 € - Lycées : 70 €

Membres de la SCF (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

adhesion@societechimiquedefrance.fr

Prix de vente au numéro : 20 € (port inclus)



Le dossier

I à XII

Le cycle du combustible nucléaire :

de la mine d'uranium jusqu'au recyclage et aux déchets, par **P. Rigny**

Éditorial

2

À propos de la Médaille d'or du CNRS décernée au chimiste Gérard Férey, par **P. Rigny**

2

Chroniques

3

Communication de la chimie

Éléments de philosophie de la chimie, par **R.-E. Eastes**

3

Polémiques

Le CIR en question ?, par **J.-C. Bernier**

4

À propos de

6

Rencontre avec Gérard Férey, Médaille d'or 2010 du CNRS, par **S. Bléneau-Serdel** et **P. Rigny**

6

Les débuts du « Pôle chimie Balard » rassemblant les laboratoires de Montpellier : vers l'excellence internationale ?

Entretien avec le président Michel Avérous, par **P. Rigny**

9

Recherche et développement

13

L'analyse en composantes principales : une des techniques fondatrices de la chimométrie, par **C. Cordella**

13

Prix de la division Chimie physique

Étude structurale d'ions moléculaires d'intérêt biologique en phase gazeuse : couplage de la spectrométrie de masse et de la spectroscopie laser infrarouge, par **J.C. Pouilly** et **G. Grégoire** (*prix Jeune chercheur 2008*)

19

Réalisation de dispositifs plasmoniques actifs, par **Y. Leroux** (*prix de thèse 2008*), **C. Fave**, **G. Trippé** et **J.-C. Lacroix**

25

Industrie

30

Industrie chimique européenne : la reprise après la crise ?, par **G. Schorsch**

30

Enseignement et formation

33

Les travaux pratiques

Synthèse totale de l'aplysamine 6 et de ses dérivés : une approche de la démarche d'investigation, par **W. Erb** et **E. Payet**

33

Histoire de la chimie

38

Charles Combes (1854-1907) et les débuts de l'industrie de l'aluminium électrolytique en France, par **C. Kounelis**

38

En bref

44

Livres et médias

47

Agenda

50

Actualités de la SCF

51

2011 : Année internationale de la chimie

52



Couverture :

Minerai d'uranium : kasolite et uranotile alfa. © AREVA.

Index des annonceurs

Alfa Aesar

p. 5

RNChimie

p. 29

EDIF

p. 12

SAFT

p. 45

EDP Sciences

p. 49

Université de Lille

p. 43

EPFL

2^e de couv.



Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00 - edition@edif.fr - <http://www.edif.fr>



À propos de la Médaille d'or du CNRS décernée au chimiste Gérard Férey

La communauté des chimistes est évidemment fière de voir l'un des siens honoré par la plus prestigieuse distinction scientifique française, la Médaille d'or du CNRS*. Les magnifiques objets chimiques – les maintenant fameux « Matériaux de l'Institut Lavoisier (MIL)** » – illustrent si parfaitement la chimie (« *la chimie crée son objet* » pour citer Marcellin Berthelot) qu'une sorte de reconnaissance implicite de tous les chimistes se tourne vers Gérard Férey qui a été capable non seulement de les concevoir et de les fabriquer mais aussi, c'est essentiel, de les faire connaître et comprendre.

Ce qui nous intéresse ici, c'est l'unanimité du respect – tous horizons confondus – qui accompagne la décision des jurys de ces grandes distinctions et d'ailleurs, avec des différences de niveaux, de l'ensemble des prix scientifiques. Le monde scientifique n'est pas vraiment exempt de rivalités et de comportements contestables (relire Bourdieu pour en prendre la mesure), mais les décisions des jurys sont (presque) toujours bien accueillies. Paradoxe ? Pas vraiment. Il faut voir dans cette situation la force des pratiques du milieu de la recherche : nécessité de publier ses travaux pour les faire connaître et les soumettre à la critique, importance du « jugement par les pairs » qui se reflète dans la constitution des jurys.

Cet accueil consensuel est en contraste frappant avec celui qui est réservé aux classements des institutions universitaires. Ici, pour les personnalités scientifiques, le consensus ; là, pour les établissements, une contestation souvent vive. Quand on y regarde de plus près, en effet, ces derniers manquent de pertinence. Le plus médiatisé d'entre eux, le classement de Shangai, est très réducteur, reposant sur quelques « grandeurs objectives » – le nombre de prix Nobel, les publications dans les revues *Nature* ou *Science*, le « Science Citation Index ». Outre qu'ils sont basés sur les caractéristiques de la culture américaine, ces critères qui utilisent des nombres en valeurs absolues et non pas rapportés aux effectifs, avantagent automatiquement les établissements de grande taille. Prise de position pour le moins contestable s'il s'agit d'évaluer la qualité. Autre faiblesse, le classement, dans sa version la plus

souvent reprise, globalise l'ensemble des disciplines (sciences dures, sciences de la vie, sciences humaines) ; qui ne perçoit la fragilité d'un jugement par « une note » qui amalgame de tels ensembles hétérogènes ? Le classement du « Times Higher Education Supplement » (THES) est plus subtil par bien des côtés. Il introduit les avis d'experts – évaluation de la recherche par les pairs, de la formation par des recruteurs d'entreprises internationales. L'évolution de la définition de ses critères d'une année sur l'autre (depuis 2008, par exemple, les experts ne peuvent plus citer leur propre institution) reflète cependant les imperfections inévitables d'un tel système de notation, avouant par là ses limites.

L'importance des classements des établissements – en dépit de leurs graves insuffisances – dépasse le monde de la recherche et de l'enseignement supérieur. Ils constituent de véritables messages qui sont reçus d'abord par les médias puis influencent les décideurs (administrations tutelles, partenaires industriels) et par là, influent sur l'évolution de tout le système. Il est d'autant plus nécessaire qu'ils soient interprétés avec le recul que seul permet une profonde connaissance de la vie de la recherche et de l'enseignement supérieur. Des scientifiques doivent agir en médiateurs pour éviter les conclusions caricaturales. Parmi ces scientifiques, les lauréats des prix prestigieux sont évidemment sollicités *de facto*. Voici donc ces chercheurs qui se sont passionnés pour le laboratoire et y ont réussi des percées scientifiques qui soudain, devenus lauréats, se trouvent projetés dans un rôle nouveau, celui du sage qui sait faire comprendre aux non-scientifiques (la société, les décideurs) les besoins profonds de la recherche. Malgré le défi que cette transposition appelle, nul doute que le chimiste honoré aujourd'hui saura faire face avec l'efficacité dont a su faire preuve son prédécesseur, comme lauréat de la Médaille d'or, Pierre Potier.

Paul Rigny
Rédacteur en chef

*Voir l'interview en page 6.

**Férey G., Les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous, *L'Act. Chim.*, 2007, 304, p. 1 (téléchargeable librement sur www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=1674).

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?
www.lactualitechimique.org
 Alors vite, à votre souris !

Communication de la chimie

Éléments de philosophie de la chimie

Le 11 septembre dernier, à l'École nationale supérieure des techniques avancées (Paris), un laboratoire de l'École Polytechnique, le CREA (Centre de recherche en épistémologie appliquée⁽¹⁾) organisait une journée d'étude intitulée « Épistémologie de la chimie : synthèse et perspectives »⁽²⁾. Cette rencontre internationale réunissait des chimistes philosophes et des philosophes chimistes, dont le point commun semblait être une passion partagée pour l'analyse des sous-basements, des pratiques et des implications philosophiques de la chimie comme science et, depuis quelque temps, comme technoscience. L'objectif affiché de ce workshop : « identifier les bases possibles pour fonder une épistémologie de la chimie. » Nous y étions présents, pour notre part, convaincus qu'il ne peut y avoir de bonne *communication* de la chimie sans bonne *compréhension* de la chimie : « de l'intérieur » bien sûr à travers ses pratiques et les connaissances qu'elle produit, mais également « de l'extérieur » par l'analyse de ses aspects non seulement épistémologiques et philosophiques, mais également historiques, sociologiques et didactiques.

L'intérêt des philosophes pour la chimie, et des chimistes pour la philosophie, n'est pas nouveau. Les pratiques de transformation de la matière captivèrent même davantage l'attention des philosophes au XVIII^e siècle qu'au XX^e, Diderot allant jusqu'à la considérer comme le modèle d'une philosophie expérimentale⁽³⁾. Le chimiste Émile Meyerson (1859-1933), redécouvert récemment en France⁽⁴⁾, incarne à l'inverse « [ces] savants [...] qui viennent à la philosophie, désireux de scruter les principes ou de critiquer les valeurs de leurs propres recherches » (Andal, 1959)⁽⁵⁾.

Pourtant la philosophie de la chimie, en tant que discipline académique, est récente ; en atteste la parution d'un ouvrage de synthèse paru en 2005 sous le titre *Philosophy of Chemistry: Synthesis of a new Discipline*⁽⁶⁾, alors que l'International Society for the Philosophy of Chemistry⁽⁷⁾ n'a qu'une vingtaine d'années d'existence. Et si la francophonie compte quelques philosophes de la chimie, tels Bernadette Bensaude-Vincent ou Isabelle Stengers, les deux seules revues à comité de lecture de ce domaine sont

américaine et allemande :

- *Foundations of Chemistry*, un journal d'histoire et de philosophie de la chimie traitant également de questions d'éducation, publié par Springer et dirigé par Eric Scerri.

- *Hyle: International Journal for Philosophy of Chemistry*, journal associé à l'Université de Karlsruhe et dirigé par Joaquin Schummer.

Nous anticipons les interrogations de certains lecteurs chimistes : « À quoi une *philosophie de la chimie* peut-elle bien servir ? En quoi peut-elle être utile à la pratique de laboratoire ? Ces philosophes connaissent-ils bien ce dont ils parlent ? » Mais surtout : « Quels sont leurs véritables objets d'étude ? » Nous tentons ici quelques éclairages...
 • *La nature de la chimie*. C'est l'une des questions les plus intéressantes pour le chimiste : qu'est-ce que la chimie ? Les tentatives pour la définir sont nombreuses et rarement satisfaisantes ; pour certains, c'est l'étude des substances, pour d'autres, celle des réactions. L'étude de la structure, des propriétés et des transformations de la matière pour les uns, l'étude des réarrangements atomiques pour les autres ; si la première définition semble englober une partie de la biologie et de la physique, la seconde est circulaire puisqu'elle s'appuie sur ses propres concepts pour se définir. Or les philosophes possèdent des outils qui permettent de préciser ce que les chimistes font vraiment lorsqu'ils s'adonnent à la chimie.

• *Chimie et nature*. Comment la chimie fait-elle bouger la frontière entre le naturel et l'artificiel ? Entre le vivant et le non-vivant ? Comment modifie-t-elle par suite notre perception de la nature ? Nos valeurs morales ? Quelles sont les différences entre une molécule synthétisée dans un réacteur d'usine et celle, de même formule, présente dans les constituants d'un arbre ? Que désigne l'adjectif « chimique » ? Y a-t-il diverses manières de l'être ? Une substance peut-elle être chimique et naturelle à la fois ? Plusieurs de nos chroniques ont déjà porté sur ces questions⁽⁸⁾.

• *La chimie est-elle réductible à la physique quantique* ? Une littérature fournie explore ce sujet en analysant les pratiques et la manière dont les chimistes construisent leurs théories, en lien avec les connaissances issues de la physique. Une question qui,

comme celle de savoir si la biologie est réductible à la chimie, se résout partiellement en considérant que la chimie est mieux caractérisée par ses pratiques et ses objectifs que par ses fondements épistémologiques.

• *Le rapport des concepts de la chimie à la réalité extérieure*. La chimie manipule des concepts abstraits pour décrire des entités invisibles, voire inaccessibles : elle pose donc aux philosophes la lancinante question de leur réalité (en dépit de leur opérationnalité). Qu'est-ce qu'un état de transition ? Une structure de résonance ? L'aromaticité ? La molécule représente la plus petite entité représentative d'une substance, mais n'importe quel chimiste sait bien que les propriétés de ladite substance disparaissent dès que l'échantillon est réduit à moins d'une centaine de molécules... L'énergie même nécessaire pour rompre un dimère de molécules d'eau n'est pas très éloignée de celle qui permet de casser la liaison O-H. Des notions philosophiques, telle l'idée d'*affordance*, permettent de résoudre certaines de ces difficultés conceptuelles.

• *Quel est le statut ontologique des éléments chimiques* ? Dans quelle mesure peut-on dire qu'il y a du sodium dans le chlorure de sodium ? Comment faut-il définir la notion d'élément chimique pour pouvoir dire qu'il existe du sodium dans le chlorure de sodium ? Quels liens y a-t-il entre la représentation de la classification périodique et ses significations (voir *figure*)⁽⁷⁾ ?

Telles sont quelques-unes des questions dont débattent les philosophes chimistes et les chimistes philosophes lorsqu'ils se rencontrent ; des questions qui ne se réduisent pas aux interrogations métaphysiques sur l'origine de la dissymétrie des acides aminés dans le vivant, ou aux questions d'éthique suscitées par la production de substances qui changent définitivement notre rapport au monde. Un article d'Eric Scerri, dont nous conseillons par ailleurs la lecture, donnait en 2000 une vision simple et claire des enjeux de cette discipline sous le titre *Philosophy of Chemistry – A New Interdisciplinary Field* ?⁽⁹⁾

Dans notre prochaine chronique, nous nous intéresserons plus particulièrement à la définition de la notion d'élément chimique, dont la compréhension pose des problèmes



Représentation de la classification périodique des éléments extraite du site de la Société internationale de philosophie de la chimie.

particulièrement complexes en termes de communication.

Richard-Emmanuel Eastes,

le 20 septembre 2010

- (1) www.crea.polytechnique.fr
- (2) www.crea.polytechnique.fr/LeCREA/ateliers.htm
- (3) Pépin F., Diderot : la chimie comme modèle d'une philosophie expérimentale, *La Découverte*, 2010.
- (4) Telkes-Klein E., Émile Meyerson, de la chimie à la philosophie des sciences, *Bulletin du Centre de recherche français de Jérusalem*,

- 18, mis en ligne le 07/01/2008, consulté le 20/09/2010. <http://bcfrj.revues.org/index112.html>
- (5) Andal A., Gaston Milhaud (1858-1918), *Revue d'histoire des sciences*, 1959, XII, p. 96.
- (6) Baird D., Scerri E., McIntyre L., *Philosophy of Chemistry: Synthesis of a new Discipline*, Boston Studies in the Philosophy of Science, Springer, 2005.
- (7) <http://ispc.sas.upenn.edu>
- (8) Retrouvez l'intégralité de ces chroniques sur le blog Parlez-vous chimie ? (www.parlezvouschimie.org).
- (9) Journal of Chemical Education (<http://tinyurl.com/34xa89s>).



Photo : S. Querbes

Richard-Emmanuel Eastes est agrégé de chimie, responsable du programme Communication-Éducation-Valorisation-Éthique du Département d'Études cognitives à l'École normale supérieure, Président de l'association Les Atomes Crochus et membre du Bureau de la Commission Chimie et Société.

Polémiques

Le CIR en question ?

Deux rapports successifs, en mars 2010 du Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, puis les conclusions de la Mission d'évaluation et de contrôle (MEC) déposées à l'Assemblée nationale en juillet ont attiré l'attention et les critiques sur un dispositif profondément réformé en 2008 : le « crédit impôt recherche » (CIR).

Pour inciter les entreprises à développer leurs activités en R & D, tout un arsenal existe en France ; les nouvelles dispositions du CIR et le statut de jeune entreprise innovante (JEI) ont été les mesures phares de la réforme de 2008. Sans entrer dans les détails, la réforme du CIR :

- simplifiait et élargissait l'assiette des déductions fiscales en prenant la totalité des dépenses de R & D et non plus leur simple accroissement ;
- renforçait le taux de crédit en passant de 10 à 30 % jusqu'à un plafond de 100 millions d'euros (5 % au-delà) ;
- avec une mesure supplémentaire à laquelle nous étions sensibles : la prise en compte du double du salaire durant 24 mois pour l'embauche d'un jeune docteur dans l'assiette de déduction.

Après cette réforme, la France est devenue le pays de l'OCDE qui apporte le plus fort soutien aux dépenses de R & D des entreprises. À lui seul, le CIR représente une dépense fiscale de 4,1 milliards d'euros en 2008 et de 5,8 milliards en 2009 avec le remboursement anticipé du plan de relance (bien mieux que la TVA des restaurateurs !). On comprend qu'à l'ouverture de la chasse aux niches fiscales, des

observateurs avisés et la représentation nationale aient souhaité en sonder l'efficacité.

Un des indicateurs de l'effort de recherche est la dépense intérieure de recherche et de développement (DIRD) et son pourcentage rapporté au PIB (produit intérieur brut). De 1992 à 2007, il a décliné de 2,33 à 2,06 % et avec 40,2 milliards d'euros en 2008, il amorçait une timide remontée à 2,07 %. Cette faiblesse française, comparée aux États-Unis, au Japon et à l'Allemagne, est due à l'anémie des dépenses privées. Car si la part des dépenses de R & D des administrations (publiques) est dans la bonne moyenne des pays de l'OCDE (0,76 % du PIB), la part des entreprises reste scotchée à 1,30 % (contre 1,93 % aux États-Unis et 1,77 en Allemagne). La réforme du CIR avait clairement pour but de doper ces dépenses pour les porter au total, suivant les résolutions du Conseil européen de Barcelone en 2002, à 3 % du PIB en 2010 ; nous en sommes bien loin.

Pourtant, le CIR a permis au financement public de la R & D des entreprises d'atteindre puis de dépasser le niveau de 1995 avec 0,35 % du PIB, fraction plus importante qu'au Canada ou aux États-Unis (0,22 %), pays qui ont la réputation de soutenir fortement la R & D privée.

On pourrait alors se demander pourquoi les résultats ne sont pas à la hauteur de ces aides ?

Les rapports concluent que la faible augmentation de 2008-2009 dans un

contexte de crise conjoncturelle est probablement due au CIR qui a eu un effet d'amortisseur de la crise. On sait, hélas, qu'en période de vaches maigres, la recherche constitue souvent la variable d'ajustement, et on a déjà connu des coupes sombres dans les centres de recherche (avec leurs conséquences quelques années plus tard). Le simple maintien des volumes de dépenses entre 2007 et 2008 constitue déjà un résultat positif. Il faut aussi se rappeler que les piètres chiffres globaux de la R & D privée sont à mettre en balance avec la « désindustrialisation » de la France où les secteurs les plus intensifs en R & D (chimie, machines d'équipements, machines électriques, technologies de l'information et des communications (TIC), transports) voient leur poids décliner face à un positionnement sectoriel des services et autres domaines peu utilisateurs de R & D.

Les rapports soulignent par ailleurs un renforcement de l'attractivité de l'Hexagone et des résultats à confirmer sur l'emploi. En effet, l'AFII (Agence Française pour les Investissements Internationaux) relève en 2008 comme en 2009 près de 640 décisions d'investissement et montre que la France est le pays européen qui a le mieux résisté puisque nous sommes maintenant le premier pays pour les investissements étrangers en Europe ; 41 projets d'implantation de centres de R & D sont aussi annoncés, avec à la clé 2 100 emplois créés. On sait bien sûr que les raisons de ces implantations

sont diverses : la qualité des universités et centres de recherche publique, la qualité des infrastructures, l'éducation, les marchés potentiels, les sous-traitants... Mais l'argument d'allègement fiscal et celui du meilleur dispositif de soutien à la recherche sont aussi mis en avant comme facteurs de différenciation dans la compétition mondiale.

Sur un volet qui nous tient à cœur, celui de l'embauche des jeunes docteurs, la prise en compte à 200 % du salaire d'un nouveau chercheur a fait passer l'assiette déclarée de 30 à 77 millions d'euros, ce qui semble montrer un recrutement amélioré. La direction scientifique de Rhodia confirme que malgré la crise de liquidité en 2009, le CIR a permis de ne pas supprimer de postes et de maintenir l'embauche en recherche de jeunes docteurs, alors qu'elle était gelée dans d'autres secteurs.

Tout serait-il beau au « pays de Candy » ? Que nenni... Les critiques les plus graves tiennent à l'effet d'aubaine et aux astuces fiscales que semblent avoir pratiqués une vingtaine de grands groupes. Pour échapper au plafond des 100 millions d'euros, ils ont

imputé à leurs PME filiales (existantes, créées ou rachetées) les dépenses de R & D permettant de toucher le CIR au taux de 30 %. L'augmentation anormale de PME filiales rattachées entre 2007 et 2009 est apparue suspecte, d'autant que le crédit d'impôt retourne au holding, sans assurance d'atterrir *in fine* aux équipes de R & D des « filiales ». Les secondes critiques visent le secteur des services (banques, cabinets conseils, assurances, informatique...) qui, malgré une intensité de recherche plutôt faible, reçoit de 30 à 40 % du CIR. La ministre répond que les statistiques sont faussées car le nouveau classement INSEE assimile des holdings d'industries manufacturières à ce secteur. Il n'en est pas moins vrai qu'une meilleure définition et un contrôle amélioré des objets et travaux de R & D, qui dans la réforme de 2008 paraissent encore trop vagues, seraient nécessaires, en se référant par exemple aux définitions et méthodologies de l'OCDE dites du *Manuel de Frascati*.

Les bonnes intentions du gouvernement pour relancer la R & D privée, et par là l'emploi des docteurs et ingé-

nieurs en recherche, n'ont pas encore donné de résultats spectaculaires, mais ce n'est pas en un ou deux ans que l'on inverse une tendance. La réforme a buté sur deux faits : la crise économique 2008-2009, et la chasse aux bonnes failles de fiscalité qui est un sport national. Quelques propositions sont faites par la MEC, qui permettraient de pallier certains défauts et d'économiser de 800 à 1 400 millions d'euros sans toucher à son esprit, par quelques aménagements de la loi. Souhaitons pouvoir, avec quelque recul d'ici trois à cinq ans, lire ses effets positifs, à moins que d'ici là, le rabot des niches fiscales lui ait coupé les ailes !

Jean-Claude Bernier,
le 1^{er} septembre 2010



Jean-Claude Bernier
est vice-président
de la SCF.



Look to Alfa Aesar for Unique and Novel Products

Innovation and new product development remain at the heart of what we do at Alfa Aesar. In recent months we have introduced over 1200 new items into our product range, many of which are unique and only available from Alfa Aesar. Featured in this latest batch of new products are:

- Arylhomopiperazines
- Analytical Standards
- Boronic Acids
- Chiral Diamines
- Fluoroaromatics
- Nanomaterials
- Pure Metals
- Rare Earth Sputtering Targets
- Silanes and Silanols

To request a free copy of the Research Chemicals Catalogue Addendum, contact Alfa Aesar at 0800 03 51 47 or email FrVentures@alfa.com. A full listing of products can be accessed at www.alfa.com/fr/html/new2.html.

www.alfa.com

Alfa Aesar
A Johnson Matthey Company

Rencontre avec Gérard Férey, Médaille d'or 2010 du CNRS

Le 9 septembre dernier, le CNRS a annoncé à la presse qu'il décernait la Médaille d'or 2010^(a), la distinction scientifique française la plus prestigieuse, à l'un des leaders, sinon le leader mondial des solides poreux hydrides, les MOFs (« Metal Organic Frameworks ») : Gérard Férey, professeur émérite de l'Université de Versailles-Saint-Quentin, membre de l'Académie des sciences et vice-président de la Société Chimique de France notamment. C'est toute la communauté des chimistes qui est à l'honneur à travers cette distinction.

L'Actualité Chimique : C'est un plaisir pour nous de recevoir un si proche ami, si brillamment honoré, lauréat cette année du Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie et Médaille d'or du CNRS, la plus haute distinction scientifique française. Une question toute personnelle d'abord : qu'est-ce que ça fait, au fond de soi, l'accumulation de telles distinctions ? Est-ce que, tout d'un coup, ça change le regard sur le monde, l'attitude dans la vie ?

Gérard Férey : Avant tout, c'est un immense honneur. Je regarde la liste des prédécesseurs^(b) : Jean-Marie Lehn, Pierre-Gilles de Gennes, Claude Cohen-Tanoudji, Albert Fert, Claude Lévi-Strauss, nos amis disparus Jean Rouxel, Pierre Potier et, récemment, Marc Julia pour n'en citer qu'un petit nombre – avec une émotion particulière pour Jean Rouxel et Pierre Potier, les deux derniers chimistes à avoir reçu la Médaille d'or, il y a quelques douze ans.

Tu rejoins ainsi aux yeux de tous une communauté très fermée : l'élite scientifique française, l'élite de la chimie française. Est-ce que cette situation va marquer pour toi le démarrage d'une nouvelle action ?

Non, pas le démarrage ! Depuis deux ans, j'ai pris l'initiative de réunir au sein du « Comité Ambition Chimie » l'ensemble des acteurs de la chimie en France. C'était une grande première et le début d'un travail en profondeur pour redresser l'image et l'influence de la chimie. Mais l'attribution de la Médaille d'or donne bien évidemment des obligations nouvelles. Elles ont d'ailleurs très rapidement commencé à se manifester : premièrement, que je le veuille ou non, on me sollicite comme « ambassadeur de la chimie ». C'est bien sûr une mission que j'assume avec conviction : là où je serai sollicité, je répondrai « présent » sans hésitation. Ensuite, devenue plus officielle, mon action pourra faire passer des messages sur la politique de l'enseignement et de la recherche – action importante en cette période de recomposition du paysage universitaire français.

L'occasion s'en présentera en effet certainement. Sur ces questions si chaudes à l'heure actuelle, nous livrerai-tu quelques lignes de force de tes intentions, quelques objectifs dont tu rêverais que le système les prenne en compte ?

Vaste programme ! Ma réponse instinctive : il faut enfin faire entendre la voix de la chimie ! Elle est trop souvent condamnée a priori, accusée et négligée alors qu'elle apporte des solutions à nombre de problèmes posés à la société. Pour aborder un autre plan, il faut réaliser à quel point l'autonomie des universités, qui est en phase de mise en place, va changer le système. C'est une véritable révolution. Les gens ne s'en rendent pas encore vraiment

compte. Il y a énormément de choses à faire pour assurer qu'à travers tous ces changements, on n'oublie pas l'essentiel. Par exemple, il faut soigneusement reconsidérer la carrière des enseignants-chercheurs. Ce métier est une passion ; il exige des efforts obstinés, sur la longue durée, sur des années. Il faut que les carrières permettent ces actions de fond, il faut imaginer des passerelles, lutter contre les rigidités.

Je note comme très révélateur que tu mets en avant l'aspect « ressources humaines » dans ta réponse sur les principaux objectifs. Mais est-ce que ceci n'implique pas directement les questions d'organisation ? La vie des enseignants-chercheurs serait-elle intrinsèquement trop lourde ?

Il y a certes des améliorations à apporter, mais je voudrais surtout insister sur une évolution qui me navre : c'est la perte de l'esprit de compétition dont certains souffrent aujourd'hui.

Voilà une réflexion que je n'attendais pas. L'esprit de compétition est-il vraiment en train de s'affaiblir ? Au moment où l'on met en avant les expertises et évaluations en tout genre ?

En fait, il est dramatiquement en train de se déliter dans notre milieu. Trop de collègues ont une vision confortable et rassurante de leur métier ; ils n'ont pas assez le souci de rentrer dans des compétitions difficiles. Je pense qu'il faut que règne un sentiment beaucoup plus fort de motivation – pas sous forme de désir de prime, mais sous forme de vocation.

C'est un message qui risque de ne pas passer si facilement.

Certes, mais, n'est-ce pas, tu ne me connais pas comme un démagogue ? Je parle évidemment dans tout ceci de la chimie française – ne connaissant pas assez les autres disciplines. Il y a trop peu de chimistes français invités dans les conférences internationales. Parce qu'ils ne savent pas valoriser leur travail qui pourtant le mérite, qu'ils ne savent pas s'imposer. J'aimerais qu'il y ait plus de publications françaises dans les grandes revues, que nos collègues n'hésitent pas à se confronter avec les plus exigeantes, à publier davantage dans *Science*, dans *Nature* ou autre *Angewandte*.

Je t'interrogeais sur tes « objectifs ». En voici un tout à fait remarquable. Là encore, si l'on veut comprendre cette situation pour y remédier, on va probablement pointer certains défauts de l'organisation actuelle de la recherche. Par exemple, peut-être verra-t-on que l'on surcharge trop les emplois du temps de tâches annexes peu productives ?

Le statut de l'enseignement-chercheur est cependant très clair à la base. Il y a trois missions, écrites depuis des dizaines d'années : enseignement, recherche et gestion de la science. Je vois trop souvent les gens choisir entre les trois. Il ne le faut pas. Certains par exemple se concentrent exclusivement sur la recherche ou se chargent d'enseignement au point de ne plus pouvoir être au laboratoire. Il faut faire les deux. Mais en plus, il faut absolument se soucier aussi de la communauté. Faire de la gestion de la science pendant quelques années, par exemple, apprend énormément de choses.

Certes, comme nous l'avons vécu ensemble intensément naguère au CNRS.

En effet, et c'était tout à fait enrichissant. J'aimerais bien que les gens pensent que tout est important et ne négligent ni l'enseignement, ni la recherche, ni la gestion de la recherche. Pour aborder un objectif tout à fait personnel, il y a une mission que je mettrais pour moi en toute première priorité : c'est d'aller vers les jeunes, et j'entends les jeunes des lycées, des collèges. On dit qu'à douze ans, les élèves ont tous envie de faire de la chimie, mais qu'à quinze, plus personne ne le veut. Pourquoi ? Il faut se poser la question. Notre rôle, c'est d'aller à la rencontre des jeunes, d'aller dans les écoles. Expliquer ce qu'est notre matière « avec les mains ».

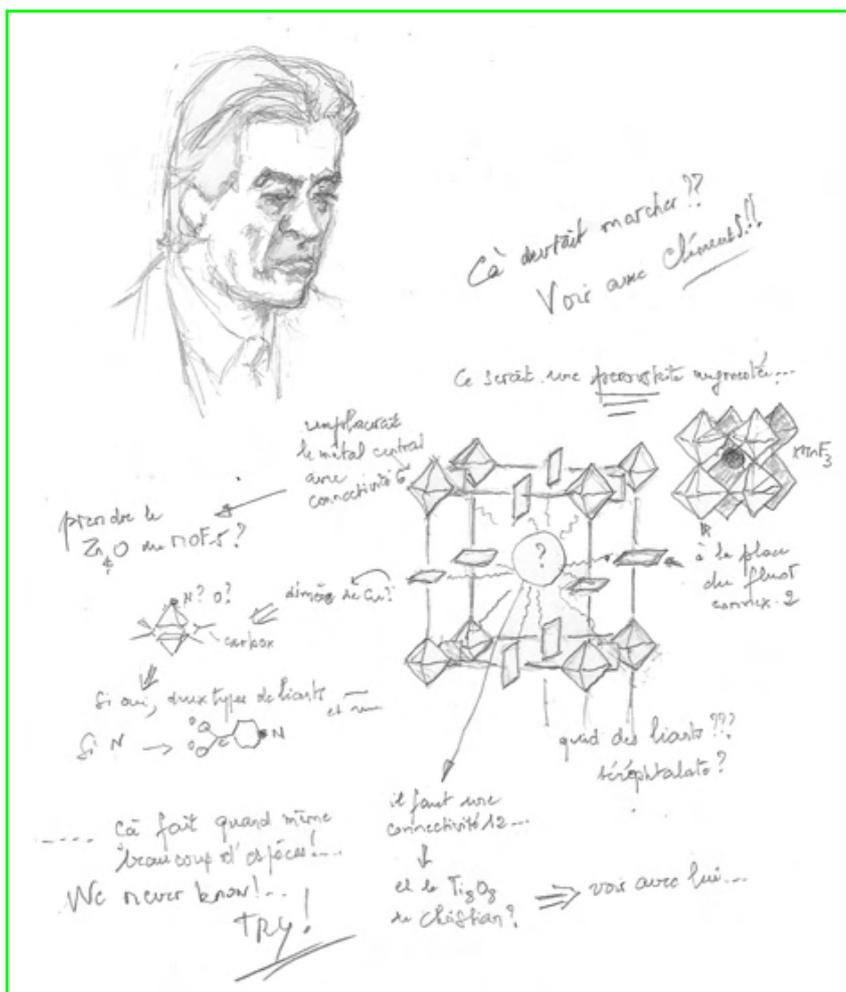
Cet objectif que tu te fixes fait complètement écho à ce qu'ont fait Charpak ou de Gennes en leur temps.

Oui et au lendemain de sa disparition, on a ré-évoqué l'action de Georges Charpak dans « La main à la pâte ». Mais c'est le souvenir de Pierre-Gilles qui m'influence le plus directement dans ma démarche. Je peux raconter l'anecdote suivante, qui renvoie aux années où mon fils était au magistère de Grenoble et chargé d'organiser la grande conférence scientifique annuelle. À ma suggestion, il avait sollicité de Gennes pour une conférence devant les étudiants et avait été stupéfait mais évidemment ravi de son acceptation. C'était en septembre 1991. En octobre, c'était l'annonce du prix Nobel. Panique de mon étudiant de fils : « c'est fichu, il ne va plus vouloir venir ! » Et nouvelle stupéfaction, nouveau ravissement, quand de Gennes a répondu : « où est le problème ? Bien sûr, je viendrai ! » Cette priorité donnée au contact avec les jeunes m'éclaire à chaque minute.

Y a-t-il déjà des projets dans ce sens ?

Et oui ! Dans quelques jours, une plongée dans le lycée de Gagny en Seine-Saint-Denis !

Compte tenu de notre collaboration passée au Département Chimie du CNRS, je ne peux pas éviter une question sur l'actualité de cet organisme, aujourd'hui en pleine transformation. Certains veulent revoir son rôle en mineur, d'autres vont jusqu'à lui contester une place alors que les universités adoptent progressivement le système d'autonomie. Comment réagis-tu devant ces questionnements ?



Gribouillages nocturnes à la recherche d'une chimie adaptée à une idée structurale pour de nouveaux MILs. DR.

Il faut se rappeler l'histoire du CNRS. Il a été créé en 1939 par Jean Perrin, pour sauver la recherche parce que les universités étaient en crise. Plus récemment, il a sauvé la recherche une deuxième fois. Pendant treize ans, il n'y a pas eu une création de poste dans les universités. On le paye très cher aujourd'hui au moment des départs en retraite : il n'y a pas de relève. Heureusement, le CNRS avait toujours pu maintenir une politique de recrutement et ce sont ces recrutés-là qui permettent au système de ne pas périliter. On aurait tort de toute façon d'opposer CNRS et universités ; ce serait oublier l'existence de tous les laboratoires mixtes et associés. Que le CNRS change maintenant, c'est obligatoire. On voit que l'actuelle direction du CNRS veille très soigneusement à ce que l'apaisement règne et il est extrêmement important qu'il y réussisse. Je ne suis inquiet ni sur la pérennité ni sur l'utilité du CNRS.

Est-ce que tu serais favorable à l'unification des statuts entre chercheurs et enseignants-chercheurs ?

Non. On sait que dans les laboratoires, très généralement, des binômes se forment entre personnes de différents statuts ; cette diversité est enrichissante. Et je ne crois pas que les tâches d'enseignement empêchent la recherche : l'organisation actuelle offre beaucoup de possibilités, par exemple l'affectation à l'Institut Universitaire de France, en particulier dans sa section « juniors ». C'est une question de passion pour le métier.



De gauche à droite : Paul Rigny, Gérard Férey et Séverine Bléneau-Serdel.

Photo : C. Carret.

Je note que dans ta réflexion sur la vie de l'enseignement et de la recherche aujourd'hui, tu mets l'accent sur la nécessité de faire évoluer les mentalités – plus de passion dans le métier, plus d'esprit de compétition, accepter l'ensemble des missions – plutôt que sur des mesures administratives. C'est bien là la voie la plus difficile – celle du changement culturel. Te connaissant, nous ne sommes pas surpris que tu la mettes en avant. Comment y parvenir est un vaste sujet qui pourrait donner l'occasion d'autres entretiens avec L'Actualité Chimique dans quelques mois ou quelques années... Mais tournons-nous maintenant vers des considérations plus directement proches du travail scientifique qui te vaut tous ces honneurs.

Nos lecteurs ont eu l'occasion de découvrir l'historique et le fonctionnement des MILs dès 2007 grâce au premier « dossier détachable »^(c) et en janvier, paraîtra un article sur une de leurs applications très prometteuses comme nanovecteurs et pour la « théragnostique », mais la plupart connaissent moins l'homme qui se cache derrière et notamment son parcours « hors normes ». Alors d'où vient ta passion pour la chimie ?

Je dis souvent qu'on est l'élève de quelqu'un. Ma passion pour la chimie, ça a d'abord été un attrait lorsque j'étais à l'école normale d'instituteurs^(d), où une enseignante m'a montré que la chimie pouvait être simple. Elle avait une manière simple de présenter les choses. Après, quand j'ai repris mes études, j'ai eu une chance énorme : celle d'avoir deux professeurs complètement différents. Le premier avait un talent rare ; tu sortais de son cours, tu le savais. De l'autre côté, j'avais l'anti-pédagogue qui faisait des cours atroces, mais si on avait le courage de s'y replonger le soir, on se rendait compte de leur densité. Il présentait toujours la chimie comme un mystère, avec plein de choses à découvrir. C'est la combinaison des deux – la chimie, c'est à la fois simple et c'est plein de mystères – qui a fait que je suis « tombé dedans » et que je ne m'en suis jamais relevé, heureusement !

Ta passion vient donc de l'influence de deux professeurs. On aurait pu s'attendre à ce qu'un chimiste ait aussi trouvé sa passion dans le spectacle des transformations

chimiques, dans un émerveillement expérimental, qui fait briller bien des yeux chez les jeunes élèves.

Non, en fait ce n'est pas la manipulation qui m'a attiré, mais l'organisation, cette notion d'ordre qui rejoint l'aspect esthétique.

Lorsque tu parles de tes résultats, tu insistes toujours sur le travail d'équipe qu'il y a derrière, avec tes « jeunes », avec les autres équipes, les industriels...

Un expérimentaliste ne peut pas être un solitaire. C'est le travail d'une équipe où chacun a son petit morceau de compétences à apporter à l'édifice. Si tu mets tous ces talents ensemble, il n'y a pas juste un effet d'addition, mais un effet d'amplification, de résonance, qui fait que c'est magnifique.

Et au sein même de ton équipe, quel est ton rôle vis-à-vis de tes étudiants ?

Je leur ai inoculé le virus de la recherche. Je les « enquiquine » d'abord, mais j'essaie toujours de les promouvoir. Je leur apprends : on a la formation à la recherche par la recherche. C'est un apprentissage de la curiosité si on ne l'avait pas déjà, de la logique ; ça joue sur la manière dont tu conduis tes manip, mais ça joue aussi dans la manière dont tu rédiges un papier. L'apprentissage de la rigueur est nécessaire. Savoir rédiger vient progressivement, c'est le reflet de ta structuration interne.

2011 va être une année bien chargée pour toi ?

Oh oui, mais je le fais avec plaisir. Mon but maintenant, avec le « Comité Ambition Chimie », c'est de changer l'image de la chimie dans le public. L'Année internationale de la chimie va être un amplificateur extraordinaire, pendant un an, sur tout le territoire ! Nous avons reçu et labellisé actuellement plus de 150 projets, tournés vers les jeunes, vers le grand public. Il y a eu un engouement fantastique des labos, on a l'impression que les gens avaient besoin de ça.

Pour conclure, quel est ton pire souvenir de chimiste et le meilleur ?

Le plus mauvais... un regard qui a failli me faire tout arrêter. Je n'avais pas le moindre résultat depuis un long moment et je ne voyais pas pourquoi. J'ai vu dans ce regard le miroir de ma nullité, l'impression de m'être trompé dans la vie, dans mes choix. C'était très dur à vivre. Heureusement, au dernier moment, j'ai compris pourquoi ça ne marcherait jamais et j'ai pu rebondir.

Mon dernier plus beau souvenir, c'est quand on a découvert non pas le MIL-101, mais le MIL-100. On avait prédit la structure avec un petit programme que l'on avait fait et on l'a comparé avec ce produit mystérieux que l'on avait trouvé. On a mis les deux spectres l'un sur l'autre et ça collait ! Pendant une semaine, on a dormi au labo. Le thésard n'a pas arrêté de calculer pendant huit jours, il avait amené son sac de couchage. C'était énorme, on avait l'impression d'avoir ouvert une porte !

Paris, le 1^{er} octobre 2010

(a) La Médaille lui sera remise le 16 décembre prochain à la Sorbonne.

(b) Voir www.cnrs.fr/fr/recherche/prix/medaillesor.htm pour la liste des 63 Médailles d'or, dont huit chimistes.

(c) Férey G., Les nouveaux solides poreux ou le miracle des trous, *L'Act. Chim.*, 2007, 304, p. 1, téléchargeable librement sur www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=1674.

(d) Gérard Férey a commencé sa carrière en tant qu'instituteur au collège de Saint-Clair-sur-l'Elle en Normandie, où il est resté trois ans avant de reprendre ses études.

Les débuts du « Pôle chimie Balard » rassemblant les laboratoires de Montpellier : vers l'excellence internationale ?

Entretien avec le président Michel Avérous

L'inauguration⁽¹⁾, bien médiatisée, du Pôle Balard qui regroupe la chimie montpelliéraine, a concrétisé une mobilisation spectaculaire des laboratoires et unités d'enseignement. Nous sommes ici pour comprendre la raison de ces efforts de structuration et en quoi ils consistent précisément.

Paul Rigny : Dans les années 90, au moment où j'étais en charge de la chimie du CNRS, la chimie montpelliéraine apparaissait comme l'une des plus actives de France. Est-ce qu'elle a, depuis, subi des revers, pour qu'une renaissance sous forme de « Pôle Balard » soit maintenant nécessaire ?

Michel Avérous : Les chimistes de Montpellier ont répondu au souci général d'accroître la visibilité de leurs recherches. Les Universités UM1 et UM2, le CNRS et l'École de chimie, ont recherché des synergies entre eux pour le faire. Les laboratoires se sont ainsi regroupés en « Instituts ». Après la création de l'Institut Européen des Membranes (IEM), se sont créés l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICG), avec un ensemble très complet de laboratoires de chimie travaillant autour du thème des matériaux, et l'Institut Max Mousseron (IMM) autour des thèmes du médicament, la chimie organique représentant par ailleurs un axe fort, présent dans ces deux laboratoires.

Les Instituts, tels que vous les décrivez, arrivent-ils vraiment à réunir des laboratoires ayant des tutelles différentes dans des entités bien coordonnées ?

Ils y sont parvenus en effet, et à titre d'exemple, au-delà et aux côtés des laboratoires des deux Universités UM1 et UM2, ces Instituts ont également intégré les laboratoires de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, acteur majeur de la chimie montpelliéraine et membre de la Fédération Gay-Lussac qui réunit les écoles d'ingénieurs chimistes en France. Les laboratoires de cette École se sont ainsi rapprochés, selon leurs spécialités et dès leur création, de l'Institut Gerhardt ou de l'Institut Mousseron. Par ailleurs, nous y reviendrons peut-être tout à l'heure, les activités pédagogiques de l'École et celles des Universités ont fait l'objet de concertations approfondies dans le but de parvenir à une cohérence de présentation.

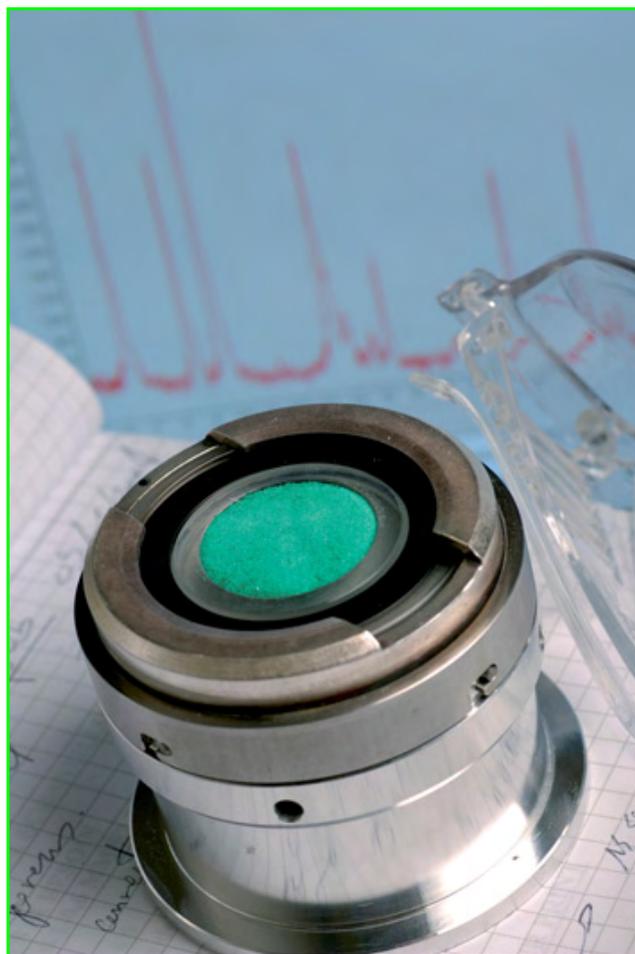
Ces créations d'Instituts ne suffisaient-elles pas pour assurer la visibilité ?

Nos chimistes, satisfaits d'avoir obtenu de réels efforts de regroupements de la part des laboratoires, considéraient que oui ; Montpellier semblait disposer alors d'un pôle chimie. Mais l'épreuve de vérité est arrivée en 2007 au moment des négociations sur le contrat de plan État/Région. Celles-ci ont fait ressortir que la chimie montpelliéraine n'était pas considérée comme constituant un pôle national. Malgré tous les efforts de structuration des années précédentes, la

visibilité n'était pas suffisante pour que les Instituts puissent s'affirmer en pôles d'attraction pour des étudiants, professeurs ou chercheurs parmi les meilleurs venant d'autres régions, voire d'autres pays. Il fallait se résoudre à avouer que « Montpellier ne disposait pas de pôle chimie ».

Mais on en n'est pas resté là.

Non, en effet, et c'est en particulier le président de la Région Languedoc-Roussillon, George Frêche, qui n'a pas voulu



Porte échantillon contenant de l'oxyde mixte de nickel. Ce dispositif utilisé pour l'analyse par diffraction de rayons X permet de caractériser de nouveaux catalyseurs en déterminant finement leur structure moléculaire. © CNRS Photothèque/PERRIN Emmanuel.

accepter ce constat. Il comptait beaucoup sur l'enseignement supérieur et la recherche pour le développement de la région et il savait que la chimie en était un point fort. J'ai alors été appelé avec Monsieur Constantin, ancien préfet de région, par le préfet, le recteur et le président de région. En tant qu'ancien président de l'Université UM2, et aussi parce que, physicien, j'avais par rapport à la chimie l'objectivité d'une personnalité extérieure, je pouvais proposer les conditions de constitution d'un réel pôle chimie sur Montpellier.

Mais qu'y avait-il à ajouter aux réflexions faites par les chimistes au cours des années antérieures pour les convaincre de poursuivre encore la démarche d'un rassemblement des forces ?

Je suis d'abord allé chercher des motivations d'ordre scientifique. Physicien des matériaux, j'analysais la situation

comme celle d'un blocage : avec leurs grosses machines et leurs extraordinaires capacités d'analyse, les physiciens ne peuvent plus guère progresser ; d'un autre côté, les chimistes du solide, dont l'imagination reste un des atouts du domaine, se heurtent à des exigences de pureté quasi insurmontables. Nous avons à Montpellier, à côté de chimistes du solide, un laboratoire de chimie du silicium (Robert Corriu) qui savait construire des matériaux à partir de substrats organiques, par des méthodes qui donnaient le contrôle presque parfait du matériau final. Cet exemple a fondé ma foi en la puissance de la synergie entre les forces locales de la chimie.

Certainement, cela ne suffisait pas pour convaincre tous les responsables de l'intérêt d'un pôle, ni de sa faisabilité.

Mais cela a suffi pour que les lignes fondatrices d'un projet soient élaborées. Ce projet mettait l'accent sur la nécessité de rassembler physiquement les laboratoires de chimie, de constituer ainsi un centre d'attraction pour les chimistes de toutes sous-disciplines. Un tel rassemblement serait également capable de créer de l'activité économique pour peu qu'on facilite le recrutement et l'activité d'entrepreneurs potentiels.

La conception d'un projet n'est que le début de l'aventure : le démarrage d'un parcours qui rencontre des difficultés de tous les côtés, le premier étant celui des accords et appuis politiques.

Les difficultés politiques n'ont d'abord pas été déterminantes, car George Frêche a très vite donné son entier accord, sous condition que le projet soit ambitieux et marquant, aux plans national et international. Ses demandes s'exprimaient abruptement : « *Je veux un campus « à l'américaine », mêlant le monde économique avec la science.* »

En charge de cette « mission » ambitieuse, il fallait revenir vers les collègues...

Il n'a pas toujours été évident de faire admettre qu'un regroupement de laboratoires ne faisait pas, d'un coup de baguette magique, un projet ; seulement, il implique la saisie d'un sujet d'étude par plusieurs disciplines qui permet à la synergie de donner ses effets. L'exemple des nanosciences, alors discutées dans un rapport de l'Académie des sciences, a bien contribué à convaincre les directeurs de nos Instituts qu'il fallait poursuivre le regroupement des laboratoires, définir et mettre en place des structures de fonctionnement en commun : bref, constituer véritablement un « pôle ».

N'est-ce pas à ce stade, qu'un quatrième Institut – l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) – a rejoint le projet de Pôle Balard ?

L'ICSM était en cours de création dans le cadre d'une association entre le CEA⁽²⁾, le CNRS et l'Université de Montpellier 2, installé à Marcoule, à côté du Centre d'Études Nucléaires, de l'INSTN (Institut National de Sciences et Techniques Nucléaires) et plus particulièrement du laboratoire Atalante qui permet la conduite de recherches fondamentales et appliquées sur des matières radioactives. Il est apparu souhaitable que l'ICSM rejoigne le Pôle Balard pour donner à celui-ci un poids plus important encore dans la région.

Le « Pôle Balard » a donc été créé officiellement⁽¹⁾ ; quel est son fonctionnement ?

La définition et la politique du Pôle sont conduites par un « Comité de pilotage ». Ce Comité réunit les institutionnels

Le Pôle chimie Balard



Date de naissance

19 décembre 2007

Vocation

Pôle d'excellence chimie du PRES « Université Montpellier Sud de France » fédérant la communauté de la chimie en région

Domaines de compétences

Chimie en Languedoc-Roussillon : formation – recherche – innovation et partenariats

Thématiques pour un développement durable

- Énergie, matériaux et ses vecteurs
- Valorisation des ressources naturelles et procédés de la chimie durable
- Santé et protection de l'homme

Cinq membres fondateurs

UM1, UM2, ENSCM, CEA, CNRS

Quatre Instituts de recherche inter-établissements

IBMM, ICGM, IEM, ICSM

Acteurs intégrés

Instituts Carnot CED2, ChemSuD

Avec le soutien de

Région Languedoc-Roussillon, État

Un Pôle d'excellence et d'envergure

750 collaborateurs : 300 chercheurs et enseignants-chercheurs, 150 ingénieurs et techniciens, plus de 300 visiteurs, post-doctorants et doctorants

1 700 étudiants (LMD) dont 720 en cursus « ingénieur » ou « master »

Une Fédération de recherche CNRS, un projet de RTRA, une fondation universitaire à l'étude

580 publications de rang A/an, 30 brevets internationaux/an

Contrats partenariaux : 8 millions d'euros/an

Opération « Campus » : le futur Campus chimie Balard en 2012

Rassembler les acteurs montpelliérains et les moyens techniques à partir de 2012 au nord de la ville sur 35 000 m² : recherche, formation, transfert (jeunes pousses et hôtel d'entreprises), fédérations et associations

Gouvernance

Conseil d'orientation scientifique, Comité de pilotage

Équipe de direction inter-établissements

Six groupes de travail inter-établissements : formation, recherche, RTRA, partenariats, immobilier, communication
Cellule opérationnelle permanente : 5 personnes

• Pôle chimie Balard

ENSCM, Villa Balard, 8 rue de l'École

Normale, F-34296 Montpellier Cedex 5.

contact@polechimie-balard.fr - www.polechimie-balard.fr

[Universités de Montpellier 1 et 2, CNRS, CEA, la Région, le rectorat, ainsi que la préfecture ; Michel Avérous est le président de ce Comité et Daniel Constantin en est le vice-président]. Les programmes scientifiques sont pilotés par un « Comité scientifique » présidé par Bernard Meunier.

Il s'agit là d'instances de politique scientifique. Quelles sont les orientations générales qu'elles demandent au Pôle Balard de prendre ?

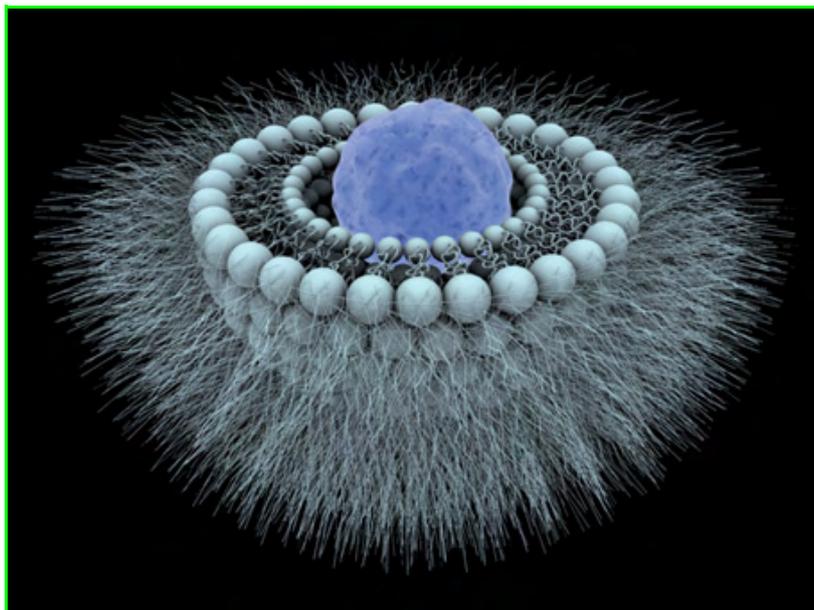
Vous avez compris que l'ambition du Pôle se place au plus haut niveau selon les critères qui marquent le progrès scientifique et technologique aujourd'hui. Notre mission s'étend sur les trois axes indissociables que sont la recherche, la formation et le transfert technologique. La réputation de nos laboratoires et de notre enseignement doit être telle que nous attirions les meilleurs étudiants en chimie, y compris en provenance d'autres régions de France ou de l'étranger. L'image du Pôle Balard comme offrant des possibilités très diversifiées et de très bon niveau doit permettre de remplir cet objectif.

Sur quels objectifs et sur quels principes votre objectif de transfert technologique est-il construit ?

La Région étant l'un de nos soutiens les plus actifs, il n'est pas surprenant que l'objectif de création de PMI – c'est-à-dire de l'accueil et de l'accompagnement de « start-up » – soit prioritaire. Ce qui ne veut pas dire que le soutien scientifique et logistique aux entreprises déjà implantées en région ne soit pas également important – des contacts féconds avec Total, Areva ou Sanofi-Aventis se déroulent déjà depuis plusieurs années ; il faut évidemment maintenir et accroître ce type de collaboration. Notre premier principe d'action en la matière est d'assurer une proximité maximum entre laboratoires de recherche et « start-up ». Ce principe s'est indiscutablement imposé comme une condition d'efficacité (l'Institut strasbourgeois ISIS est un exemple français dont il faut s'inspirer). Dans nos opérations immobilières, nous prévoyons des surfaces consacrées aux relations laboratoires-industries : accueil de start-up leur permettant une interaction étroite avec les laboratoires, centres de ressources technologiques. Concrètement, un espace technologique de 1 260 m² sera rendu disponible et fourni au Pôle en 2010/2011. L'offre de locaux consacrés au transfert technologique est structurée en centre d'innovation et de transfert (CIT) et centre de recherche et de développement industriel (CRDI).

Toujours dans l'optique du transfert technologique, quel serait votre deuxième principe ?

C'est de fournir soigneusement l'information et la formation nécessaires aux industriels pour qu'ils utilisent les techniques, traditionnelles ou nouvelles, que les laboratoires mettent à leur portée. À côté de la formation technique *stricto sensu*, nous organisons des journées d'échanges entre laboratoires et industries en visant que les contacts puissent rester informels pour aborder les vraies questions.



Liposome pégylé dont la surface est recouverte d'un polymère hydrophile et flexible, ici du polyéthylène glycol (PEG). C'est un vecteur de médicament de deuxième génération qui n'est pas capté par le foie comme le sont les vecteurs de première génération. Le liposome est une vésicule biodégradable constituée d'une double couche de phospholipides et d'un compartiment aqueux. Le principe actif du médicament est encapsulé dans la phase aqueuse quand il est hydrophile, et dans la bicouche quand il est lipophile. La structure phospholipidique du liposome est proche de celle de la membrane de la cellule : on dit qu'il est biomimétique. Un liposome est environ 70 fois plus petit qu'un globule rouge ; sa taille varie entre 100 et 300 nm.
© CNRS Photothèque/SAGASCIENCE/CAILLAUD François.

Harmoniser les interventions du Pôle autour de missions aussi diversifiées demande plus que des instances de définition des grandes lignes. À qui est confiée cette tâche ? À un directeur général ?

Il paraît souhaitable en effet que le Pôle soit dirigé (à terme) par une personnalité d'envergure internationale. Dans l'actuelle période de constitution du Pôle toutefois, ce ne serait pas une solution réaliste. Ainsi nous avons aujourd'hui trois directeurs différents pour les missions de recherche (Pr Christian Guérin), d'enseignement (Pr Joël Moreau) et de transfert technologique (Pr Jean Martinez).

Quelles actions le projet « Pôle Balard » inspire-t-il dans les domaines de la recherche et de l'enseignement ? Commençons par la recherche.

Le rapprochement des Instituts en matière de recherche est déjà entré dans les faits, par le biais de la création de la « Fédération Balard » par le CNRS au 1^{er} janvier 2009. Cette Fédération regroupe les quatre Instituts du Pôle Balard qui s'organisent ainsi pour l'évaluation et la présentation coordonnée de leurs travaux de recherche. La réflexion en cours fera ressortir des thématiques originales tirant partie de la synergie entre les Instituts.

Et dans le domaine de l'enseignement ?

J'observe d'abord, avec satisfaction, que la simple existence du projet de Pôle Balard, dont on parle depuis presque une dizaine d'années, a contribué à convaincre des étudiants de venir rejoindre nos Universités, grâce à l'adoption d'un plan commun de recrutement présenté en particulier par l'École. Ce qui a été réussi ces dernières années, c'est l'unification des masters proposés par nos Universités et l'École dans le domaine de la chimie ; ceci, on le comprendra aisément, a demandé beaucoup de travail et d'évolution de la part de tous. En ce qui concerne les écoles doctorales, une seule, appelée Bolard, regroupe toute la chimie en Languedoc-Roussillon.

On sent poindre une difficulté majeure de la création d'un pôle comme le Pôle Balard : les pouvoirs du futur directeur du Pôle ne vont-ils pas se définir au détriment de ceux des directeurs des structures constitutives ? La communication du Pôle, à côté de celle des parties constitutives, ne va-t-elle pas brouiller tous les messages ?

Le pôle existera ou n'existera pas selon qu'on arrivera à en faire une opération commune et sans concurrence entre les parties constitutives. Quelques règles doivent être respectées sans le moindre faux pas :

- sur le fonctionnement : éviter que Balard ne complique (éviter la multiplication des guichets) ; ainsi la direction du Pôle s'interdit d'interagir directement avec les laboratoires ;
- sur la communication : construire une politique de communication du Pôle uniquement avec les parties constitutives ; c'est avec elles que se définit le message intégré. Il est hors de question de freiner leurs politiques de communication ; il s'agit de définir ensemble une valeur ajoutée ou encore de stimuler la formulation collective de messages qui mettent en valeur le Pôle et ses composantes.

Pour le monde extérieur, c'est l'immobilier qui montrera la réalité du Pôle Balard. Où en est-on des projets sous cet aspect ?

La création de nouvelles implantations est la condition de l'épanouissement du Pôle, comme elle a largement été la motivation de certains participants. La très grosse opération de la construction de locaux pour l'ENSCM à proximité du site CNRS (sur l'ancien site du Centre de transfusion sanguine) va pouvoir démarrer maintenant que les financements sont assurés. L'Institut Gerhardt, actuellement sur quatre implantations, va pouvoir se regrouper sur le site du CNRS à proximité de l'Institut Européen des Membranes localisé sur le site de l'UM2. Il en sera de même de l'Institut Max Mousseron. L'Institut de Chimie Séparative de Marcoule vient d'être inauguré dans de nouveaux locaux à Marcoule en 2009. La dynamique de la création du Pôle Balard a été déterminante pour assurer les décisions et les financements de ces opérations immobilières.

Vous faites parfaitement passer le message que le Pôle Balard crée le mouvement par lequel la diversité de la chimie montpelliéraine se met en position de prendre une place d'excellence. Cependant, sa pérennité ne sera assurée que s'il a un financement et un statut juridique qui le rendent robuste par rapport à toutes les fluctuations politiques et économiques. Comment voyez-vous ces aspects ?

Pour l'heure, c'est l'ENSCM qui est administrativement l'établissement porteur du Pôle Balard, mais c'est une situation transitoire. La solution définitive que pousse le Comité de pilotage du Pôle est de solliciter le statut de RTRA⁽³⁾ (réseaux thématiques de recherche avancée) auprès du Ministère de la Recherche et de l'Enseignement supérieur. La création d'un RTRA implique celle d'une fondation de coopération scientifique, structure juridique du RTRA. L'appui de la Région Languedoc-Roussillon, qui s'engage à abonder à parité les apports du Ministère, est fort. Par ailleurs, les tutelles devront contribuer et des partenaires privés devront être sollicités, conformément à la politique du président du Comité de pilotage. Dans ce dossier complexe mais bien soutenu et bien argumenté, la décision du Ministère ne se fera qu'après des évaluations complémentaires, en particulier celles de l'Agence d'évaluation de la recherche et de l'enseignement supérieur (AERES).

La loi d'autonomie des universités (juillet 2007) a donné le signal d'une recomposition du paysage universitaire. Ceci touche-t-il le site montpelliérain en général et le Pôle Balard en particulier ?

Les Universités Montpellier 1, 2 et 3 envisagent de se regrouper pour former une grande université : « Montpellier-sud de France ». Cinq pôles disciplinaires devraient voir le jour dans cette université : la chimie (le Pôle Balard), l'agronomie, l'eau, les sciences humaines et sociales, et les sciences de la vie. Le Pôle Balard est incontestablement le plus avancé, et de loin, dans sa constitution et sert d'ailleurs d'exemple à d'autres disciplines. La création de cette nouvelle université s'inscrit dans une politique très volontariste dans le domaine de la recherche, de l'enseignement supérieur et du transfert technologique. Il faut se réjouir de ce que la chimie, grâce au Pôle Balard, soit en mesure de jouer un rôle éminent dans cette dynamique. (Interview fait à Montpellier, le 15 septembre 2009).

- (1) La Convention constitutive du Pôle chimie Balard entre les établissements fondateurs a été signée le 19 décembre 2007 sous le haut patronage de l'État et de la Région Languedoc-Roussillon. Cette cérémonie médiatisée s'est déroulée au Rectorat de l'Académie de Montpellier. En mars 2009, les partenaires du Pôle ont également signé le Contrat d'objectifs (le projet scientifique de Balard) et la Déclaration d'orientation scientifique (stratégie politique).
- (2) L'Institut de chimie séparative de Marcoule (ICSM) a été inauguré le 11 juin 2009 par la ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Cet Institut, qui participe aux recherches pour l'énergie nucléaire, doit notamment permettre de faire émerger des procédés et matériaux innovants pour le cycle des combustibles des réacteurs nucléaires de demain.
- (3) À propos des RTRA, voir *L'Act. Chim.*, 2006, 303, encadré p. 6.



102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr - www.edif.fr

L'analyse en composantes principales

Une des techniques fondatrices de la chimiométrie

Christophe Cordella

Résumé

La chimiométrie est une discipline impliquant initialement analyse de données et chimie analytique. Elle rassemble et développe un ensemble d'outils mathématiques utilisés pour extraire de l'information à partir des données chimiques structurées et interprétables. De nombreuses définitions de la chimiométrie ont été proposées, mais elles ont toutes l'objectif commun de rechercher de nouveaux outils et de nouvelles façons d'exploiter les informations contenues dans les données pour créer de la connaissance. Certains de ces outils sont aujourd'hui de plus en plus appliqués à des données métabolomiques. Ils sont conçus pour montrer ce qu'il serait impossible de voir avec une analyse univariée des données. Le présent article vise à présenter l'une des techniques de base de la chimiométrie : l'analyse en composantes principales (ACP). Après une introduction historique, les principes de base de la technique sont détaillés. Puis un exemple concret d'utilisation de l'ACP est développé. L'interprétation des résultats est présentée avec un souci pédagogique, afin de mieux montrer la puissance de l'outil. Les données analysées dans ce document concernent une étude cinétique de l'oxydation thermique de l'huile comestible suivie par spectroscopie RMN du proton.

Mots-clés

Analyse en composantes principales, ACP, chimiométrie, analyse de données, oxydation de l'huile, Wold, Kowalski.

Abstract

Principal component analysis: the basic building block of chemometrics

The chemometrics is a discipline involving analysis of data and analytical chemistry. It brings together and develops a set of mathematical tools used to extract information from structured and interpretable chemical data. Many definitions of chemometrics have been proposed, but all have common goal such as finding new tools and new ways to exploit information contained in the data to create knowledge. Some of these tools are more and more applied today to metabolomic and/or metabonomic data. They are designed to show what it would be impossible to do with a univariate data analysis. This contribution aims to present one of the basic techniques of the chemometrics: principal component analysis (PCA). After a historical introduction and the basic principles of the technique, a practical example of use of PCA is developed. The interpretation of results is shown with a pedagogical concern, to better show the power of the tool. The data analyzed in this paper concern a kinetic study of the thermal oxidation of edible oil monitored by proton NMR spectroscopy.

Keywords

Principal component analysis, PCA, chemometrics, data analysis, oil oxidation, Wold, Kowalski.

Définitions et historique de la chimiométrie

La chimiométrie est une discipline associant initialement analyse de données et chimie analytique. Elle rassemble et développe un ensemble d'outils mathématiques utilisés pour extraire de l'information structurée et interprétable à partir de données chimiques. De nombreuses définitions de la chimiométrie ont été proposées. J. Workman en a répertorié plus d'une dizaine [1], mais toutes présentent comme objectifs communs de trouver de nouveaux outils et de nouvelles méthodes pour exploiter l'information contenue dans les données en vue de créer de la connaissance. Une partie de ces outils s'appliquent aujourd'hui de plus en plus à des données métabolomiques et/ou métabonomiques⁽¹⁾. Ils sont conçus pour montrer ce qu'il serait impossible de voir avec un traitement univarié des données⁽²⁾. La chimiométrie est fondée sur la construction à l'aide d'outils statistiques,

puis l'exploitation d'un modèle de comportement applicable à des systèmes complexes et donc souvent multivariés.

Le terme « chimiométrie » vient de l'anglais « chemometrics » et a été inventé il y a près de 40 ans, en 1971, par Svante Wold. Il semble apparaître pour la première fois dans la littérature en 1975 [2]. Ce dernier avec Bruce Kowalski comprit très tôt l'importance de cette nouvelle discipline et créèrent en 1974 la Société Internationale de Chimiométrie (« International Chemometrics Society ») [1, 3]. Wold [4] et Kowalski [5] sont considérés comme les pères de la chimiométrie. Par la suite, d'autres contributeurs de renom firent leur apparition sur la scène internationale autant pour la qualité scientifique de leurs travaux que pour leur pédagogie. Les citer tous est impossible, cependant profitons de l'occasion qui nous ait donnée pour rendre un hommage au professeur D.L. Massart⁽³⁾. Ses contributions au développement de la chimiométrie sont nombreuses. Qui n'a pas eu en main l'un de ses ouvrages de chimiométrie tels que le *Handbook of*

Chemometrics and Qualimetrics ou autres *Chemometrics – Tutorials* ? [6].

Plusieurs outils très répandus de la chimiométrie tels que l'analyse en composantes principales (ACP) tirent leurs origines du domaine de la biométrie avec les travaux de Karl Pearson⁽⁴⁾ en 1901 et de l'économie avec ceux de Harold Hotelling⁽⁵⁾. Aujourd'hui, les outils de la chimiométrie intéressent l'ensemble des applications de la chimie, mais aussi de la physique, des sciences de la vie, de l'économie, de la sociologie, des méthodes statistiques et de l'informatique. Aussi, on lui préfère souvent le terme moins restrictif par rapport à la chimie d'analyse multivariée (ou « multivariate analysis »), voire de reconnaissance de forme au sens large (« pattern recognition »). En instrumentation, la chimiométrie consiste à **modéliser** les variations d'un certain nombre de variables dites « *Y expliquées* » dont l'obtention est délicate (nécessitant une analyse chimique par exemple) en fonction d'autres variables nommées « *X explicatives* » mesurables « plus facilement » (mesure de capteurs physiques par exemple, spectres enregistrés sur divers spectroscopes ou spectromètres) afin de pouvoir se passer ultérieurement de la mesure des premières.

On distingue trois opérations ou catégories d'actions applicables aux données :

- La **description** et la **classification**, étapes importantes dans la visualisation des données, l'exploration des propriétés caractéristiques de l'ensemble de données étudié et la classification des objets qui le composent. La description est une étape primordiale qui permet la mise en évidence des relations entre les variables mesurées (covariation ou corrélation, normalité, anomalie statistique (« *outlier* »)...). L'analyse en composantes principales se range dans cette catégorie d'outils. La classification peut suivre l'étape de description si l'objectif du chimiométricien est de former des groupes d'objets. Cette catégorie est généralement celle des outils dits de « classification et de reconnaissance de forme »⁽⁶⁾. Plus généralement, il est d'usage de ranger les outils de description et de classification des données selon qu'ils emploient des méthodes faisant appel à une information connue au départ du processus du traitement (méthodes dites supervisées) ou non (méthodes dites non supervisées) [7].

- L'**étalonnage**⁽⁷⁾ en laboratoire (ou **modélisation**) où toutes les mesures de variables doivent être réalisées et où le modèle (ou « prédicteur ») est calculé.

- La **prévision**, utilisation courante « sur le terrain », où seules les variables « *X explicatives* » sont mesurées, les autres, *Y*, étant calculées à l'aide du modèle.

Il faut ajouter une étape de **validation des modèles** calculés lors de l'étalonnage qui consiste à utiliser certaines techniques de sélection des échantillons (validation croisée, « leave-one-out », « bootstrap ») dont le but est de prélever un sous-ensemble des échantillons analysés (procédure nommée « échantillonnage » en statistique), afin de les utiliser comme échantillons-tests pour mesurer la fiabilité et la précision du ou des modèles construits.

Les pages qui suivent présentent l'une des méthodes descriptives d'exploration des données les plus utilisées en chimiométrie : l'analyse en composantes principales (ACP). Après un rappel historique et des fondements théoriques de l'outil, nous présentons, à titre d'exemple, une application de l'ACP en vue de visualiser l'effet du chauffage sur la stabilité thermique d'huiles alimentaires au cours du temps. L'objectif de cet article n'étant pas de faire le point sur l'état de l'art de

la chimiométrie, vous trouverez quelques éléments généraux récents de bibliographie en fin d'article.

L'analyse en composantes principales (ACP)

Définition de l'outil, historique et objectifs

L'analyse en composantes principales fait partie du groupe des méthodes descriptives multidimensionnelles appelées méthodes factorielles (descriptives, non supervisées). Ces méthodes sont apparues au début du XX^e siècle, dans les années 30, et ont été surtout développées en France dans les années 60, en particulier par Jean-Paul Benzécri⁽⁸⁾ qui a beaucoup exploité les aspects géométriques et les représentations graphiques. Elle est aussi connue sous le nom de transformée de Karhunen-Loève ou de transformée de Hotelling (en l'honneur d'Harold Hotelling, *figure 1*). Dans la mesure où ce sont des méthodes descriptives, elles ne s'appuient pas sur un modèle probabiliste, mais sur un modèle géométrique.

L'ACP propose des représentations géométriques de ces objets et de ces variables organisés sous forme d'un tableau rectangulaire de données comportant les valeurs de p variables quantitatives pour n objets (termes également rencontrés : unités, individus ou observations). Les représentations des objets permettent de voir s'il existe une structure, non connue *a priori*, sur cet ensemble d'objets. De façon analogue, les représentations des variables permettent d'étudier les structures de liaisons linéaires sur l'ensemble des variables considérées. Par exemple, certaines variables peuvent croître ou décroître simultanément ou bien l'une peut croître pendant que l'autre décroît. Ainsi, on cherchera si l'on peut distinguer des groupes dans l'ensemble des objets en regardant quels sont les objets qui se ressemblent et ceux qui se distinguent des autres. Pour les variables, on cherchera quelles sont celles qui présentent une corrélation positive plus ou moins forte, et celles qui, au contraire, sont corrélées négativement. D'un point de vue géométrique, l'ACP recherche les directions de l'espace selon lesquelles les individus sont les plus dispersés, en supposant que ces directions sont les plus intéressantes. Après avoir trouvé une direction, on cherche la suivante avec la contrainte supplémentaire qu'elle soit orthogonale aux précédentes. De cette façon, une fois ces directions déterminées, elle produit n nouveaux axes orthogonaux nommés « composantes principales » ou « CP » qui sont des combinaisons linéaires des variables initiales (voir *encadré*). L'ACP est très utile lorsqu'il s'agit de compresser l'information contenue dans un grand nombre de variables, N , car les n premiers axes ($n \ll N$) contiennent souvent la plus grande partie de la variabilité et on l'espère de l'information intéressante. On trouve souvent l'expression « *faire le meilleur choix du point de vue de l'inertie expliquée* ». Le terme « inertie » correspond ici à « variabilité » des données et renvoie à des critères statistiques de dispersion tels que la variance et l'écart-type d'une série de données.



Figure 1 - Harold Hotelling (1895-1973).

L'ACP : matrices et calcul matriciel

L'analyse en composantes principales est réalisée par application d'un des nombreux algorithmes disponibles. Tous ont comme objectif de créer un ensemble de **combinaisons linéaires des variables d'origine** de telle manière que la matrice initiale est décomposée en deux nouvelles matrices, l'une nommée matrice des **scores** (**T**) et l'autre nommée matrice des **loadings** (**P**) selon :

$${}_n X^p = {}_n T^q \cdot {}_p [P^t]^q + {}_n E^p$$

$$\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

où **X** est la matrice de données originales constituée de **n** lignes (les objets) et **p** colonnes (les variables) ; **T** est la matrice des scores avec **n** lignes et **q** colonnes (nombre de composantes principales) ; **P** est la matrice des loadings avec **q** colonnes et **p** lignes ; **E** est la matrice des résidus (ou « erreurs » ou « écart » entre les données d'origine et leurs projections) constituée de **n x p** éléments ; enfin **P^t** est la matrice transposée de **P**.

À noter que si **q** est égal au *rang* de la matrice **X** (c'est-à-dire au nombre de sources différentes de variabilité – habituellement le plus petit de **n** et de **p**), alors **E** est égal à zéro.

Ce formalisme doit être compris de la manière suivante : la projection des éléments de la matrice **X** dans l'espace de dimension **q** au moyen de la projection de la matrice transposée **P^t** donne les coordonnées de ces mêmes éléments dans le plan **T**. Les colonnes de la matrice **T** correspondent aux vecteurs scores (les objets) et les lignes dans la matrice **P^t** correspondent aux vecteurs loadings (les variables) (les vecteurs loadings sont les colonnes de **P**, donc les lignes de **P^t**). Tous ces vecteurs sont orthogonaux de telle sorte qu'ils respectent les conditions précisées dans l'équation :

$$p_i^t p_j = 0 \text{ et } t_i^t t_j = 0 \text{ pour } i \neq j$$

Cette orthogonalité est un moyen pour garantir la non-redondance (du moins *a minima*) de l'information portée par chaque composante principale calculée.

Enfin, comme pour toute méthode descriptive, réaliser une ACP n'est pas une fin en soi. Elle servira à mieux connaître les données sur lesquelles on travaille, à détecter d'éventuelles valeurs suspectes, et aidera à formuler des hypothèses qu'il faudra étudier à l'aide de modèles et d'études statistiques inférentielles. On pourra aussi, *a posteriori*, se servir des représentations fournies par l'ACP pour illustrer certains résultats dans un but pédagogique. Dans notre cas, nous avons utilisé l'ACP afin de comparer trois types d'huiles (colza, tournesol, olive) chauffées selon un protocole consistant à prélever toujours la même quantité d'huile et à la chauffer dans une étuve thermostatée à 170, 190 et 210 °C pendant 0, 30, 60, 90, 120, 150 et 180 min. Les résultats de l'analyse en composantes principales nous permettent de visualiser l'effet du chauffage en fonction du temps sur la qualité globale des huiles, c'est-à-dire indirectement sur la composition chimique des huiles. Les transformations chimiques se produisant au cours du temps sous l'effet de la température modifient l'intensité et la position des pics sur les spectres RMN du proton. Ces changements chimiques se traduisent par des positions relatives (coordonnées factorielles) différentes des échantillons sur les plans définis par les premières composantes principales. Parmi les résultats obtenus, nous présentons dans un premier temps les spectres RMN-1H des trois huiles chauffées à 190 °C pendant une durée

variable, ceci afin de montrer leur comportement vis-à-vis de la chaleur. Puis nous présenterons les résultats de l'ACP sur l'huile de colza chauffée à température fixe (190 °C) pendant une durée variable (de 30 à 180 min), et sur cette même huile chauffée à différentes températures pendant une durée fixe (180 min). Le premier cas met en évidence l'effet du chauffage sur les modifications chimiques au sein de l'huile au cours du temps et le second reflète les différences chimiques engendrées par une augmentation de la température de chauffage.

Étude des huiles à une température fixe et en fonction du temps de chauffage par RMN du proton

L'effet du temps de chauffage à température fixe (190 °C) est illustré par la *figure 2*. On y observe l'évolution des spectres de RMN du proton des huiles de colza, tournesol et olive, pour la région comprise entre 9,2 à 9,8 ppm correspondant au déplacement chimique des aldéhydes. On constate qu'au cours du temps apparaît une quantité d'aldéhyde plus ou moins importante et plus ou moins rapide selon la nature de l'huile. Ces aldéhydes proviennent des

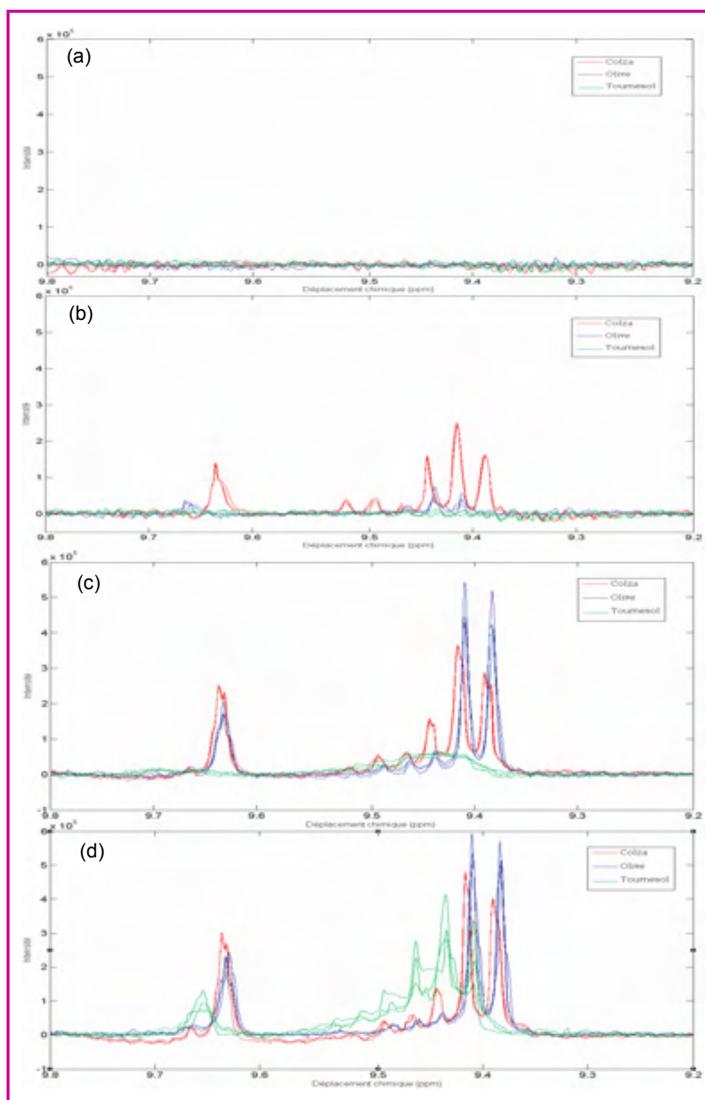


Figure 2 - Spectres RMN du proton des huiles (colza en rouge, olive en bleu, tournesol en vert) : froides (a), chauffées 30 min à 190 °C (b), 120 min à 190 °C (c), 180 min à 190 °C (d).

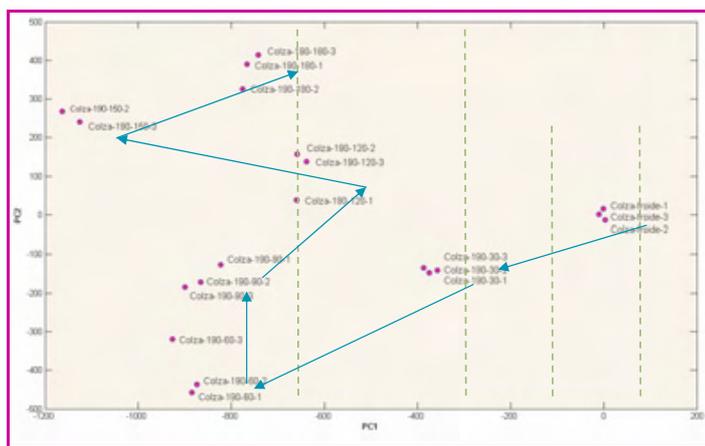


Figure 3 - Carte factorielle (plan CP1 x CP2) des échantillons formée par les deux premières composantes principales.
Huile : colza ; chauffage : 190 °C ; temps = 30 à 180 min.

réactions d'oxydation des acides gras insaturés naturels [8]. Les résultats de l'analyse en composantes principales sur ces spectres sont présentés *figure 3*. L'interprétation des cartes factorielles se fait de la même façon quelle que soit l'huile. Nous présentons ici l'interprétation de celles de l'huile de colza. Ces figures permettent de visualiser l'effet du temps de chauffage sur la composition chimique des huiles. On constate que cet effet diffère d'une huile à l'autre (cartes non présentées) car la répartition des points représentant les échantillons n'est pas identique d'une carte factorielle à l'autre. On peut visualiser sur le plan formé par les axes CP1 et CP2 (*figure 3*), le « chemin thermique » suivi par l'huile au cours du chauffage. Ce chemin virtuel rend compte des différences chimiques entre les échantillons d'huile chauffés à 190 °C pendant différentes durées. On voit nettement la différence entre tous les triplets de points, ces derniers étant des répétitions de la même mesure, c'est-à-dire des répétitions de l'acquisition RMN-1H pour chaque échantillon d'huile. On en déduit que chaque température de chauffage engendre des réactions chimiques qui ne sont pas toutes identiques soit d'un point de vue réactionnel⁽⁹⁾ [9], soit d'un point de vue cinétique.

Une réaction se produit lorsqu'elle atteint l'énergie d'activation nécessaire à la formation des produits de la réaction ; cette barrière énergétique est franchie grâce à la chaleur appliquée au système. Des considérations de géométrie moléculaire entrent également en jeu et influencent la cinétique de la réaction, c'est ce qu'exprime le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius, $k = Ae^{(-Ea/RT)}$. Sur la *figure 3*, nous avons donc le résultat des réactions chimiques engendrées à 190 °C en fonction de la durée du chauffage. On constate que les triplets de points sont bien séparés et donc que les composés chimiques qui caractérisent ces échantillons ne sont pas en quantité égale et en partie sans doute de nature et/ou de structure différente.

De manière générale, sur une carte factorielle, la proximité des groupes d'échantillons indique une ressemblance chimique, l'éloignement est signe de différences. Ainsi, on voit que les échantillons d'huile froide (au centre à droite) se distinguent bien des autres échantillons d'huile chauffés et présentent des similitudes avec les échantillons chauffés pendant 30 min. Ce qui, *a priori*, semble normal car après 30 min, les transformations au sein de l'huile ont seulement commencé. En revanche, on

voit très bien que le groupe d'échantillons chauffés pendant 150 min est à l'opposé de ceux de l'huile froide (les plus à gauche sur la carte). On note également que les différences entre les échantillons d'huile non chauffés et ceux chauffés 30, 60, 120 et 150 min se font surtout sur l'axe horizontal, c'est-à-dire sur la première composante principale (CP1), tandis que l'axe vertical (CP2) permet la séparation des échantillons chauffés à 60, 90, 120 et 180 min. Il y a donc deux types de variabilité dans les données initiales qui sont exprimées dans les deux premières composantes principales (CP1 et CP2). On peut interpréter ce fait en avançant qu'il y a deux types de protons aldéhydiques concernés car les portions de spectres RMN 1H utilisés ici correspondent à la zone comprise entre 9 et 9,8 ppm : la *figure 2* montre l'évolution de cette zone de déplacement chimique au cours du chauffage. On y voit parfaitement l'apparition de deux pics correspondant à des molécules ayant un groupement aldéhydique dont l'environnement chimique diffère. Le premier groupe de protons possède un déplacement chimique d'environ 9,4 ppm et l'autre d'environ 9,6 ppm.

En résumé, nous visualisons grâce à l'ACP qu'à 190 °C, les échantillons se rangent en cinq groupes chimiques (voir *tableau*).

Classement des échantillons.

Groupe	Échantillons	Durée de chauffage (min)	Composante(s) principale(s) utile(s) à la séparation
Gr1	Colza-froide, Colza-190-30	0 ; 30	CP1
Gr2	Colza-190-60, Colza-190-90	60 ; 90	CP1 + CP2
Gr3	Colza-190-120	120	CP2
Gr4	Colza-190-150	150	CP1 + CP2
Gr5	Colza-190-180	180	CP2

Étude des huiles à durée de chauffage fixe et en fonction de la température

Nous montrons ici le résultat obtenu sur l'huile de colza pour une durée de chauffage de 180 min aux trois températures appliquées (170, 190 et 210 °C). L'analyse en composantes principales de la matrice contenant ces échantillons met en évidence l'effet de la température de chauffage sur l'huile de colza. Comme précédemment, la représentation des échantillons sous forme de cartes factorielles permet de visualiser les transformations chimiques dont l'huile a été le siège pendant le chauffage (*figure 4*).

Un résultat similaire est obtenu pour les autres huiles. Ce type de représentation permet de synthétiser les informations contenues dans les spectres RMN et prend en compte les proportions entre les aires des pics enregistrés. L'interprétation quantitative d'un spectre est relativement difficile comme le montre la *figure 5* où l'on constate en effet que le chauffage provoque d'importantes modifications chimiques avec comme conséquence l'apparition d'un ou plusieurs composés aldéhydiques dont l'aire des pics varie notablement. Il est difficile de se rendre compte de l'ampleur des transformations à partir des spectres. Les cartes factorielles produites par l'analyse en composantes principales permettent d'évaluer l'importance des changements opérés dans les échantillons en montrant les

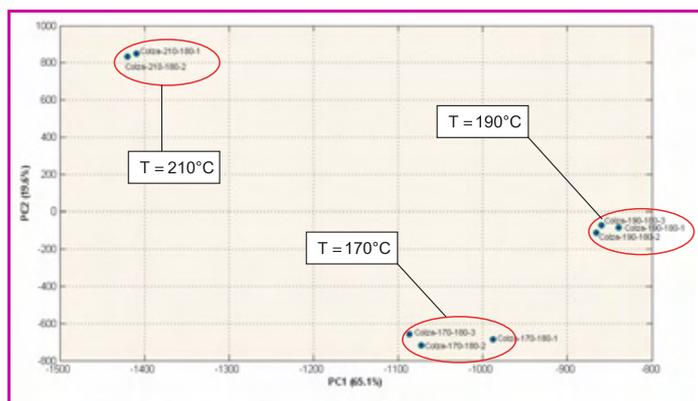


Figure 4 - Scores (CP1 vs CP2) pour l'huile de colza chauffée à 170, 190 et 210 °C pendant 180 min.

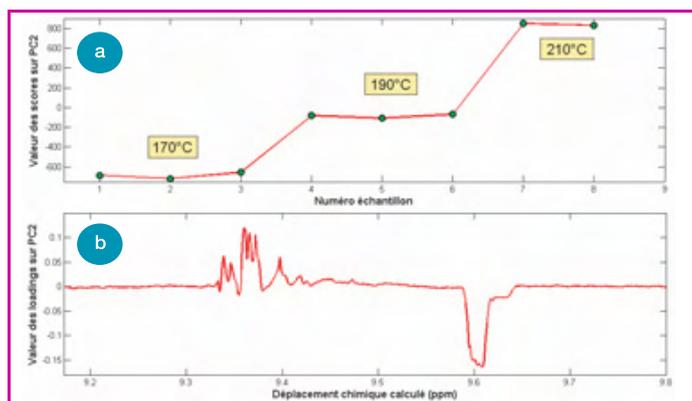


Figure 6 - Représentation des valeurs des loadings (a) et des scores (b) des échantillons d'huile de colza sur CP2.

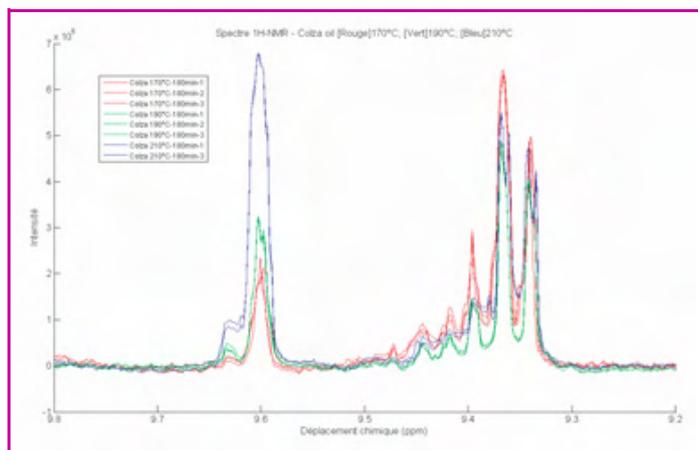


Figure 5 - Spectres des échantillons d'huile de colza chauffés à 170 (rouge), 190 (vert) et 210 °C (bleu) pendant 180 min.

distances qui séparent les différents groupes d'échantillons. On peut utiliser, dans ce cadre là, le centre géométrique des groupes pour calculer la distance qui sépare les groupes et comparer ces distances (calcul non présenté ici).

Enfin, il est souvent utile de représenter la valeur des coordonnées factorielles de chaque échantillon sur une composante principale donnée en fonction du numéro de l'échantillon dans la matrice : cette valeur est nommée « scores ». Cette représentation peut parfois mettre en évidence un lien particulier entre la composante principale et une des conditions analytiques. La figure 6a montre que l'axe CP2 est corrélé avec la température car les valeurs des coordonnées des échantillons sur cet axe augmentent avec la valeur de la température de chauffage.

On s'attendrait à avoir un ordre d'arrangement logique en fonction de la température sur CP1, car c'est cette composante qui présente toujours le pourcentage de variance le plus élevé. Or, on constate ici que ce n'est pas le cas. Les échantillons chauffés à 170 °C se trouvent situés entre ceux chauffés respectivement à 190 °C (à droite) et à 210 °C (à gauche) le long de CP1. Ceci est dû à la présence des pics entre 9,3 et 9,5 ppm dont l'évolution ne suit pas l'augmentation de la température. Ces pics ont un poids dans le calcul de l'ACP plus important que les pics situés entre 9,5 et 9,7 ppm. C'est la raison pour laquelle on observe leur évolution sur CP1, et l'évolution des pics situés vers 9,5 et 9,7 se retrouve quant à elle sur la seconde composante (CP2).

De façon complémentaire, il est d'usage de représenter l'importance des variables dans la construction des composantes principales. Ce graphique est nommé « contributions factorielles » ou « loadings » (figure 6b). Il précise quelles sont les sources de variation qui caractérisent le mieux les échantillons. Dans le cas de données spectrales, les loadings montrent, par exemple, quelles sont les bandes d'absorption ou les pics de RMN (intensité et déplacements chimiques) qui évoluent le plus pour un échantillon ou un groupe d'échantillons donné. La figure 6b indique que les pics situés vers 9,6 ppm ont une contribution négative sur la composante CP1 des loadings. Tandis que les pics situés entre 9,3 et 9,4 ppm ont des valeurs positives sur ce même axe. Pour comprendre ce que cela signifie, il faut regarder conjointement les scores sur la même composante (figure 6a). On comprend rapidement que les échantillons chauffés à 170 °C sont caractérisés principalement (rarement à 100 %) par l'évolution du massif aldéhydique vers 9,6 ppm car le signe des scores est le même que celui des loadings indiquant un comportement similaire. De la même manière, les échantillons chauffés à 210 °C sont fortement corrélés avec l'évolution des pics situés entre 9,3 et 9,5 ppm. Les scores sur PC2 indiquent un comportement intermédiaire des échantillons chauffés à 190 °C. Pour ces derniers, il est plus difficile de connaître les contributions de chaque massif de pics aldéhydiques sur le spectre RMN car l'évolution simultanée des deux types de protons intervient en proportions équivalentes sur CP2 dans la caractérisation de ces échantillons.

Conclusion

Notre but ici était d'évoquer par l'exemple un outil fondamental de la chimiométrie : l'analyse en composantes principales (ACP). Son application à des données issues de l'analyse d'huiles alimentaires par résonance magnétique nucléaire du proton permet une interprétation plus facile et plus riche de l'impact du procédé thermique utilisé qu'une simple intégration des pics RMN 1H enregistrés. Sa capacité à traiter des données multivariées telles que des spectres entiers fait de l'ACP une technique puissante et universelle aboutissant à des sorties graphiques d'une grande simplicité. L'ACP montre graphiquement les différences et/ou les ressemblances entre des échantillons ayant été soumis à des conditions d'analyse choisies (température, pression, temps, quantité de réactifs, procédés divers...). Les échantillons ayant des caractéristiques semblables se regroupent pour former des agrégats (nommés clusters) plus

ou moins distincts. Les échantillons possédant des caractéristiques chimiques éloignées se positionnent dans des clusters éloignés les uns des autres. L'examen des scores et des loadings nous renseigne sur l'origine chimique des variations présentes dans les données enregistrées et nous indique quelles sont les variables qui contribuent le plus dans la distinction de tel ou tel groupe d'échantillons. De nombreuses techniques s'appuient sur l'ACP, souvent comme étape préliminaire visant à compresser les données. Elle est souvent un point de départ dans l'analyse des données et constitue un outil exploratoire efficace.

Quelques éléments de bibliographie récents pour en savoir plus :

- Beebe K.R., Pell R.J., Seasholtz M.B., *Chemometrics: a Practical Guide*, Wiley, 1998.
- Gemperline P., *Practical Guide to Chemometrics*, 2nd ed., CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
- Bertrand D., Dufour E., *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*, 2^e ed., Tec & Doc, 2005.
- Goupy J., *La chimiométrie, Annales des falsifications, de l'Expertise Chimique et Toxicologiques*, 2009, 971, p. 41.
- Brereton R.G., *Exploratory Data Analysis*, John Wiley & Sons, 2009.
- Lavine B., Workman J., *Chemometrics, Analytical Chemistry*, 2010, 82, p. 4699.
- Miller J.N., Miller J.C., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6th ed., Pearson Prentice Hall, Harlow (England), New York, 2010.

Notes et références

- (1) La *métabolomique* ou *métabonomique* sont rencontrées indifféremment dans la bibliographie mais ont une signification voisine. Il s'agit de l'étude de l'ensemble des métabolites (sucres, acides aminés, acides gras, etc.) présents dans une cellule, un organe, un organisme. Au même titre que la génomique pour l'ADN, la métabolomique utilise la spectrométrie de masse et la résonance magnétique nucléaire pour suivre l'évolution globale de certains éléments clés de la physiologie des organismes. Le but recherché est la mesure globale des perturbations biochimiques causées par les maladies, les médicaments ou les produits toxiques. Une étude métabonomique ou métabolomique se déroule en trois étapes : le prélèvement de biofluides ou de biopsies contenant les marqueurs métaboliques et leur dosage, l'extraction de ces données métaboliques et enfin l'analyse des jeux de données. La dernière étape emploie des outils statistiques tels que l'analyse en composantes principales, les réseaux de neurones, en vue essentiellement d'isoler un petit nombre significatif de paramètres parmi ceux mis en évidence dans l'étude expérimentale.
- (2) *Univarié*, dans le sens qui ne se préoccupe que d'une source de variation à la fois, c'est-à-dire en termes statistiques, d'une seule variable.
- (3) Professeur de chimie analytique à l'Institut de Pharmacie de l'Université de Bruxelles, puis professeur de chimiométrie à l'Université Catholique de Louvain (Belgique). Voir www.vub.ac.be/fabi/DLM/ (visité le 23 août 2010).
- (4) Célèbre par ses contributions à la fondation des statistiques modernes (test du χ^2 , régression linéaire, analyse en composantes principales), Karl Pearson (1857-1936), mathématicien anglais, enseigna les mathématiques à l'Université de Londres de 1884 à 1933 et fut l'éditeur de *The Annals of Eugenics* (de 1925 à 1936). En bon disciple de Francis Galton (1822-1911), Pearson poursuit les travaux statistiques de son mentor, ce qui l'amènera à jeter les bases du calcul des corrélations (à la base de l'analyse en composantes principales) et marquera les débuts d'une nouvelle science : la biométrie.
- (5) Harold Hotelling : économiste et statisticien américain (1895-1973). Professeur d'économie à l'Université de Columbia, il est à l'origine de contributions importantes en statistiques dans la première moitié du XX^e siècle, telles que le calcul de variation, les fonctions de production fondées sur la maximisation des profits, l'utilisation de la distribution de Student pour la validation d'hypothèses qui mènera au calcul de l'intervalle de confiance.
- (6) Le terme « pattern recognition » est généralement employé dans la littérature.
- (7) Attention, ce terme se traduit en anglais par « calibration » et ne doit pas être confondu avec le « calibrage » d'un instrument qui est le recalage à l'aide d'un ou deux mesurages (« gauging » en anglais).
- (8) Statisticien français, ancien élève de l'École normale supérieure, professeur à l'Institut de Statistique de l'Université de Paris, fondateur de l'école française d'analyse des données dans les années 1960-1990, Jean-Paul Benzécri a développé des outils statistiques, notamment l'analyse factorielle des correspondances qui permet de traiter de

grandes quantités de données afin de visualiser et hiérarchiser l'information.

- (9) Par exemple, la réaction de cycloaddition de Diels-Alder entre un diène et un diéophile fait partie des réactions péricycliques qui peuvent se produire à 1 bar et à température ambiante ou après un léger chauffage ; il peut donc y avoir apparition de composés chimiques issus d'une telle réaction dès que l'on chauffe l'échantillon pourvu que les conditions d'espèces moléculaires mises en présence soient remplies : les recouvrements orbitaux des systèmes π mis en jeu dans ces réactions demandent un faible apport énergétique et sont favorisés par des considérations de géométrie d'orbitales et de densité électronique. En revanche, à température ambiante, les réactions nommées « transpositions sigmatropiques » se font difficilement et nécessitent un chauffage plus élevé car elles impliquent la destruction et la formation de plusieurs liaisons covalentes et π dans la molécule.
- [1] Workman J., The state of multivariate thinking for scientists in industry: 1980-2000, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2002, 60, p. 13.
- [2] Kowalski B.R., Chemometrics – Views and propositions, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1975, 15, p. 201.
- [3] Gemperline P., Future trends in chemometrics, *Practical Guide To Chemometrics*, 2nd ed., CRC Press, 2006.
- [4] Wold S., Chemometrics, why, what and where to next?, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1991, 9, p. 589 ; Wold S., Chemometrics; What do we mean with it, and what do we want from it?, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1995, 30, p. 109 ; Wold S., Sjöström M., Chemometrics, present and future success, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1998, 44, p. 3 ; Wold S., Trygg J., Berglund A., Antti H., Some recent developments in PLS modeling, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2001, 58, p. 131 ; Wold S., Berglund A., Kettaneh N., New and old trends in chemometrics. How to deal with the increasing data volumes in R&D&P (research, development and production) – with examples from pharmaceutical research and process modeling, *Journal of Chemometrics*, 2002, 16, p. 377 ; Wold S., Analysis of similarities and dissimilarities between chromatographic liquid-phases by means of pattern cognition, *Journal of Chromatographic Science*, 1975, 13, p. 525 ; Wold S., Pattern-recognition by means of disjoint principal components models, *Pattern Recognition*, 1976, 8, p. 127 ; Wold S., Enius G., Mathematics in service of man, *Chemtech*, 1978, 8, p. 770.
- [5] Kowalski B.R., Proceedings: Pattern recognition, *Cancer Chemother Rep 2*, 1974, 4, p. 43 ; Kowalski B.R., Chemometrics, *Chemistry & Industry*, 1978, p. 882 ; Kowalski B.R., Chemometrics, *Analytical Chemistry*, 1980, 52, p. R112 ; Kowalski B.R., Bender C.F., Solving chemical problems with pattern recognition, *Naturwissenschaften*, 1975, 62, p. 10.
- [6] Massart D.L., *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*, Elsevier, 1997 ; Massart D.L., Brereton R.G., Dessy R.E., Hopke P.K., Spiegelman C.H., Wegscheider W., *Chemometrics - Tutorials*, Elsevier, 1990.
- [7] Beebe K.R., Pell R.J., Seasholtz M.B., *Chemometrics: a Practical Guide*, Wiley, 1998 ; Gemperline P., *Practical Guide to Chemometrics*, 2nd ed., CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
- [8] Frankel E.N., Lipid oxidation, *Prog. Lipid Res.*, 1980, 19, p. 1 ; Frankel E.N., Volatile lipid oxidation products, *Prog. Lipid Res.*, 1983, 22, p. 1 ; Frankel E.N., Lipid oxidation - Mechanisms, products and biological significance, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1984, 61, p. 1908 ; Frankel E.N., Secondary products of lipid oxidation, *Chem. Phys. Lipids*, 1987, 44, p. 73 ; Frankel E.N., Biological significance of secondary lipid oxidation products, *Free Radic. Res. Commun.*, 1987, 3, p. 213.
- [9] Fosset B., Baudin J.-B., Lahitète F., *Chimie – Exercices et problèmes corrigés, 2^e année PC-PC**, Dunod, Collection J'intègre, 2006.



Christophe Cordella

est ingénieur de recherche INRA à l'Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement, INA-PG AgroParisTech*.

* INRA/INA-PG AgroParisTech, Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement, UMR 1145 GENIAL, Équipe Ingénierie Analytique pour la Qualité des Aliments, 16 rue Claude Bernard, F-75231 Paris Cedex 05.
Courriel : christophe.cordella@agroparistech.fr
www.chimimétrie.fr

Chimiométrie 2010 : 2-3 décembre 2010, Paris
www.chimimétrie.fr/chemom2010

Étude structurale d'ions moléculaires d'intérêt biologique en phase gazeuse

Couplage de la spectrométrie de masse et de la spectroscopie laser infrarouge

Jean Christophe Pouilly et Gilles Grégoire

Résumé La spectroscopie IR sur des ions d'intérêt biologique en phase gazeuse permet de sonder les propriétés structurales intrinsèques en l'absence des effets de solvant sur des systèmes parfaitement caractérisés en masse. Les premières études sur des systèmes modèles, acides aminés, petits peptides et substances naturelles, ont permis de déterminer les structures et les sites de protonation des molécules. En étendant ces études aux systèmes de plus en plus complexes, incluant de longues chaînes peptidiques ou des brins d'ADN, il est alors possible de caractériser des structures secondaires de biomolécules isolées en phase gazeuse et de les comparer à leurs structures natives. Il est maintenant envisageable d'étudier des complexes récepteur-ligand afin de caractériser la relation fonction-structure des molécules biologiques dans des systèmes où la stoechiométrie est parfaitement connue.

Mots-clés Molécules d'intérêt biologique, spectroscopie IR de photodissociation, spectrométrie de masse, électronebulisation, chimie quantique.

Abstract Structure of biological ions in the gas phase through resonant IR multiphoton dissociation spectroscopy. Gas phase IR spectroscopy of biologically relevant molecules is a powerful tool to probe their structural properties in a solvent free environment. The first studies on model systems, such as amino acids, short peptide chains and natural compounds, have proven that the structures and the protonation sites of those molecules can be determined. By studying larger and larger molecular systems, including long peptide chains or DNA strands, their secondary structures emerge and can be compared to their native structures. Nowadays, it becomes realistic to study receptor-ligand complexes in order to investigate the well known function-structure relationship in biological systems for which the stoichiometry is perfectly known.

Keywords Molecules of biological interest, IRMPD spectroscopy, mass spectrometry, electrospray, quantum chemistry.

La connaissance de la structure tridimensionnelle de macromolécules biologiques est une donnée essentielle pour établir le lien entre structure et activité biologique. Une protéine bioactive se trouve généralement dans une structure tertiaire ou quaternaire bien spécifique, et son mauvais repliement peut être la cause de dysfonctionnement grave, comme dans le cas des maladies à prions ou d'Alzheimer. De plus, les molécules exercent leur effet biologique en se liant à leur récepteur spécifique, interaction qui est gouvernée par leur structure moléculaire. La formation des structures tridimensionnelles ainsi que l'établissement de liaisons non covalentes réversibles impliquées dans la reconnaissance moléculaire d'une drogue sur son récepteur sont notamment déterminés par les interactions hydrophile, hydrophobe, de liaison hydrogène et de van der Waals. Caractériser au niveau atomique sur des systèmes modèles ces types d'interactions peut permettre une meilleure compréhension des facteurs déterminant la formation de structures spécifiques.

En phase condensée, la structure des biomolécules et de leurs complexes est le plus souvent obtenue par cristallographie X ou par résonance magnétique nucléaire (RMN). De plus, certaines structures secondaires ont des signatures

spectroscopiques caractéristiques qui peuvent être obtenues par des méthodes optiques, spectroscopie FT-IR, Raman, dichroïsme circulaire (CD). La spectroscopie FT-IR est basée sur l'absorption linéaire du rayonnement incident par la molécule dans l'échantillon. Lorsque la longueur d'onde excitatrice est en résonance avec un mode de vibration de la molécule, on enregistre une diminution de l'intensité lumineuse réfléchie ou transmise. En phase gazeuse, la densité des molécules est bien trop faible pour pouvoir détecter des variations d'intensité lumineuse. La spectroscopie IR repose alors le plus souvent sur une spectroscopie d'action, soit par double résonance IR-UV pour l'étude de molécules neutres [1], soit par photodissociation IR pour les molécules ionisées [2]. Ces études permettent de sonder les propriétés intrinsèques des molécules en l'absence des effets de l'environnement et se comparent donc directement aux calculs.

Les études en phase gazeuse de molécules d'intérêt biologique ont émergé depuis une vingtaine d'années grâce au développement de méthodes d'ionisation dites « douces », telles que l'électronebulisation (ESI). Ces méthodes de mise en phase gazeuse permettent d'étudier les formes ioniques, protonées ou déprotonées, de molécules intactes, non

dégradées et isolées. L'intérêt principal de la spectrométrie de masse est de connaître parfaitement la stœchiométrie des complexes moléculaires étudiés, par exemple pour étudier les effets de solvation en contrôlant le nombre de molécules d'eau en interaction avec le soluté [3]. Un deuxième avantage des études sur les espèces ioniques est de pouvoir les manipuler relativement facilement par des champs électrostatiques, de les piéger dans des trappes à ions afin de les sélectionner en masse, de les thermaliser et de les interroger par spectroscopie laser pendant des échelles de temps allant jusqu'à la seconde. Les premières études couplant spectrométrie de masse et spectroscopie laser ont permis de déterminer les structures de systèmes modèles, tels que les bases nucléiques de l'ADN, les acides aminés et les petits peptides, ainsi que des sucres [4], et sont maintenant étendues aux systèmes plus grands et complexes tels que de longues chaînes peptidiques [5] ou des brins d'ADN [6]. Ces premières études spectroscopiques sur des systèmes complexes ont notamment pour but de savoir si les structures natives observées en phase condensée sont conservées en phase gazeuse après désolvatation.

Les structures de molécules sont déterminées par comparaison entre les mesures spectroscopiques et les calculs de chimie quantique. Quand la taille des molécules devient de plus en plus grande, la surface d'énergie potentielle va présenter un nombre croissant de minima, et la possibilité de distinguer les différentes structures de ces molécules va dépendre de plusieurs facteurs. Quand les expériences sont réalisées à basse température, un nombre réduit de conformations de plus basse énergie, correspondant à des bassins sur la surface d'énergie potentielle bien séparés par des barrières, vont coexister [7]. Par contre, quand les études sont réalisées à température ambiante plus proche des conditions naturelles, l'énergie interne peut devenir plus grande que les barrières séparant les différents conformères et peut même permettre des tautomérisations telles qu'un transfert de proton entre différents groupements basiques [8]. Les molécules ne sont plus dans une géométrie figée mais explorent des bassins de plus en plus évasés correspondant à des familles de structures. Si l'étude des molécules d'intérêt biologique thermalisées à 300 K est souhaitable pour se rapprocher des conditions physiologiques, l'interprétation des signatures spectrales et le traitement théorique nécessaire à la prise en compte des effets entropiques restent une tâche difficile mais passionnante.

Technique expérimentale

Nos études ont été réalisées sur des ions à température ambiante par une technique spectroscopique récemment développée qui est applicable *a priori* à tous types d'ions : la spectroscopie IR résonnante de photodissociation induite par absorption multiphotonique (IRMPD). Les expériences ont été faites au Centre Laser Infrarouge d'Orsay (CLIO) sur une expérience d'accueil du groupe de Philippe Maître du Laboratoire de Chimie Physique. Les molécules sont dissoutes dans une solution aqueuse à des concentrations allant du micro au millimolaire, mises en phase gazeuse à pression atmosphérique par électronébulisation (ESI), entraînées sous vide à travers un capillaire, dirigées et piégées dans un spectromètre de masse, soit une cellule à résonance cyclotronique (ICR) [9], soit une trappe de Paul quadripolaire [10]. La différence principale entre les deux spectromètres est la présence d'un bain d'hélium dans la trappe quadripolaire, qui assure un plus petit confinement des ions et leur

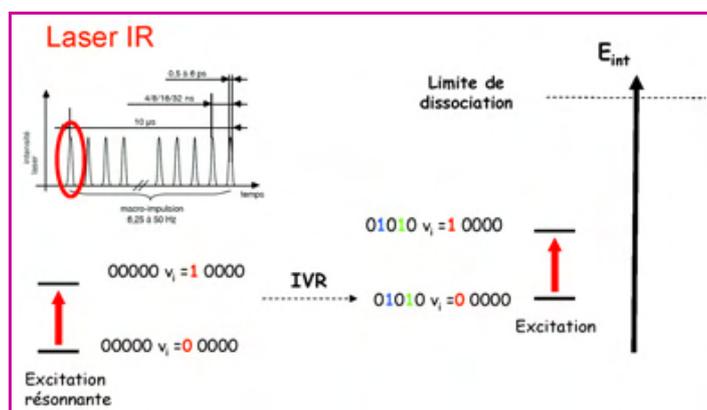


Figure 1 - Principe de la spectroscopie de photodissociation IR par absorption multiphotonique résonnante (IRMPD) et détail de la structure temporelle du laser à électron libre (en haut à gauche).

On considère que les modes vibrationnels sont tous dans leur niveau fondamental (...0000...). L'absorption d'un premier photon résonnant porte le mode v_i dans son état vibrationnel excité $v_i = 1$, les autres modes restant dans leur état fondamental. Par relaxation vibrationnelle intramoléculaire (IVR), l'énergie en excès est redistribuée vers les modes couplés de plus basse fréquence, le mode initialement excité v_i revient dans son état fondamental et peut réabsorber un nouveau photon issu du même train d'impulsion et donc à la même fréquence de résonance. Ce cycle est répété jusqu'à ce que l'énergie interne devienne supérieure à la limite de dissociation de la molécule, ce qui entraîne sa fragmentation qui est détectée par spectrométrie de masse.

thermalisation à température ambiante. Les ions piégés sont sélectionnés en masse et irradiés pendant plusieurs dizaines ou centaines de millisecondes, temps nécessaire à l'absorption séquentielle de dizaines de photons IR induisant la fragmentation. L'IRMPD est un mode d'activation lent, comparable aux expériences de dissociation induite par collision (CID) à basse énergie, et se caractérise donc par les mêmes voies de fragmentations de plus basses énergies.

Le laser à électron libre CLIO accordable dans le proche et moyen infrarouge (4-30 μm) permet d'enregistrer les taux de fragmentation des ions en fonction de la longueur d'onde d'excitation [11]. Le laser CLIO délivre des trains d'impulsion à 25 Hz, chaque macro-impulsion dure 8 μs et est composée de 500 micro-impulsions espacées de 16 nanosecondes (figure 1). Le processus multiphotonique est résonnant car l'absorption du premier photon dépend directement des modes de vibration de l'ion dans une conformation donnée. L'absorption séquentielle cohérente ne peut pas avoir lieu à cause de l'anharmonicité des modes de vibration : un photon résonnant sur une transition fondamentale $v = 0$ vers $v = 1$ est généralement hors résonance pour la transition $v = 1$ vers $v = 2$ et ainsi de suite. L'excitation multiphotonique résonnante intervient via un mécanisme d'absorption séquentielle incohérent [12]. Après l'absorption du premier photon, l'énergie absorbée est rapidement redistribuée sur les modes couplés de plus basses énergies par redistribution vibrationnelle intramoléculaire (IVR). Le mode initialement excité revient dans son état fondamental alors que l'énergie interne de la molécule augmente. Le processus d'IVR a un temps caractéristique qui dépend de la densité de mode à l'énergie d'excitation, qui est généralement bien plus court que la nanoseconde dès que le système possède une dizaine d'atomes, ce qui permet de réabsorber séquentiellement un autre photon résonnant sur la transition fondamentale. Ce processus est répété jusqu'à ce que l'énergie interne de la molécule soit supérieure aux limites de dissociation entraînant la fragmentation de l'ion. Un spectre de fragmentation IRMPD n'est donc pas strictement équivalent à un spectre

d'absorption. Si la position des bandes doit être retrouvée, le taux de fragmentation mesuré sur chaque transition ne peut se comparer directement à l'intensité linéaire d'absorption calculée à cause du caractère multiphotonique de l'excitation. Un mode vibrationnel « localisé », très peu couplé, sera caractérisé par un taux de fragmentation plus faible qu'un mode possédant la même force d'oscillateur, mais avec un IVR plus rapide.

Calculs de structures et des spectres IR

L'interprétation des spectres expérimentaux en termes de structures se fait par comparaison avec des calculs de structures de plus basses énergies par des méthodes de chimie quantique suivant deux approches. La première, qui est très majoritairement adoptée, consiste à rechercher d'une manière systématique les minima de la surface d'énergie potentielle, à optimiser les structures à 0 K et à calculer les fréquences IR des conformères de plus basses énergies. Pour des systèmes de petites tailles allant jusqu'à 50 atomes, les méthodes *ab initio* du type MP2 peuvent être employées, bien qu'en général les calculs sont réalisés par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour les molécules possédant plusieurs centaines d'atomes, il faut alors utiliser des méthodes hybrides de type QM/MM, où la partie d'intérêt est traitée par chimie quantique (QM), le reste de la molécule étant simulé à un niveau semi-empirique ou même classique, moins précis mais plus rapide [13]. L'analyse vibrationnelle est le plus souvent faite dans l'approximation harmonique avec l'introduction d'un facteur d'échelle pour compenser l'erreur faite par l'absence de prise en compte de l'anharmonicité [14-15]. La comparaison entre les spectres expérimentaux et simulés permet d'identifier les différentes conformations des molécules étudiées dès lors que celles-ci présentent des signatures spectrales bien différenciées, c'est-à-dire plus grandes que la résolution spectrale expérimentale. Pour des systèmes très flexibles avec un grand nombre de conformations proches en énergie, l'attribution en termes de structure des spectres expérimentaux n'est pas toujours possible d'une manière univoque.

Une autre approche plus proche des conditions expérimentales consiste à simuler l'hétérogénéité conformationnelle des molécules par dynamique moléculaire Car-Parrinello (CPMD) au niveau DFT à température finie (300 K) [16]. Les simulations par dynamique moléculaire sont essentielles pour étudier les changements conformationnels des ions à température ambiante où l'entropie peut jouer un grand rôle. Ce travail a été réalisé par le groupe de Marie-Pierre Gaigeot à l'Université d'Évry qui a développé cette méthode pour simuler les spectres IR. Dans la méthode CPMD, les noyaux atomiques sont traités classiquement par résolution des équations de Newton à température finie, alors que les électrons sont traités à un niveau quantique dans le formalisme DFT avec la fonctionnelle BLYP et une base atomique d'onde plane. Ce type de traitement théorique, très coûteux en temps de calcul, n'est applicable que sur des systèmes de taille relativement modeste. Afin de réduire les temps de calcul, la fonction d'onde électronique est déterminée par résolution de l'équation de Schrödinger une seule fois au début de la dynamique et est ensuite propagée adiabatiquement au cours de la dynamique des noyaux. Un spectre IR est tiré de la dynamique en calculant la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du moment dipolaire

au cours de la trajectoire. Le spectre simulé prend donc en compte sans approximation les effets anharmoniques lors de la dynamique à température finie.

Structures et sites de protonation dans les petits peptides

La détermination des sites de protonation les plus probables peut se faire soit par calcul de l'affinité protonique ou la basicité d'une molécule, soit expérimentalement par des méthodes cinétiques par comparaison avec des systèmes moléculaires de référence pour lesquels ces valeurs ont été bien établies. La spectroscopie IRMPD permet la détermination directe des sites de protonation en comparant le spectre IR expérimental avec le spectre simulé de chaque tautomère. Nous avons illustré par l'étude de dipeptides contenant le résidu alanine la compétition entre différents sites de protonation [17-18].

La dialanine protonée possède plusieurs sites de protonation, les deux groupements les plus basiques correspondant aux N terminal (noté A) et carbonyle C=O (noté O) de la liaison peptidique (figure 2). Les énergies libres à 300 K des différents tautomères optimisés au niveau DFT/B3LYP/6-31G* indiquent que seules les conformations A, et dans une moindre mesure les conformations O, peuvent être peuplées dans les conditions expérimentales. Pour les tautomères A, plusieurs conformères qui diffèrent par l'orientation du groupement carboxylique autour du squelette peptidique donnent un bon accord avec le spectre expérimental (figure 3). Par contre, le tautomère O pour lequel le proton a été transféré du N terminal au carbonyle adjacent ne permet pas de simuler correctement le spectre expérimental ; donc ce type de conformation ne peut être que très faiblement peuplée dans les conditions expérimentales. Pour le dipeptide Ala-His, il existe deux autres sites basiques sur le groupement imidazole de la chaîne latérale de l'histidine, l'azote (noté N) et le groupe NH (noté NH), qui rentrent en compétition avec les autres sites déjà évoqués pour la dialanine (figure 2). Les tautomères N sont les structures de plus basses énergies, mais il est nécessaire de prendre en compte plusieurs conformations qui diffèrent principalement par l'orientation du groupe imidazole autour de la liaison C_α-C_β pour reproduire le spectre expérimental. Ces deux exemples montrent bien que les sites de protonation peuvent être déterminés par spectroscopie IR, mais qu'il existe une grande hétérogénéité conformationnelle des molécules étudiées due à la température expérimentale (300 K). L'interprétation d'un spectre expérimental par comparaison avec des structures optimisées à 0 K (calculs « statiques ») n'est objectivement pas la bonne approche. Nous avons donc proposé d'appliquer la dynamique moléculaire Car-Parrinello (CPMD) pour rendre compte

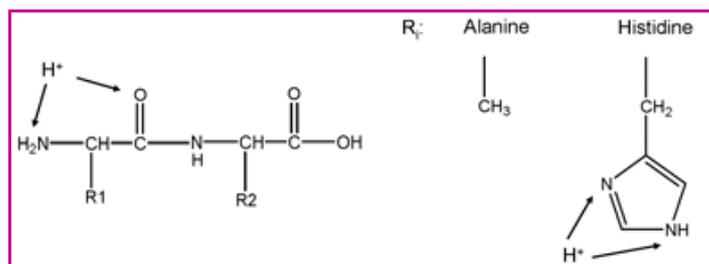


Figure 2 - Les différents sites de protonation dans les peptides, sur le N terminal, sur l'oxygène carbonyle et au niveau d'un résidu basique (histidine).

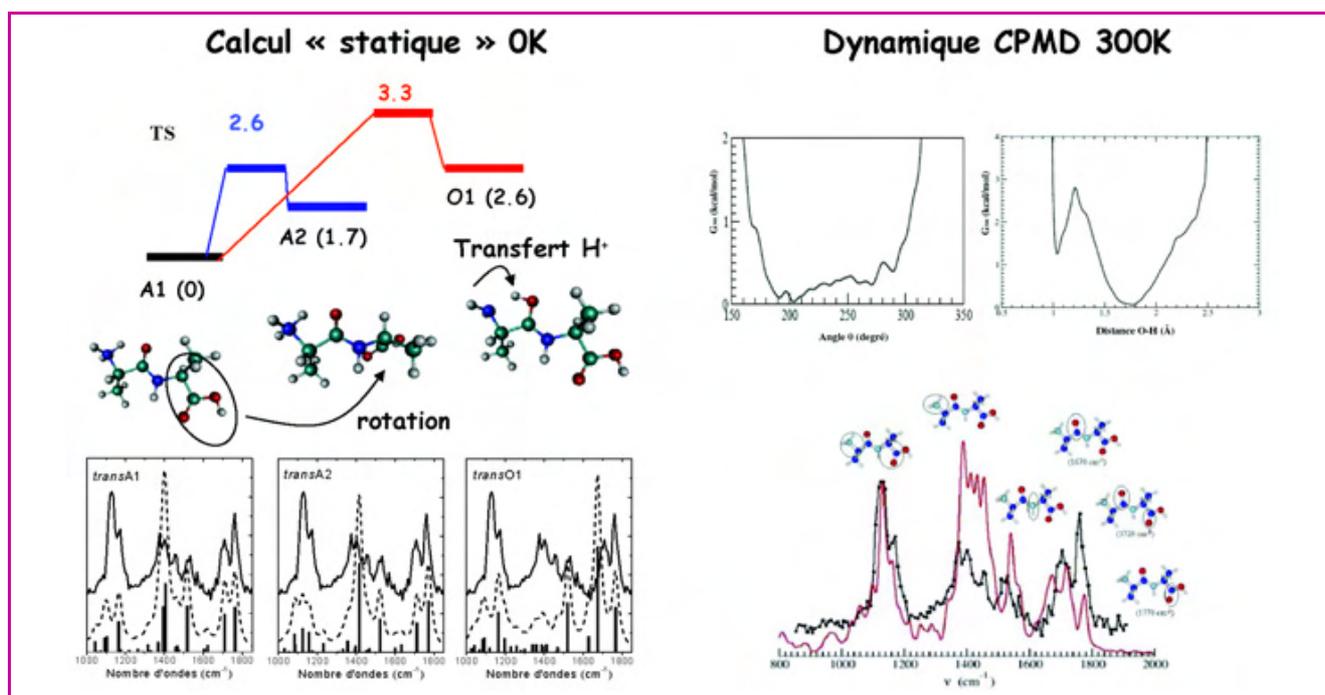


Figure 3 - Comparaison des traitements théoriques « statiques » à 0 K et des simulations par dynamique moléculaire Car-Parrinello à 300 K de la dialanine protonée.

À gauche, les énergies libres G_{300} des différentes conformations optimisées par le calcul statique de la dialanine sont données entre parenthèses en kcal/mol. Spectres IRMPD (trait plein) et théoriques (barres verticales et convoluées par une fonction gaussienne en pointillé) des trois structures considérées. À droite, profils d'énergie libre issus des dynamiques CPMD en fonction de l'angle dièdre CNCC (isomérisation A1/A2) et de la distance O-H (isomérisation A/O). Le spectre IR calculé (rouge) donne un bon accord avec le spectre IRMPD (noir).

explicitement des effets de température et de simuler le spectre vibrationnel de la dialanine protonée.

Plusieurs dynamiques ont été effectuées en partant des différents tautomères A et O de la dialanine et ont révélé deux résultats importants [8]. Premièrement, il y a une isomérisation complète entre les deux structures A1 et A2 qui diffèrent par l'orientation du groupe carboxylique autour de l'angle dièdre CNCC du squelette peptidique, à 200° et 285° respectivement. Le profil d'énergie libre en fonction de l'angle dièdre CNCC tiré des dynamiques CPMD montre bien que la transition entre les deux conformères est continue et sans barrière à 300 K, alors que les calculs « statiques » prévoient une barrière énergétique avec un état de transition à plus de 2 kcal/mol (énergie libre à 300 K avec correction de l'énergie de point zéro, *figure 3*). Deuxièmement, il existe un transfert de proton spontané entre le N terminal (A) et le carbonyle adjacent (O). Cet événement a une occurrence limitée mais correspond néanmoins à une forme métastable (isomère O) de la dialanine. Le profil d'énergie libre en fonction de la distance O-H⁺ (*figure 3*) est caractéristique d'un double bassin séparé par une barrière d'énergie libre (3 kcal/mol) entre les tautomères A et O.

Ce résultat illustre bien que la notion de structure figée dans la représentation « statique » n'a plus forcément de sens au vu de la dynamique moléculaire à 300 K. Le spectre IR simulé (*figure 3*) a été obtenu sur une moyenne des trajectoires issues de la dynamique CPMD initiées à partir des configurations A et O. Outre le problème de l'intensité des transitions relié à la technique IRMPD, l'accord avec le spectre expérimental est très satisfaisant, notamment pour la position et la forme des bandes vibrationnelles, avec la prise en compte explicite des effets de température et d'anharmonicité absents du traitement « statique ».

Notion de pharmacophore et effets de solvation

L'activité biologique d'une molécule est reliée à sa capacité à se lier d'une manière spécifique à son récepteur par formation de liaisons intermoléculaires non covalentes entre les différents groupements chimiques, les pharmacophores. L'acétylcholine est un neuromédiateur important des systèmes nerveux central et périphérique qui possède deux types de récepteurs, nicotinique et muscarinique. Dans sa forme bioactive, l'acétylcholine est chargée positivement au niveau du groupement ammonium triméthyle, comme ses deux agonistes, la muscarine et la nicotine, cette dernière étant protonée au niveau de l'azote quaternaire méthylé. Les deux éléments principaux impliqués dans la reconnaissance moléculaire spécifique de ces molécules au niveau des récepteurs sont une interaction cation- π entre le groupement chargé et des résidus aromatiques du récepteur (tryptophane et tyrosine), ainsi que la formation de liaisons hydrogène directes ou *via* quelques molécules d'eau au niveau de l'oxygène carbonyle O₃ (récepteur nicotinique) et ester O₄ (récepteur muscarinique). L'interaction de l'acétylcholine avec son récepteur correspond donc à une situation intermédiaire entre un système totalement solvaté et isolé où quelques molécules d'eau interagissent au niveau du récepteur. Dans le récepteur nicotinique, la distance entre les deux pharmacophores de l'acétylcholine, l'azote quaternaire N₇ et l'oxygène carbonyle O₃, doit être comprise entre 4,4 et 5,5 Å. Nous avons donc étudié ces trois molécules chargées par spectroscopie IR afin de déterminer leurs structures et les distances entre les différents groupes pharmacophores en phase gazeuse et aussi en phase liquide afin d'estimer l'influence de la solvation sur les paramètres structuraux [19].

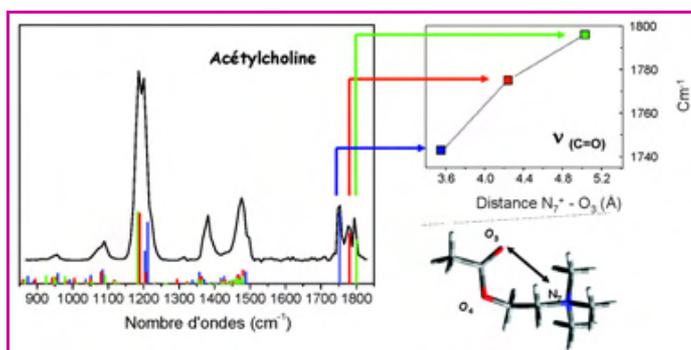


Figure 4 - Spectres IRMPD et simulés (barres verticales) des trois conformations de l'acétylcholine et relation entre la valeur mesurée de la vibration C=O carbonyle et la distance entre les deux pharmacophores N⁺ et O.

Ces molécules sont très flexibles et possèdent un grand nombre de conformations de basse énergie comme il a été montré dans de précédentes études théoriques [20]. Le spectre IRMPD de l'acétylcholine (figure 4) est caractérisé par une transition intense autour de 1 200 cm⁻¹ correspondant à l'élongation C-O ester ainsi que par la bande du C=O carbonyle qui présente trois transitions distinctes entre 1 750 et 1 800 cm⁻¹. Il faut donc prendre en compte les trois conformères de plus basses énergies afin de reproduire le spectre expérimental de l'acétylcholine en phase gazeuse à 300 K (figure 4). L'analyse du mode d'élongation C=O carbonyle permet de remonter directement à la distance entre les deux groupes pharmacophores de l'acétylcholine. En phase gazeuse, seule la conformation caractérisée par la bande C=O à 1 794 cm⁻¹ correspond à une distance N⁺-O₃ de 5,3 Å qui rentre dans l'intervalle des distances « bioactives », les autres conformères possédant une distance plus courte de 3,55 et 4,24 Å. Par contre, les quatre conformations simulées en phase liquide présentent une distance N⁺-O₃ comprise entre 4,6 et 5,2 Å, ce qui met en évidence la diminution d'une part de l'interaction électrostatique entre les deux pharmacophores et d'autre part de la flexibilité de l'acétylcholine en présence de solvant.

Le cas de la nicotine, et l'influence du solvant sur sa structure, sont encore plus intéressants. La nicotine possède deux cycles pyridine et pyrrolidine reliés par une liaison C-C. Elle possède également deux sites de protonation sur les azotes N₁(sp²) et N₁₂(sp³) des groupes pyridine et pyrrolidine (figure 5). Le site de protonation de la nicotine en phase liquide est sur l'azote du cycle pyrrolidine, et son spectre FT-IR en phase liquide présente une bande autour de 1 450 cm⁻¹ caractéristique des modes de pliage N₁₂-H⁺ dans le plan et hors plan. En phase gazeuse, le spectre IRMPD de la nicotine protonée présente une transition intense à 1 539 cm⁻¹ qui est caractéristique du mode pliage N₁-H⁺ correspondant au site de protonation sur le cycle pyridine. Ce résultat a permis de déterminer expérimentalement pour la première fois le site de protonation de la nicotine en phase gazeuse, différent de celui rencontré en phase liquide.

Vers l'étude de systèmes de grandes tailles : caractérisation de structures secondaires

L'étude des brins d'ADN est particulièrement intéressante car de nombreuses structures secondaires peuvent être formées dans ces systèmes, la plus connue étant la double

hélice de type Watson-Crick. Nous avons étudié un autre type de structure secondaire caractéristique des séquences d'ADN riches en guanine, les quartets de guanine, où quatre guanines coplanaires sont liées par liaisons hydrogène de type Hoogsteen. Quand les quartets sont remplis les uns sur les autres, ils forment des quadruplexes. Ce type de structure est rencontré notamment aux extrémités des chromosomes, les télomères. La séquence télomérique humaine est formée par une succession de motifs TTAGGG (T : thymine, A : adénine, G : guanine) qui se replie sur elle-même pour former des quadruplexes de guanine antiparallèles.

Les quadruplexes de guanine ont été caractérisés en phase condensée, notamment par spectroscopie FT-IR [21]. Si la technique électrospray permet de mettre en phase gazeuse des macromolécules et leurs complexes formés en phase liquide, la spectrométrie de masse ne permet pas d'affirmer que leur structure native est conservée en l'absence de solvant. Nous avons donc étudié différentes séquences d'ADN pouvant former des quadruplexes afin de déterminer par spectroscopie IR sur des ions sélectionnés en masse la signature spectrale d'une telle structure. Étant donné la grande taille des systèmes, l'interprétation des spectres expérimentaux ne peut pas se faire par comparaison avec des calculs de chimie quantique. Nous avons donc comparé la spectroscopie IR de brins de différentes tailles contenant une ou quatre répliques de séquences riches en guanine [6].

La séquence TGGGGT est un système modèle pour l'étude de quadruplexes parallèles en phase gazeuse. Elle forme un complexe tétramérique [(TGGGGT)₄ + (NH₄⁺)₃] qui a été caractérisé par spectrométrie de masse [22]. Les spectres IR des brins d'ADN dans la région 1 000-2 000 cm⁻¹ sont caractérisés par trois bandes principales, correspondant aux élongations symétriques (1 080 cm⁻¹) et asymétriques (1 260 cm⁻¹) des phosphates PO₂⁻ et des C=O carbonyle des bases nucléiques (thymine et guanine) autour de 1 700 cm⁻¹. On ne constate pas de déplacement significatif sur les bandes des phosphates alors que la bande des C=O carbonyle est déplacée dans le rouge de 25 cm⁻¹ entre le simple brin (1 720 cm⁻¹) et le complexe tétramérique (1 695 cm⁻¹). On peut noter que cette dernière valeur est très proche de celle mesurée en phase liquide (1 693 cm⁻¹), ce qui s'explique par le fait que l'eau n'est pas en interaction

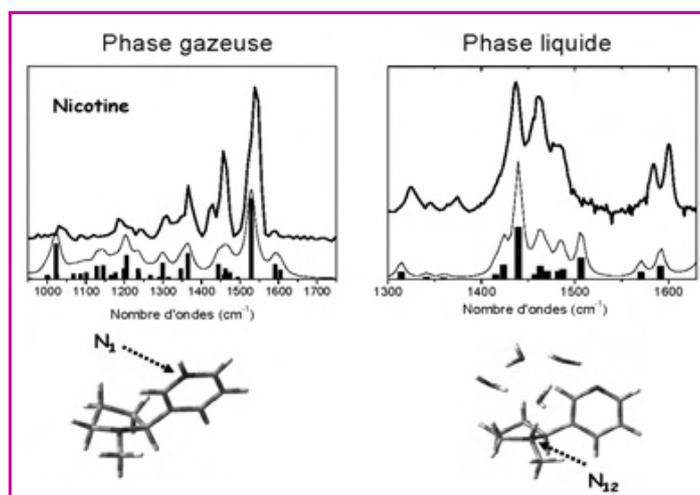


Figure 5 - Comparaison des spectres IR de la nicotine protonée en phase gazeuse (sur le cycle pyridine) et en phase liquide (sur le cycle pyrrolidine). En trait gras : les spectres expérimentaux ; en trait fin : les spectres convolués des transitions calculées (barres verticales).

directe avec les guanines liées au niveau des tétrades. La stœchiométrie du complexe avec l'ajout de trois ions ammonium et le décalage vers le rouge de la bande des C=O carbonyle confirme la formation en phase gazeuse de quadruplexes de guanine dans le système modèle TGGGGT.

L'étude de la séquence télomérique humaine TTAGGG a été faite en comparant les signatures spectrales du simple brin (noté T₁) détecté à la masse [TTAGGG]²⁻, du brin contenant quatre répliques (noté T₄) détecté à la masse [TTAGGG TTAGGG TTAGGG TTAGGG]⁵⁻ et de son complexe [T₄ + (NH₄⁺)₂]⁵⁻. Là encore, on observe un décalage progressif vers le rouge de la bande des C=O carbonyle (figure 6) entre [T₁]²⁻, [T₄]⁵⁻ et [T₄ + (NH₄⁺)₂]⁵⁻ avec l'apparition d'une bande dans le complexe à 1 685 cm⁻¹, valeur très proche de ce qui est mesuré en phase liquide pour les quadruplexes antiparallèles (1 681 cm⁻¹). La structure en quadruplexe est donc stabilisée par l'ajout de deux ions ammonium entre les trois plans des tétrades de guanine dans le brin contenant quatre répliques de la séquence télomérique humaine TTAGGG. Ce résultat ouvre la voie vers l'étude des complexes ADN-drogue, isolés et sélectionnés en masse, pour le ciblage de molécules thérapeutiques stabilisant la structure en quadruplexe des télomères [23].

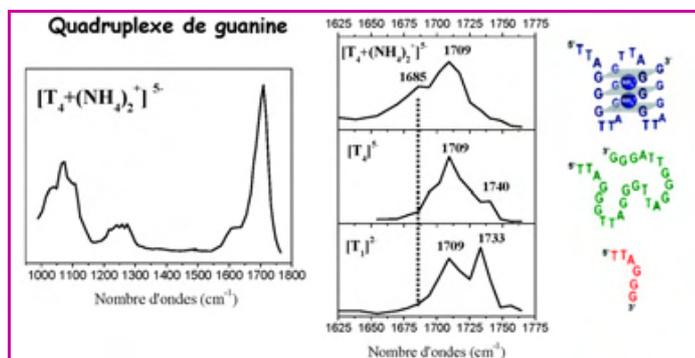


Figure 6 - Spectre IRMPD du complexe du brin d'ADN contenant quatre répliques de la séquence télomérique humaine détectée avec l'ajout de deux ions ammoniums. Le décalage vers le rouge de la bande des C=O carbonyle (1 685 cm⁻¹) est spécifique de la formation de quadruplexe antiparallèle.

Perspectives

Ces études ont montré la possibilité d'enregistrer les spectres IR d'ions biomoléculaires en phase gazeuse, isolés et sélectionnés en masse. La technique IRMPD est universelle, elle s'applique aux systèmes modèles tels que les petits peptides et aussi aux systèmes de plus grande taille contenant des centaines d'atomes. La résolution spectrale IR est néanmoins limitée par la résolution du laser à électron libre, mais surtout par l'élargissement rotationnel dû à la température proche des conditions physiologiques (300 K). Nous travaillons actuellement au développement d'une nouvelle source de mise en phase gazeuse de molécules d'intérêt biologique où les molécules et leurs complexes neutres ou ioniques, issus d'une désorption laser sur microgouttelettes directement sous vide, seront entraînés et refroidis rovibrationnellement dans une détente supersonique de gaz rare. Le but est alors d'étudier les complexes biomoléculaires de type récepteur-ligand dans des conditions au plus proche de leur forme native en solution, tout en connaissant parfaitement la stœchiométrie. Les études expérimentales sur les systèmes complexes de grande taille ouvrent aussi un nouveau challenge pour le traitement

théorique. Les données spectroscopiques tirées des expériences serviront sans aucun doute à tester et valider de nouvelles approches théoriques pour simuler les spectres IR de systèmes contenant plusieurs centaines d'atomes.

Remerciements

Les auteurs remercient toutes les personnes de l'équipe AMIBES du LPL, le groupe de Philippe Maitre du LCP, Jean-Michel Ortéga pour CLIO, Marie-Pierre Gageot de l'Université d'Évry pour les simulations CPMD et Valérie Gabélica de l'Université de Liège pour l'étude des quadruplexes de guanine.

Références

- [1] Mons M., Piuze F., Dimicoli I., *L'Act. Chim.*, **2007**, 314, p. 19.
- [2] Grégoire G., Velasquez J., Duncan M.A., *Chem. Phys. Letters*, **2001**, 349, p. 451.
- [3] Kamariotis A., Boyarkin O.V., Mercier S.R., Beck R.D., Bush M.F., Williams E.R., Rizzo T.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 905.
- [4] Eyley J.R., *Mass Spectrometry Reviews*, **2009**, 28, p. 448.
- [5] Stearns J.A., Seaiby C., Boyarkin O.V., Rizzo T.R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, p. 125.
- [6] Gabelica V., Rosu F., De Pauw E., Lemaire J., Gillet J.C., Pouilly J.C., Lecomte F., Grégoire G., Schermann J.P., Desfrancois C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 1810.
- [7] Stearns J.A., Guidi M., Boyarkin O.V., Rizzo T.R., *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127, p. 154322.
- [8] Marinica D.C., Grégoire G., Desfrancois C., Schermann J.P., Borgis D., Gageot M.P., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, p. 8802.
- [9] Bakker J.M., Besson T., Lemaire J., Scuderi D., Maitre P., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, p. 13415.
- [10] Mac Aleese L., Simon A., McMahon T.B., Ortega J.M., Scuderi D., Lemaire J., Maitre P., *Int. J. Mass Spectrom.*, **2006**, 249, p. 14.
- [11] Grégoire G., Gageot M.P., Marinica D.C., Lemaire J., Schermann J.P., Desfrancois C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, p. 3082.
- [12] Oomens J., Sartakov B.G., Meijer G., von Helden G., *Int. J. Mass Spectrom.*, **2006**, 254, p. 1.
- [13] Pouilly J.C., Grégoire G., Schermann J.P., *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, p. 8020.
- [14] Bouteiller Y., Pouilly J.C., Desfrancois C., Grégoire G., *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, p. 6301.
- [15] Bouteiller Y., Gillet J.C., Grégoire G., Schermann J.P., *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, p. 11656.
- [16] Gageot M.P., Sprik M., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, p. 10344.
- [17] Lucas B., Grégoire G., Lemaire J., Maitre P., Ortega J.M., Rupenyana A., Reimann B., Schermann J.P., Desfrancois C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, p. 2659.
- [18] Lucas B., Grégoire G., Lemaire J., Maitre P., Glotin F., Schermann J.P., Desfrancois C., *Int. J. Mass Spectrom.*, **2005**, 243, p. 105.
- [19] Seydou M., Grégoire G., Liquier J., Lemaire J., Schermann J.P., Desfrancois C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 4187.
- [20] Munoz-Caro C., Nino A., Mora M., Reyes S., Melendez F.J., Castro M.E., *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, **2005**, 726, p. 115.
- [21] Guzman M.R., Liquier J., Brahmachari S.K., Taillandier E., *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2006**, 64, p. 495.
- [22] Baker E.S., Bernstein S.L., Gabelica V., De Pauw E., Bowers M.T., *Int. J. Mass Spectrom.*, **2006**, 253, p. 225.
- [23] Hurley L.H., *Nature Reviews Cancer*, **2002**, 2, p. 188.



J.C. Pouilly

Jean Christophe Pouilly, ancien doctorant au LPL, est maître de conférences au Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique de Caen*.

Gilles Grégoire (auteur correspondant) est chargé de recherche au CNRS au



G. Grégoire

Laboratoire de Physique des Lasers (LPL) de l'Institut Galilée**. Il a reçu le **prix Jeune chercheur 2008 de la division de Chimie physique** de la SCF.

* Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, UMR 6252 CEA/CNRS/ENSICAEN/Université de Caen, 6 bd du Maréchal Juin, F-14050 Caen Cedex 4.
Courriel : pouilly@ganil.fr

** Laboratoire de Physique des Lasers, UMR 7538 CNRS-Université Paris 13, Institut Galilée, Avenue J.-B. Clément, F-93430 Villetaneuse.
Courriel : gilles.gregoire@univ-paris13.fr
http://www-lpl.univ-paris13.fr

Réalisations de dispositifs plasmoniques actifs

Yann Leroux, Claire Fave, Gaëlle Trippé et Jean-Christophe Lacroix

Résumé

En raison de la demande toujours croissante de miniaturisation de systèmes électroniques et photoniques, l'électronique moléculaire et les systèmes plasmoniques sont actuellement pressentis comme des technologies alternatives pour écrire, lire et stocker l'information. Cet article reporte la réalisation de nouveaux dispositifs plasmoniques actifs, dans lesquels la commutation électrochimique d'un film de polymère conducteur d'épaisseur nanométrique, entre son état réduit et oxydé, est utilisée pour contrôler, commuter et moduler la résonance des plasmons de surface de réseaux de nanoparticules d'or.

Mots-clés

Plasmon de surface, photonique, électrochimie, polymères conducteurs, nanostructure.

Abstract

Realization of actif plasmonic devices

Due to the continuously increasing demand for ultimate miniaturization of electronic and photonic systems, molecular electronics and plasmonic devices are currently booming as alternative technologies because of their very promising potential in writing, reading, storing, and processing information at the nanoscale. This paper reports new active molecular plasmonic devices in which the electrochemical switching of a nanometric film of conductive polymer between its reduced and oxidized state is used in order to control, switch, and modulate localized surface plasmon resonance of gold nanoparticle arrays.

Keyword

Surface plasmon, photonic, electrochemistry, conducting polymer, nanostructure.

Les évolutions technologiques vont se heurter prochainement à des limitations physiques incontournables. Ces deux dernières décennies ont vu s'accroître l'intérêt pour trouver des solutions au remplacement des semi-conducteurs conventionnels dans les systèmes électroniques et photoniques. L'électronique moléculaire et les dispositifs plasmoniques pourraient permettre de surmonter les limites physiques et économiques des dispositifs utilisant ces derniers et sont pressentis comme technologies alternatives pour écrire, lire et stocker l'information à l'échelle nanométrique. Les polymères conducteurs ou oligomères sont proposés et utilisés comme briques élémentaires en électronique moléculaire. Le transport et le transfert électroniques à l'échelle nanométrique au sein de molécules ou de jonctions métal/molécules/métal sont largement étudiés. La commutation électrochimique de polymères conducteurs a été démontrée comme étant un moyen facile de contrôler la structure électronique et donc les propriétés de molécules greffées [1]. Cette dernière approche est une possible interprétation du sens des deux mots « électronique moléculaire » où le transfert d'un électron unique dans quelques oligomères conducteurs peut potentiellement modifier les propriétés d'une nanoparticule métallique ou de quelques molécules greffées afin d'écrire, lire et stocker l'information sur ces objets. La plasmonique vise à utiliser notamment des nanoparticules métalliques, supportant des « plasmons de surface », pour la réalisation de dispositifs permettant de telles propriétés. Un plasmon de surface est défini comme étant une oscillation collective des électrons à la surface d'un métal (or, argent...). Une des propriétés de ces nanoparticules métalliques est de présenter une absorption dans le domaine du visible, nommée plasmon de surface. Des réalisations de plusieurs dispositifs plasmoniques, comme des filtres [2], des guides d'onde [3] (voir encadré p. 25) ou

encore des sources de lumière nanoscopique [4], ont déjà été démontrées. Néanmoins, pour que la plasmonique tienne toutes ses promesses, des dispositifs actifs comme des modulateurs ou des commutateurs seront nécessaires.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'étude et à la réalisation de dispositifs plasmoniques actifs, basés sur l'utilisation des propriétés électriques des polymères conducteurs couplées aux propriétés optiques de nanoparticules d'or, pour l'obtention de modulateurs et commutateurs plasmoniques.

Résultats et discussions

Concept

Si nous considérons une particule dont les dimensions (a, b, c) sont inférieures à la longueur d'onde incidente, nous pouvons appliquer l'approximation quasi statique et la polarisabilité, α , de cette particule peut être décrite par la formule suivante :

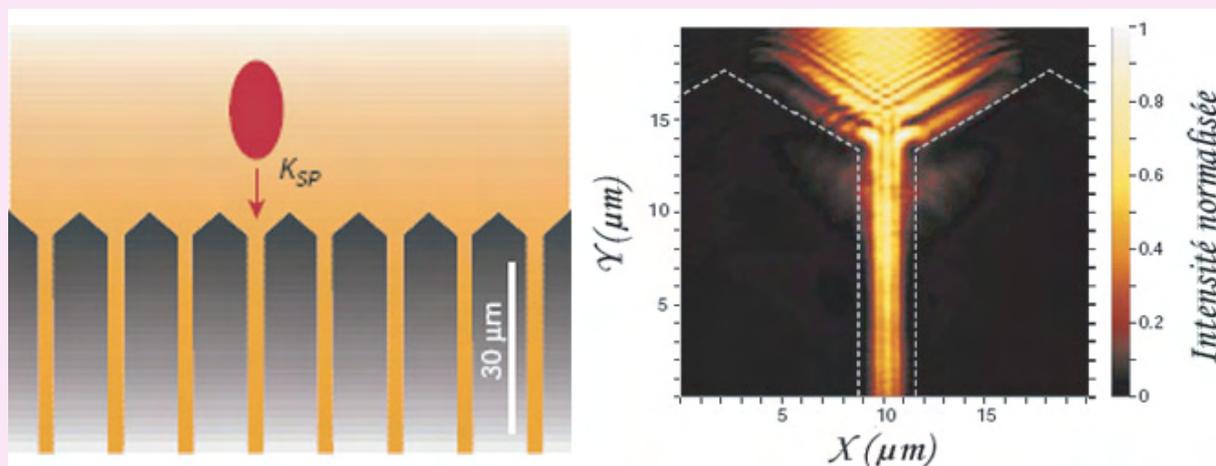
$$\alpha = \frac{4}{3} \pi abc \frac{\epsilon_M - \epsilon_1}{\epsilon_1 + L_i (\epsilon_M - \epsilon_1)} \quad (1)$$

avec ϵ_M la fonction diélectrique du métal, ϵ_1 la constante diélectrique du milieu environnant les nanoparticules, et L_i le facteur de forme des particules ($\Sigma L_i = 1$, et $L_i = 1/3$ pour une sphère).

D'après la formule (1), nous pouvons voir que la résonance plasmon de nanoparticules métalliques est très sensible à la taille et la forme des particules, ainsi qu'à la nature du métal utilisé mais aussi du milieu environnant les nanoparticules. La très grande sensibilité des résonances de plasmons de surface à leur environnement en a ainsi fait des candidats très étudiés pour la réalisation de capteurs, tant chimiques que

Le guide d'onde plasmonique, un exemple de dispositif plasmonique

Un des challenges économiques actuels est la miniaturisation de composés électroniques et photoniques. La plasmonique utilisant des matériaux nanostructurés peut potentiellement répondre à ces exigences, en contrôlant et manipulant la lumière à l'échelle nanométrique. En 2003, Barnes *et al.* ont démontré la possibilité de manipuler et contrôler la lumière en réalisant un guide d'onde plasmonique [3]. La partie gauche de la *figure* ci-dessous présente le dispositif nécessaire à la réalisation d'un tel guide d'onde. Celui-ci consiste en un dépôt d'un film d'or de 40 nm d'épaisseur sur un substrat de verre, avec des bandes de 2,5 μm de large. Le point rouge indique la portion du métal illuminé (800 nm) par réflexion interne totale. La partie droite montre une image de la propagation de l'onde plasmon de surface sur ce film d'or, réalisée grâce à un microscope à effet tunnel optique (PSTM). Elle démontre la propagation de l'onde plasmon de surface le long d'une des bandes d'or sur environ 15 μm .



Représentation schématique du guide d'onde réalisé par Barnes *et al.* (à gauche) et image PSTM de ce guide d'onde (à droite) obtenue lors d'une excitation par réflexion interne totale au niveau du point rouge du schéma de principe. D'après [3].

biologiques ou physiques. Certains dispositifs plasmoniques fonctionnant en configuration de Kretschmann (films d'or fins déposés sur des prismes) sont déjà commercialisés [5]. C'est ce « milieu environnant » qui va nous intéresser plus particulièrement, et que nous pouvons faire varier réversiblement en utilisant les propriétés redox de polymères conducteurs.

Afin de réaliser des dispositifs plasmoniques actifs, nous avons utilisé la polyaniline (PANI) comme polymère conducteur. Il est connu qu'il est possible d'électro-déposer facilement des films de PANI d'épaisseur nanométrique sur ITO (oxyde d'indium et d'étain, en anglais « indium tin oxide ») et or, mais aussi de commuter très rapidement ce genre de films entre son état réduit et isolant et son état oxydé et conducteur [6]. De plus, la polyaniline peut être électro-commutée un grand nombre de fois sans dégradation du signal électrochimique. Les réseaux de nanoparticules d'or présentant des plasmons de surface localisés, utilisés dans cette étude, ont été fabriqués par lithographie assistée par faisceau d'électrons [7]. L'obtention de ces réseaux de nanoparticules d'or et l'interprétation des résultats présentée ici n'a pu être possible qu'avec le concours de l'équipe Plasmonique, spectroscopies exaltées de surface de l'ITODYS (UMR 7086) à l'Université de Paris 7-Denis Diderot et l'équipe Nano-optique de l'Institute for physics de l'Université de Graz en Autriche.

Réalisation d'un premier dispositif plasmonique : le modulateur plasmonique

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'état redox de la PANI sur un réseau (réseau A) de nanoparticules d'or sphériques [8]. La *figure 1* présente les spectres d'extinction optique de ce réseau à l'air (courbe 1), dans l'eau (courbe 2), puis recouvert d'un film de PANI dans

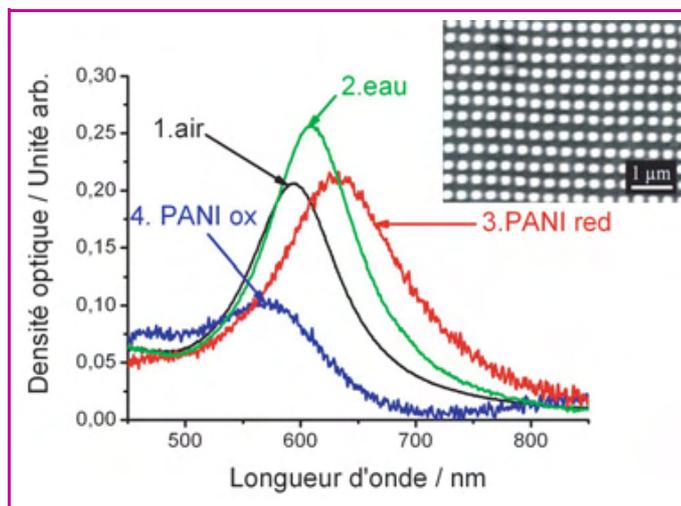


Figure 1 - Spectres d'extinction du réseau A (1) à l'air, (2) dans l'eau, (3) recouvert d'un film de PANI de 75 nm dans son état réduit, et (4) d'un film de PANI de 75 nm dans son état oxydé.

Réseau A : nanoparticules d'or sphéroïdales de diamètre $d = 150$ nm, de hauteur $h = 40$ nm. Le pas de réseau (Λ) utilisé est de 220 nm selon les deux directions du plan, appelé X et Y. Encart : Image MEB du réseau A.

son état réduit (courbe 3), et dans son état oxydé (courbe 4). La variation de la constante diélectrique du milieu environnant les nanoparticules d'or entre l'air et l'eau doit engendrer une modulation de la résonance plasmon du réseau A (d'après la formule (1)). Effectivement, nous constatons un déplacement de la résonance plasmon du réseau A vers les plus grandes longueurs d'onde, lorsque la constante diélectrique du milieu environnant les nanoparticules augmente. Cette expérience témoin confirme le caractère très sensible de ce type de

réseau de nanoparticules d'or à leur environnement. Sur la *figure 1*, nous pouvons aussi observer que le dépôt d'un film d'épaisseur nanométrique (100 nm) de PANI dans son état réduit induit un déplacement supplémentaire vers les grandes longueurs d'onde de la résonance plasmon (courbe 3). Cette première constatation nous permet, entre autres, d'estimer la valeur de la fonction diélectrique de la PANI dans son état réduit à une valeur plus importante que celle de l'eau. Plus important, lorsque nous électro-commutons la PANI, de son état réduit à son état oxydé (courbe 4), nous observons un important déplacement hypsochrome (plus de 60 nm) de la résonance plasmon, en deçà de celle obtenue à l'air, ainsi qu'une importante décroissance de la densité optique et une diminution de la durée de vie de la résonance plasmon (élargissement à mi-hauteur du pic observé). Cet effet est totalement réversible et a pu être observé répétitivement plus d'une heure en électro-commutant le système plus de 360 fois [8]. Cette première expérience valide le concept utilisé ici pour moduler réversiblement la résonance plasmon d'un réseau de nanoparticules d'or, en utilisant les propriétés redox d'un film de polymère conducteur.

Simulation

En utilisant un modèle de particule simple, il nous est possible de modéliser qualitativement le comportement optique observé en *figure 1*. Comme noté auparavant, le déplacement bathochrome de la résonance plasmon entre la présence d'un film de PANI dans son état réduit et l'eau indique clairement que la fonction diélectrique de la PANI dans son état réduit est plus importante que la constante diélectrique de l'eau. À l'inverse, l'effet hypsochrome observé lors de la commutation de la PANI dans son état oxydé indique que la fonction diélectrique de celle-ci, dans son état oxydé, est inférieure à celle de l'air. Le modèle de particule simple utilisé ici nous permet de calculer le facteur de rendement d'extinction (Q_{ext}) de particules métalliques suivant leur nature et forme, mais surtout de la constante diélectrique du milieu environnant ces particules. La *figure 2*

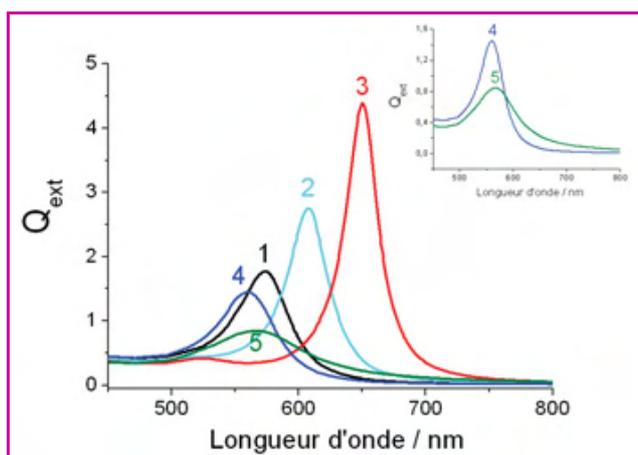


Figure 2 - Facteurs de rendement d'extinction calculés pour différentes valeurs de la constante diélectrique du milieu environnant les nanoparticules : 1) à l'air ($\epsilon_{\text{effec}} = 2,28$, courbe noire), 2) dans l'eau ($\epsilon_{\text{effec}} = 3,06$, courbe cyan), 3) recouvert d'un film de PANI dans son état réduit ($\epsilon_{\text{effec}} = 4$, courbe rouge), et 4) dans son état oxydé ($\epsilon_{\text{effec}} = 2$, courbe bleu et $\epsilon_{\text{effec}} = 2 + 0,5 i$, courbe verte).

Encart : agrandissement des courbes représentant la PANI dans son état oxydé, avec une fonction diélectrique complexe (courbe verte) ou réelle (courbe bleu).

présente les résultats qualitatifs obtenus avec ce modèle pour une nanoparticule d'or sphérique dans l'air (en utilisant une constante diélectrique effective prenant en compte le substrat d'ITO, courbe 1), dans l'eau (courbe 2), recouvert d'un film de PANI dans son état réduit (courbe 3) et dans son état oxydé (courbes 4 et 5).

Comme nous pouvons le voir sur la *figure 2*, la modulation obtenue avec ce système peut simplement s'expliquer par la variation de la fonction diélectrique de la PANI, lorsque celle-ci est électro-commutée de son état réduit à son état oxydé. Nous observons en même temps une diminution de la densité optique de la résonance plasmon dans ces conditions. L'encart de la *figure 2* présente l'effet induit par l'introduction d'une partie imaginaire dans la fonction diélectrique du milieu (fonction diélectrique complexe). Outre une diminution plus importante de la densité optique de la résonance plasmon, l'introduction d'une partie imaginaire engendre un élargissement à mi-hauteur de la résonance plasmon, c'est-à-dire une diminution de la durée de vie de la résonance plasmon comme observée dans la *figure 1*. L'observation d'une telle propriété est très intéressante. En effet, il serait alors possible d'obtenir une commutation totale et réversible de la résonance plasmon de particules métalliques si la partie imaginaire de la fonction diélectrique de leur milieu environnant était suffisamment importante pour que la durée de vie de ces plasmons soit quasi nulle. Dans la littérature, Baba *et al.* ont entrepris de déterminer expérimentalement les valeurs de la fonction diélectrique d'un film de PANI lorsque celui-ci passe de l'état réduit à l'état oxydé [9]. Deux observations principales ressortent de cette étude. La première est l'apparition d'une partie imaginaire dans la fonction diélectrique de la PANI lorsque celle-ci est dans son état oxydé et conducteur. La deuxième est que cette fonction diélectrique peut varier fortement en fonction de la longueur d'onde d'observation. Ainsi, selon la position de la bande plasmon étudiée, l'électro-commutation d'un film de PANI n'aura pas le même effet sur la modulation et/ou la commutation de celle-ci. La *figure 3* présente les facteurs de rendement d'extinction simulés en utilisant les valeurs de la fonction diélectrique de la PANI à deux longueurs d'onde différentes (632,8 et 1 152 nm) décrite par Baba *et al.* et en utilisant le modèle de particule simple, comme précédemment en *figure 2*.

Nous pouvons constater que pour un film de PANI donné, il est possible, suivant la longueur d'onde étudiée, d'obtenir soit une modulation soit une commutation de la résonance

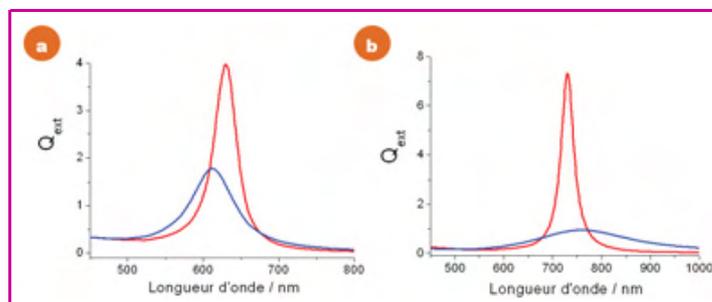


Figure 3 - Facteurs de rendement d'extinction calculés pour différentes valeurs de la fonction diélectrique de la PANI, a) sur un réseau virtuel de particules d'or présentant une résonance plasmon à 630 nm ($\epsilon_{\text{PANI red}} = 2$ et $\epsilon_{\text{PANI ox}} = 1,75 + 0,2 i$), et b) sur un réseau virtuel de particules d'or présentant une résonance plasmon à 740 nm ($\epsilon_{\text{PANI red}} = 2,05$ et $\epsilon_{\text{PANI rox}} = 2,2 + 0,9 i$).

Les valeurs de la fonction diélectrique de la PANI à différentes longueurs d'onde sont extraites des résultats présentés dans la référence [9].

plasmon. Comme mentionné précédemment, la position de la résonance plasmon de particules métalliques va être non seulement dépendante, pour un métal donné, du milieu environnant, mais aussi de la forme des nanoparticules (formule (1)). Ainsi, pour un réseau de nanoparticules d'or sphériques, nous obtenons une seule résonance plasmon. L'utilisation d'un réseau de nanoparticules d'or allongées va nous permettre d'obtenir deux résonances plasmons distinctes, une en polarisant la lumière selon le petit axe des particules et une selon le grand axe des particules. Nous obtenons donc un comportement anisotrope optique. En modulant la taille de ces particules allongées, il sera alors possible d'obtenir un réseau où l'effet de l'électro-commutation de la PANI ne sera pas le même du fait de la différence de longueur d'onde entre les deux résonances plasmons du même réseau de nanoparticules d'or allongées.

Réalisation d'un deuxième dispositif plasmonique : le commutateur plasmonique

La figure 4 présente les résultats obtenus sur un tel type de réseau (réseau B) ayant deux résonances plasmons distinctes suivant la polarisation de la lumière.

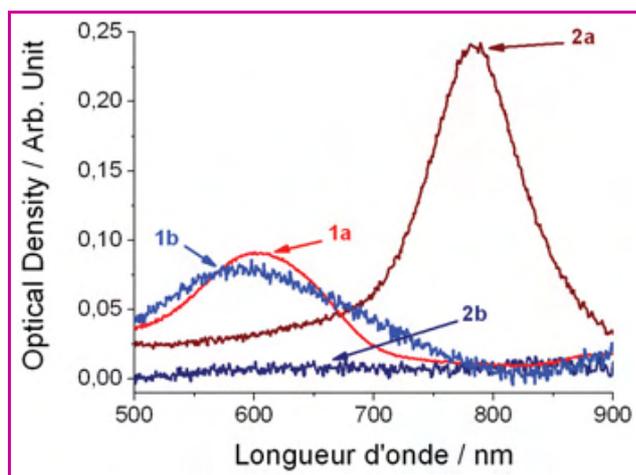


Figure 4 - Spectres d'extinction du réseau B avec une lumière polarisée suivant le petit axe (1) et le grand axe des particules (2) à l'air (a) et recouvert d'un film de PANI de 50 nm dans son état oxydé (b).

Réseau B : nanoparticules d'or allongées de hauteur $h = 40$ nm et de diamètre $2y = 280$ nm selon le grand axe des particules (axe Y) et $2x = 130$ nm selon le petit axe (axe X). Le pas de réseau est égal à 315 nm selon X et à 440 nm selon Y.

Une modulation (courbe 1b figure 4) de la résonance plasmon est obtenue lorsque la lumière est polarisée selon le petit axe des particules, mais on obtient une extinction totale (courbe 2b figure 4) lorsqu'elle est polarisée selon le grand axe des particules. Cet effet est réversible et a pu être observé pendant plus d'une heure d'électrocyclage [10].

Parallèlement aux résultats présentés ici, nous avons effectué une étude sur ces phénomènes de modulation et/ou commutation selon l'épaisseur de PANI déposée à la surface de réseaux de nanoparticules d'or [11]. Les résultats obtenus montrent que l'épaisseur du film de PANI contrôle

l'amplitude de la modulation de résonances plasmons de réseaux de nanoparticules d'or, mais permet aussi d'obtenir, pour un même réseau, soit un modulateur, soit un interrupteur de résonances plasmons. Une étude en potentiel nous a permis de mettre en évidence un contrôle progressif de la modulation de la résonance plasmon en fonction du potentiel appliqué au dispositif, c'est-à-dire en fonction du taux de dopage de la PANI. Il est alors possible de modifier avec précision les propriétés optiques de nanoparticules d'or en fonction du taux de dopage du polymère conducteur entourant les nanoparticules [11]. Enfin, des résultats similaires ont été obtenus en utilisant des colloïdes d'or déposés entre deux films nanométriques de polymère conducteur [12].

Conclusions et perspectives

La combinaison de polymères conducteurs et de nanoparticules d'or nous a permis de réaliser de nouveaux types de dispositifs plasmoniques actifs. Les propriétés redox de la PANI nous permettent de moduler et/ou commuter les propriétés optiques de nanoparticules d'or, sous forme colloïdale ou organisées en réseaux de nanoparticules lithographiées sur ITO. Il est alors possible, selon la forme des particules et leur organisation en réseaux, de réaliser des modulateurs et/ou des commutateurs plasmoniques réversibles. Le phénomène proposé, responsable de la différence de comportement observée sur les réseaux de nanoparticules d'or allongées, est basé sur la forte variation de la fonction diélectrique de la polyaniline à différentes longueurs d'onde. L'épaisseur du film de polyaniline est un autre moyen de contrôler les propriétés optiques de ces dispositifs, modulateur ou commutateur, ainsi que leur efficacité. Enfin, la commande extérieure nous permettant d'obtenir de telles propriétés optiques est le potentiel appliqué au système. Celui-ci permet de moduler et/ou commuter de façon progressive et réversible la résonance plasmon de surface localisé des réseaux de nanoparticules d'or utilisés. Des résultats similaires, en modulation, ont été obtenus sur des dispositifs à base de colloïdes d'or. Les perspectives liées à ce travail seraient l'utilisation d'autres polymères conducteurs, ainsi que l'étude du temps de commutation de ce type de dispositifs (forcement limité ici par les processus électrochimiques). Le concept développé ici est, selon nous, applicable à l'ensemble des dispositifs plasmoniques existant à l'heure actuelle. Les dispositifs plasmoniques développés par d'autres équipes comme des sources de lumière nanoscopique, des filtres ou encore des guides d'onde plasmonique sont une bonne représentation du type de dispositifs possible à améliorer. En effet, tous ces dispositifs innovants sont passifs (au sens électronique du terme). L'application de notre concept à ces dispositifs permettrait d'obtenir par exemple des routeurs d'onde plasmonique, en le couplant à des guides d'onde plasmonique, ou encore d'obtenir un interrupteur sur des filtres plasmoniques.

Les travaux présentés ici ont fait l'objet de citations dans trois brevets portant sur la réalisation de multiplexeur, de portes et de routeurs plasmoniques [13].

Des approches similaires mais couplant nanoparticules d'or et transistor plastique à effet de champ seront très certainement développées et devraient conduire à des dispositifs plasmoniques actifs tout solide.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier tous les collaborateurs ayant participé activement à la réalisation de ces expériences et résultats, et plus particulièrement Nordin Felidj, Johan Grand, Georges Lévi, Jean Aubard pour toutes les intenses discussions sur ce sujet, ainsi que Joachim R. Krenn, Johan Grand et Andreas Hohenau pour la réalisation des réseaux de nanoparticules d'or. Les auteurs remercient également le Ministère de la Recherche, le programme de recherche ANR (ANR06BLAN0296), ainsi que le projet de service d'échange autrichien Amadée 8/2006 pour leur support financier.

Cet article a été écrit suite à l'obtention du **prix de thèse 2008 de la division Chimie physique** de la Société Chimique de France (DCP-SCF) par Yann Leroux. Sa thèse, intitulée « Électrochimie sur surfaces nanostructurées et nano-électrochimie : des dispositifs plasmoniques actifs aux contacts atomiques », décrit notamment l'étude et la conception de dispositifs plasmoniques actifs, basés sur l'utilisation des propriétés de commutation de polymères conducteurs, dont il est question dans cet article, ainsi que la réalisation de contacts atomiques par voie électrochimique et l'étude de l'adsorption moléculaire sur ce type de fils quantiques. Cette dernière partie ayant déjà fait l'objet d'un article dans *L'Actualité Chimique*, elle n'est pas traitée ici [14-15].

Références

- Mangeney C., Lacroix J.-C., Chane-Ching K.I., Jouini M., Villain F., Ammar S., Jouini N., Lacaze P.-C., Conducting-polymer electrochemical switching as an easy means for control of the molecular properties of grafted transition metal complexes, *Chemistry-A European Journal*, **2001**, 7(23), p. 5029.
- Haynes C.L., Van Duyne R.P., Dichroic optical properties of extended nanostructures fabricated using angle-resolved nanosphere lithography, *Nano Letters*, **2003**, 3(7), p. 939.
- Barnes W.L., Dereux A., Ebbesen T.W., *Nature*, **2003**, 424, p. 824.
- Lezec H.J., Degiron A., Devaux E., Linke R.A., Martin-Moreno L., Garcia-Vidal F.J., Ebbesen T.W., Beaming light from a subwavelength aperture, *Science*, **2002**, 297(5582), p. 820.
- www.biacore.com
- a) Lacroix J.-C., Diaz A.F., Electrolyte effects on the switching reaction of polyaniline, *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, 135(6), p. 1457 ; b) Lacroix J.-C., Kanazawa K.K., Diaz A., Polyaniline: A very fast electrochromic material, *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, 136(5), p. 1308.
- Lamprecht B., Krenn J.R., Schider G., Ditlbacher H., Salerno M., Felidj N., Leitner A., Aussenegg F.R., Weeber J.C., Surface plasmon propagation in microscale metal stripes, *Applied Physics Letters*, **2001**, 79(1), p. 51.
- Leroux Y.R., Lacroix J.-C., Chane-Ching K.I., Fave C., Felidj N., Lévi G., Aubard J., Krenn J.R., Hohenau A., Conducting polymer electrochemical switching as an easy means for designing active plasmonic devices, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(46), p. 16022.
- Baba A., Tian S., Stefani F., Xia C., Wang Z., Advincula R.C., Johannsmann D., Knoll W., Electropolymerization and doping/dedoping properties of polyaniline thin films as studied by electrochemical-surface plasmon spectroscopy and by the quartz crystal microbalance, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 562(1), p. 95.
- Leroux Y., Lacroix J.-C., Fave C., Stockhausen V., Felidj N., Grand J., Hohenau A., Krenn J.R., Active plasmonic devices with anisotropic optical response: A step toward active polarizer, *Nano Letters*, **2009**, 9(5), p. 2144.
- Leroux Y., Lacroix J.-C., Fave C., Trippe G., Felidj N., Aubard J., Hohenau A., Krenn J.R., Tunable electrochemical switch of the optical properties of metallic nanoparticles, *ACS Nano*, **2008**, 2(4), p. 728.
- Leroux Y., Eang E., Fave C., Trippe G., Lacroix J.-C., Conducting polymer/gold nanoparticle hybrid materials: A step toward electroactive plasmonic devices, *Electrochemistry Communications*, **2007**, 9(6), p. 1258.
- a) Hyde R.A., Jung E.K.Y., Myhrvold N.P., Pendry J.B., Tegreene C.T., Wood Jr. L.L., Plasmon multiplexing, U.S. **2009**, Cont.-in-part of Ser. No. US 2007-649710, filed on 4 Jan 2007, now patentedPat. CODEN: USXXAM US 7627206 B2 20091201 AN 2009:1499953 ; b) Hyde R.A., Jung E.K.Y., Myhrvold N.P., Pendry J.B., Tegreene C.T., Wood Jr. L.L., Plasmon gate. US **2009**, Cont.-in-part of Ser. No. US 2007-649710, filed on 4 Jan 2007, now patentedPat. CODEN: USXXAM US 7542633 B2 20090602 AN 2009:668721 ; c) Hyde R.A., Jung E.K.Y., Myhrvold N.P., Pendry J.B., Tegreene C.T., Wood Jr. L.L., Plasmon router, US **2009**, Cont.-in-part of US Ser. No. 649,710. CODEN: USXXAM US 7505649 B2 20090317 CAN 150:317309 AN 2009:332226.
- Leroux Y.R., Fave C., Zigah D., Trippe-Allard G., Lacroix J.-C., Contacts atomiques par voie électrochimique en milieu eau/cyclodextrine : un pas vers des contacts atomiques encapsulés, *L'Act. Chim.*, **2008**, 320-321, p. 83.
- Leroux Y.R., Fave C., Zigah D., Trippe-Allard G., Lacroix J.-C., Atomic contacts via electrochemistry in water/cyclodextrin media: A step toward protected atomic contacts. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(40), p. 13465.



Y. Leroux



C. Fave



G. Trippé

Yann Leroux (auteur correspondant) est chargé de recherche au CNRS au Laboratoire de Matière condensée et Systèmes Electroactifs (MaCSE) de Rennes*. Il a effectué sa thèse au laboratoire ITODYS** et a reçu le **prix de thèse de la division Chimie physique en 2008**.

Claire Fave est chargée de recherche au CNRS, **Gaëlle Trippé** est ingénieur d'étude au CNRS, et **Jean-Christophe Lacroix** est professeur, à l'ITODYS**, Université Paris 7-Denis Diderot.



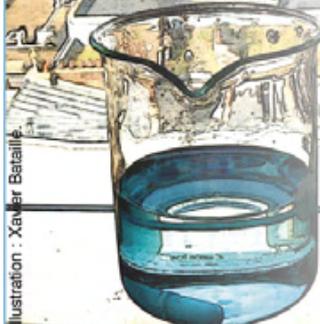
J.-C. Lacroix

* Laboratoire de Matière Condensée et Systèmes Electroactifs (MaCSE), Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, Bât. 10C, F-35042 Rennes Cedex.
Courriel : yann.leroux@univ-rennes1.fr

** ITODYS, Université Denis Diderot-Paris 7, Bâtiment Lavoisier, 15 rue Jean Antoine de Baif, F-75205 Paris Cedex 13.
Courriels : claire.fave@univ-paris-diderot.fr, trippe@univ-paris-diderot.fr, lacroix@univ-paris-diderot.fr

Ressources nationales de chimie

www.educnet.education.fr/rnchimie



RNChimie (Ressources nationales de chimie) est un site destiné aux enseignants des lycées généraux et technologiques, des BTS et des CPGE. Vous y trouverez plus de 600 protocoles de travaux pratiques, des recommandations pédagogiques, des cours, des exercices, des présentations sous forme de diaporamas télé-chargeables, des fiches techniques de TP, des informations relatives à la sécurité mais aussi de l'histoire des sciences, des informations et des données sur les techniques spectroscopiques et chromatographiques dont des données expérimentales directement utilisables. Vous y trouverez également des cours, TD et applications sur les plans d'expérience (mathématiques), des cours et exercices de génie chimique, des exemples de TP basés sur la démarche d'investigation.

**RNChimie, c'est 600 pages web,
700 fichiers doc/zip, 930 documents pdf
et des dizaines de diaporamas à votre disposition !**

© Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Direction de la technologie - SDTICE

Industrie chimique européenne : la reprise après la crise ?

Gilbert Schorsch

Les effets de la crise

Quelques chiffres

Pour amorcer l'analyse de l'effet de la crise économique sur l'industrie chimique européenne, commençons par examiner quelques chiffres publiés à ce jour dans les principaux magazines techniques.

- Les données des États-Unis – les premières publiées, de loin les plus élaborées – portent sur les vingt premières sociétés chimiques cotées [1]. D'octobre 2008 à mars 2010, elles montrent une chute suivie d'une reprise tout aussi rapide des variations trimestrielles des indicateurs les plus significatifs : jusqu'à 38 % du chiffre d'affaires (CA) et jusqu'à 65 % des bénéfices. Elles mettent aussi en évidence leur parfaite concomitance. L'activité de l'industrie chimique est bien le thermomètre sensible pour dessiner la carte de la santé de l'économie !

- Parmi les données allemandes publiées ensuite – plus limitées car annuelles et relatives aux dix plus grandes entreprises –, deux sociétés se singularisent : Merck et Bayer affichent en 2009 pratiquement les mêmes CA qu'en 2008, avec des bénéfices en recul de 15 % seulement [2]. Pourquoi cette bonne tenue ? Par désobéissance au dogme des analystes financiers, prompts à délivrer des impératifs de réorganisation à l'industrie chimique, mais incapables de prévoir la crise financière. Ces deux sociétés n'ont pas coupé les cordons de la chimie et des sciences de la vie. Au paroxysme de la crise financière, à la mi-janvier 2009, la capitalisation boursière de Bayer dépassait même celle de BASF [3]. Merck et Bayer sont restées fidèles à la bonne recette paysanne : « *ne jamais mettre ses œufs dans le même panier.* » En période de crise, ce dicton s'est avéré plus efficace que les recommandations de la Bourse, bien mises à l'épreuve de l'économie réelle !

- En France enfin, en l'absence de synthèse, il faut se référer à des résultats isolés. Comme leurs confrères étrangers, Arkema et Rhodia ont enregistré une baisse de l'ordre de 20 % de leur CA et des pertes nettes respectives à 170 et 132 millions d'euros (voir *tableau*). Air Liquide limite la baisse de son CA à 6,2 % et annonce un résultat net positif de 1 230 millions d'euros ! Pourvoyeur de gaz à tous les secteurs industriels dans le monde, Air Liquide figurait avec Bayer et Merck en bonne position dans le palmarès des capitalisations boursières déjà évoqué [3]. Ce classement de début 2009 ne faisait qu'anticiper ses bons résultats annuels.

Les données publiées plus récemment sur les cinquante premières sociétés chimiques mondiales cotées résument bien les chiffres précédents [4]. Elles affichent des baisses moyennes de leur CA de 19,6 % mais limitent celles de leurs bénéfices à seulement 6,2 %. Et pour cause, le classement intègre à présent des sociétés asiatiques récemment apparues, comme le chinois Sinopec, Formosa Plastics, l'indien Reliance ou le sud-coréen LG Chem.

Les résultats d'Arkema et de Rhodia pour 2009 et au 1^{er} semestre 2010 sont conformes à la moyenne des grands groupes.

Les chiffres des CA, EBITDA et résultats sont exprimés en millions d'euros.
*EBITDA : résultat d'exploitation courant augmenté des dotations aux amortissements comptabilisées dans le résultat d'exploitation courant.

		Arkema	Rhodia
Chiffre d'affaires	2007	5 675	4 781
	2008	5 633	4 763
	2009	4 444 (- 21,1 %)	4 031 (- 18 %)
	au 1^{er} semestre 2009	2 259	1 907
	au 1^{er} semestre 2010	2 913 (+ 29 %)	2 506 (+ 31,4 %)
EBITDA*	2007	518	758
	2008	498	664
	2009	310 (- 37,8 %)	487 (-28 %)
	au 1^{er} semestre 2009	127	113
	au 1^{er} semestre 2010	378 (+ 197 %)	447 (+ 295 %)
Résultat net	2007	122	129
	2008	100	105
	2009	- 172	- 132
	au 1^{er} semestre 2009	- 149	- 174
	au 1^{er} semestre 2010	159 (+ 206,7 %)	112 (+ 164,4 %)

Mais les entreprises cotées sont loin de représenter l'ensemble de l'industrie chimique, et le contenu des informations qu'elles délivrent n'est probablement pas toujours homogène.

De leur côté, les syndicats patronaux de la profession fournissent périodiquement des informations sur les ventes de leurs adhérents. En l'absence de données européennes actualisées, la comparaison des ventes 2008/2009 des entreprises chimiques en France – multinationales et PME confondues – fait état d'un recul de 9,7 % en moyenne, avec des différences importantes selon les secteurs d'activité. Cette valeur paraît optimiste comparée aux autres résultats disponibles.

Méfions-nous donc des seuls chiffres. Ils ne font qu'esquisser la face visible de l'iceberg. Le bilan de la partie invisible, celle du chômage et des entreprises disparues, reste à faire.

Quelques enseignements complémentaires

- Quelques observations plus générales permettent aussi de lire les répercussions de la crise. Grâce à l'appel d'air des pays dits émergents, la plupart des multinationales reconnaissent avoir réussi à limiter les effets de la crise.

L'effet conjugué de leurs exportations de produits fabriqués dans leurs pays d'origine et de leurs investissements à proximité des marchés demandeurs est venu à leur secours. Il faut en déduire que les PME – et particulièrement les françaises, petites et moins exportatrices – ont été touchées par le ralentissement de leurs ventes sur leurs marchés nationaux. De plus grande taille et davantage tournées vers l'exportation, leurs consœurs allemandes ont mieux résisté. Les entreprises chimiques des pays développés ont donc traversé l'épreuve de façon différenciée.

- Une deuxième conséquence mérite d'être prise en considération. La crise a freiné la mise en œuvre de nombre de bonnes intentions apparentes. Son spectre a plané sur les discussions des « Grenelle 1 et 2 de l'environnement » en France, sur la « taxe carbone » en Europe, et sur le Sommet de Copenhague consacré au changement climatique. La prime à la casse a pris le dessus sur les émissions de gaz à effet de serre ! La voix de l'European Chemical Agency (ECHA) en provenance d'Helsinki, sur la sécurité des produits, est devenue moins audible, du moins à l'extérieur du cercle des initiés. Dans l'urgence, la crise a eu le mérite de fixer clairement la priorité : c'est l'emploi. Et c'est tant mieux !

- Ironie du hasard enfin : 2009, l'année de crise, coïncidait aussi avec la célébration de Darwin. Tout naturellement, la crise a opéré la sélection des entreprises performantes. Toutes les entreprises qui subsistent – quels que soient leur taille et leur statut – ont fait preuve de remarquables capacités d'adaptation et de gestion de leurs moyens de production et de financement. Elles sortent ainsi renforcées de la crise, prêtes à affronter les défis à venir. Et c'est tant mieux... À titre d'exemple, à la fin du 1^{er} semestre 2010, Arkema affichait sa « meilleure performance historique » et Rhodia annonçait une « rentabilité record » ! Mais il serait intéressant de comparer en détail le comportement des sociétés américaines, plus enclines aux licenciements, avec celui des sociétés européennes, plus conscientes de leurs responsabilités sociales.

l'équation à résoudre est clairement posée :
« reprise = croissance économique + développement durable »

Les conditions de la reprise

À présent, le responsable de la crise est parfaitement identifié et unanimement reconnu : c'est l'endettement. À tous les niveaux, particuliers, banques et états ont vécu au-dessus de leurs moyens, c'est-à-dire à crédit. La dérégulation du système bancaire a engendré la crise économique. Ébranlées, les fondations de l'édifice chimie ont résisté à la tempête. Les résultats du premier semestre 2010, par rapport à son équivalent 2009 très décevant, sont forcément encourageants. La reprise se dessine, mais fragile encore. En attendant une véritable régulation du système financier, des plans de relance sont en préparation. Le deuxième semestre demeure incertain.

L'équation à résoudre

Un peu partout en Europe, dans la chimie et en aval de la chimie, des emplois ont été supprimés, des usines fermées. Par manque d'emplois, les reclassements se sont avérés difficiles. Tant au niveau national – pôles de compétitivité, subventions de l'Agence Nationale de la Recherche... – qu'à celui de leurs équivalents européens – 7^e PCRD, bourses de l'« European Research Committee »... –, les aides mises en place avant la crise pour favoriser l'innovation tardent encore à prouver leur efficacité.

Durant la crise, les dirigeants des entreprises européennes, en liaison avec les pouvoirs publics, ont démontré leur souci de leurs responsabilités sociales. Les catastrophes naturelles de l'été leur ont aussi rappelé leurs responsabilités environnementales. Plus que jamais, l'équation à résoudre est clairement posée : « reprise = croissance économique + développement durable ». Une croissance au service du développement durable ou un développement durable pour stimuler la croissance ? Qu'importe ! L'entrelacement entre ces deux ingrédients de la reprise est évident, et leur ajustement s'avère subtil. L'identification des bons ferments pour faire lever la pâte reste à faire ! La porte de la reprise s'avère étroite [5]. Comment l'entrebâiller ? Les deux orientations suggérées ne sont contradictoires qu'en apparence.

Reserrer les rangs pour s'adapter plus vite

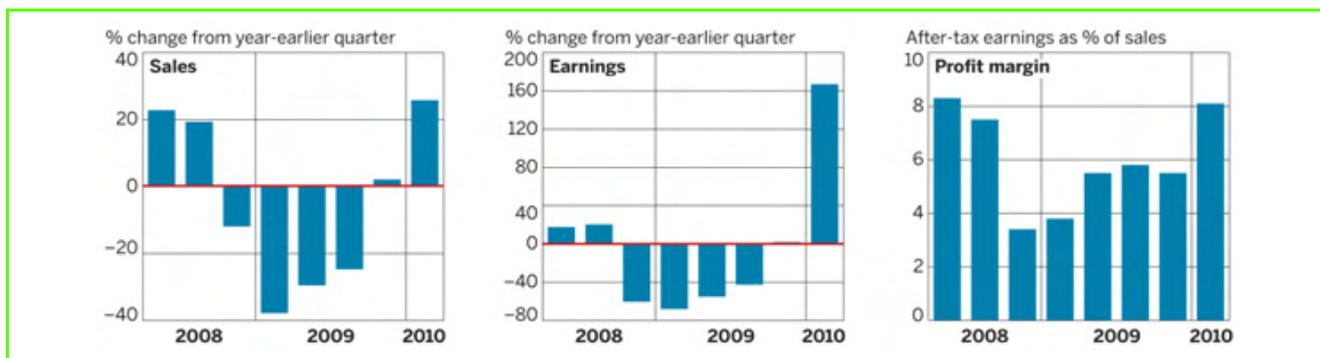
Comme la bicyclette, la chimie avance sur deux roues : l'université et l'industrie. À présent, les structures de concertation sont en place un peu partout en Europe. Le but de la compétition est clairement fixé ; c'est la création d'emplois. Dorénavant, cet indicateur de la conjugaison des performances collectives doit prendre le pas sur le nombre de publications et le nombre de brevets, des indicateurs de performances trop individuels dans le contexte actuel.

Pour identifier des projets porteurs de vrais emplois, compétitifs et pérennes, les deux communautés doivent renoncer momentanément à sacrifier à leurs dieux favoris, « connaissance pure » et « innovation technologique ». En période de pénurie, en l'absence d'une véritable stratégie industrielle européenne, elles doivent ensemble, en concertation avec les pouvoirs publics, mieux cibler les secteurs prioritaires, proposer une stratégie qui intègre innovations technologiques et socio-économiques, fixer leurs

objectifs communs, concentrer les moyens sur l'essentiel, bref accepter de passer du « futile » à « l'utile », c'est-à-dire à l'essentiel, au vital. À présent, il s'agit de s'occuper et de parler des vrais problèmes – la

sécurité des produits, le choix des matières premières pour remplacer progressivement celles d'origine fossile, la contribution de la chimie aux nouvelles énergies (pour faire court)... – et de ne pas seulement occuper des équipes de projets.

Pour le moment, la faiblesse de la demande dans les pays développés a été contrebalancée par le dynamisme en Asie. Comme déjà dit, cet appel d'air a permis de limiter les dégâts. En Europe, les grands groupes en ont profité davantage que les PME. Une chimie à double vitesse – des multinationales à l'international et des PME limitées à leurs marchés nationaux – n'est pas durable donc pas viable. L'Allemagne a mieux su gérer cette dualité que la France. Il s'agit de progresser globalement, et pas seulement dans les pays dits émergents. Il ne faut pas négliger les pays développés en quête d'un mode de vie adapté aux évolutions incontournables. Le slogan « penser globalement et agir localement » doit aussi s'appliquer en France, où les PME ont souvent été les oubliées des réflexions stratégiques. Le gisement d'emplois des PME doit y être mieux exploité. C'est pourquoi il faudra aussi multiplier les ponts entre multinationales et PME. Ensemble, elles doivent exploiter les opportunités qu'offrent les exportations, mais aussi les innovations dont nos concitoyens ont besoin chez eux pour prendre plus vite les virages qui s'imposent. Les



L'industrie chimique américaine du 2^e trimestre 2008 au 1^{er} trimestre 2010 (chiffres d'affaire, bénéfices et profits).

Reprinted with permission from Voith M., Brisk rebound for chemical earnings, *Chem. Eng. News*, 17 mai 2010, 88(20), p. 19.

PME, laboratoires grandeur nature pour creuser les nouvelles fondations que l'industrie chimique doit bâtir ? Après les services et les commerces de proximité, pourquoi pas une industrie chimique de proximité, à l'interface des ressources locales, de la grande industrie et des besoins locaux ? Bref, un « marché local ».

Si des initiatives intéressantes de ce type émergeaient des pôles de compétitivité à présent en place, *L'Actualité Chimique* se ferait un plaisir de les publier.

S'ouvrir au grand public en informant plus et mieux

La reprise implique un double changement simultané : les acteurs professionnels devront revoir leurs pratiques courantes et les citoyens-consommateurs changer leurs comportements. Cette simultanéité représente un défi pour tous.

Pour que le grand public devienne acteur des évolutions nécessaires, il ne suffira plus de simplement communiquer. Il faudra l'informer réellement, plus et mieux. Les responsables universitaires et industriels n'en ont pas toujours conscience. Durant la crise, les sociétés cotées ont toutes maintenu leurs conférences de presse financières, statutaires reconnaissons-le. Par souci d'économie, les sociétés qui organisaient des rendez-vous avec la presse technique ont profité de la crise pour les supprimer. Seules Wacker, Lanxess et BASF les ont maintenus. Nos concitoyens ont besoin d'être réconciliés avec la chimie, rassurés sur la sécurité des produits qu'ils utilisent quotidiennement. Ils doivent être informés clairement sur le compromis bénéfices/risques des nouvelles technologies, porteuses des évolutions. Le débat public sur les nanotechnologies en France a récemment montré les difficultés d'un dialogue constructif, et les limites d'une confrontation sans écoute ni concession. Il faut trouver le bon niveau d'échange et une pédagogie plus adaptée, par suite d'une connaissance fragmentée d'un côté, d'un discours trop technique de l'autre. L'information réciproque permettra d'éviter sectarisme et mauvaise foi. L'Année internationale de la chimie en 2011 vient à propos ; elle devrait fournir l'occasion d'illustrer et de faire comprendre l'apport des scientifiques et des industriels, de jeter des ponts en direction du grand public.

Conclusion : la chimie, une chance pour l'Europe

Les besoins des pays émergents – accès au logement, infrastructures de transport, équipements industriels... – ont

permis de limiter la baisse de la demande dans les pays développés. Dans ceux-ci, le secteur des biens de consommation courante – nourriture, hygiène et santé... – a moins souffert que les secteurs exigeant des investissements de la part des entreprises et des particuliers, touchés ou craignant de l'être par le chômage. La crise a mis en lumière, comme un boomerang bienfaiteur, l'effet de la mondialisation, c'est-à-dire la solidarité intercontinentale, qui tend à égaliser les niveaux de vie, entre économies solvables.

Présente dans l'ensemble de ces divers secteurs, la chimie européenne a été exposée et touchée brutalement par la déstabilisation de l'économie mondiale. Elle s'est ressaisie rapidement car elle couvre l'ensemble des besoins des populations, quel que soit leur pouvoir d'achat. Mais il ne faut pas se leurrer.

Cette reprise fragile coïncide avec la remise en cause des paradigmes sur lesquels l'économie et la chimie mondiales se sont développées – prédominance des matières premières fossiles non renouvelables, grandes unités de production avec les risques qu'elles représentent, le tout économique, au mépris de la dignité humaine... À brève échéance, les fondations de la chimie seront à revoir.

Par son poids, son expérience, par les valeurs aussi qu'elle porte, la chimie européenne est prête à affronter ce défi [6]. Si des contraintes socio-législatives trop lourdes ne la pénalisent pas vis-à-vis de ses concurrents des autres continents, elle a la volonté et des chances de le relever !

Références

- [1] Voith M., *C & EN*, 2010 : Sales and earnings tumpositive, 22 fév., p. 21 ; Brisk rebound for chemical earnings, 17 mai, p. 19.
- [2] Buhlman M., Verloren und trotzdem zufrieden, *Nachrichten aus der Chemie*, mai 2010, p. 551.
- [3] *La Tribune*, 15 janv. 2009.
- [4] Tullo A., Global top 50, *C & EN*, 26 juillet 2010, p. 13.
- [5] Industry adapts to era of low demand, Facts & Figures, *C & EN*, 5 juillet 2010, p. 31.
- [6] Schorsch G., De « la chimie en Europe » à « la chimie pour l'Europe », 2005, 283, p. 38.



Gilbert Schorsch

est chargé de la rubrique « Industrie » de *L'Actualité Chimique**.

* 28 rue Saint-Dominique, 75005 Paris.
Courriel : cgschorsch@aol.com

Synthèse totale de l'aplysamine 6 et de ses dérivés

Une approche de la démarche d'investigation

William Erb et Elina Payet

Résumé	La synthèse de molécules bioactives est un sujet de choix pour appliquer les concepts de la démarche d'investigation. Cet article montre comment la synthèse totale de l'aplysamine 6 a pu être intégrée dans le cadre de travaux pratiques, quels ont été les principaux résultats et comment cette approche a été perçue.
Mots-clés	Synthèse totale, démarche d'investigation, aplysamine 6, analogues, travaux pratiques.
Abstract	Total synthesis of aplysamine 6 and derivatives Total synthesis of biologically active products has been proposed to students following concepts of investigation approach. This paper reports the completion of the total synthesis of aplysamine 6 during organic lab sessions, the results and how this concept has been felt by students.
Keywords	Total synthesis, aplysamine 6, derivatives, teaching.

La démarche d'investigation

L'enseignement expérimental de la chimie en France a vu ces dernières années se développer la démarche d'investigation, une méthode d'apprentissage fondée non plus sur la simple mise en œuvre d'un protocole expérimental mille fois répété, mais sur l'aptitude des étudiants à concevoir une démarche scientifique complète : identifier les problématiques du sujet proposé et les expériences permettant d'y répondre, expliquer les résultats et les communiquer [1]. Cette démarche permet de faire passer l'étudiant de simple spectateur à acteur de son apprentissage, augmentant fortement son intérêt pour ces travaux pratiques d'un nouveau type.

Au cours de leur cursus, les élèves de l'École Polytechnique ont la possibilité de suivre des Modex (modules d'enseignement expérimentaux) de chimie durant lesquels ils vont pouvoir approfondir et mettre en application les théories apprises lors des cours magistraux. Le but de ces modules est de confronter les étudiants au monde de la recherche où la transposition de la chimie « sur le papier » à la paillasse ne donne pas toujours les résultats escomptés.

Ces Modex, répartis sur une dizaine de séances gravitant autour d'un sujet central, sont le lieu rêvé pour la démarche d'investigation, les étudiants pouvant prendre le temps de développer une démarche critique répondant à la problématique posée.

Généralement, les séances sont tout d'abord très encadrées pour que les étudiants se remémorent les bonnes pratiques de laboratoire, la manipulation des différents appareils, la réalisation de montages expérimentaux... Puis au fur et à mesure de leur progression, ils se voient proposer de mettre en application leurs propres idées.

Comment la synthèse organique de molécules complexes peut-elle s'inscrire dans le cadre de la démarche d'investigation ? La véritable question est plutôt de se demander pourquoi ne serait-elle pas enseignée de ce point de vue.

En effet, il est connu qu'il n'existe pas qu'une seule de voie de synthèse pour arriver à une molécule cible mais bien des dizaines de possibilités, permettant la variation des réactifs mis en jeu, de l'ordre des étapes... De ce point de vue, il devient plus facile de voir comment introduire la démarche d'investigation en synthèse organique : chaque étudiant (ou groupe d'étudiants) peut selon ses souhaits et idées explorer une voie ou une autre, proposer une synthèse alternative...

C'est ainsi que dans le cadre tout à fait stimulant des Modex a été entreprise la synthèse totale d'une molécule bioactive, l'aplysamine 6, ainsi que la synthèse de plusieurs de ses dérivés.

Le but du Modex peut se résumer en trois points :

- préparer cette molécule par synthèse totale à partir de réactifs commerciaux,
- synthétiser différents analogues pour étudier l'activité biologique en fonction de la structure de la molécule,
- proposer de nouvelles voies d'accès à la molécule cible.

Contexte de l'étude

Le cancer et la recherche anticancéreuse

En France, le cancer est la première cause de mortalité devant les maladies cardiovasculaires avec des projections pour 2009 de plus de 346 000 nouveaux cas diagnostiqués et plus de 140 000 décès [2].

Bien que de nouvelles voies de traitement soient en cours d'évaluation [3], les méthodes classiques, mises en œuvre seules ou ensemble, restent la chirurgie, la radiothérapie et la chimiothérapie, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients.

Plus particulièrement, la chimiothérapie se base sur la capacité de certaines molécules à détruire sélectivement les cellules cancéreuses, généralement en bloquant une phase

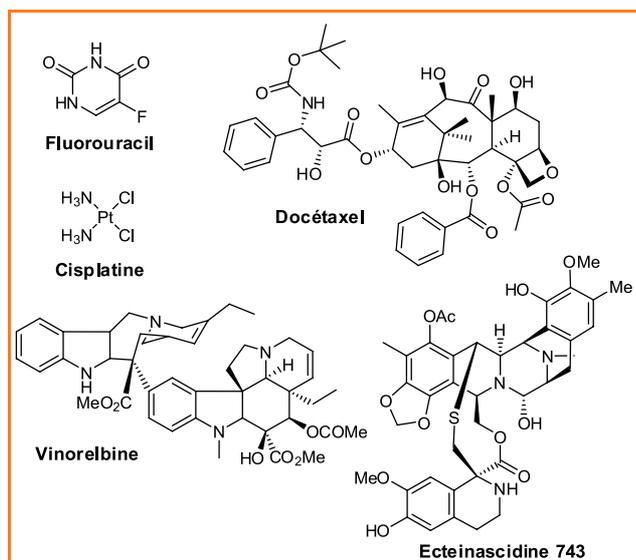


Figure 1 - Exemples d'anticancéreux utilisés actuellement en traitement clinique.

de la réplication cellulaire. De très nombreux composés sont actuellement utilisés en traitement clinique (figure 1) [4], mais ces traitements s'accompagnent cependant d'effets secondaires (chute des cheveux, anémie, troubles digestifs, cardiaques...) et le développement de mécanismes de résistance de la part des cellules cancéreuses vis-à-vis des médicaments a été mis en évidence.

Le travail des chercheurs est alors de découvrir de nouveaux traitements plus sélectifs des cellules tumorales, présentant moins d'effets secondaires et agissant *via* des mécanismes originaux contre lesquels les cellules tumorales n'ont pas encore développé de résistance.

L'aplysamine 6

L'aplysamine 6 est une molécule isolée en 2008 à partir d'une éponge de type *Pseudoceratina* sp. [5]. Elle se compose d'une unité dibromotyramine centrale, reliée par une liaison amide à un motif cinnamyl (en rouge) et dont le phénol est étherifié par un motif propylamine (en bleu) (figure 2). Cette molécule appartient à la famille des alcaloïdes dérivés de la bromotyrosine tels l'aplysamine 1 ou la nakirodine A [6] (figure 3).

L'aplysamine 6 présente une activité anticancéreuse modérée ($IC_{50} = 14 \mu M$) qui s'exerce par inhibition d'une enzyme, l'ICMT (isoprénylcystéine carboxyl méthyltransférase), récemment identifiée comme une cible intéressante des traitements anticancéreux [7]. Il s'agit d'une protéine de régulation capable de réaliser la méthylation d'acides carboxyliques terminaux de chaînes d'acides aminés composant la protéine Ras, impliquée dans près de 20 % des cancers humains (figure 4).

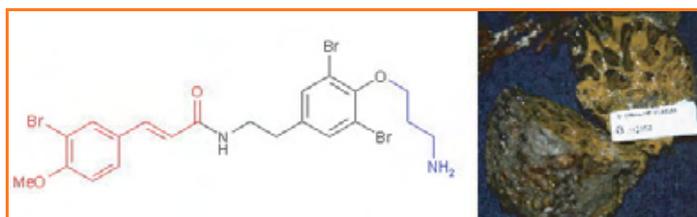


Figure 2 - La molécule d'aplysamine 6 et l'éponge dont elle est extraite.

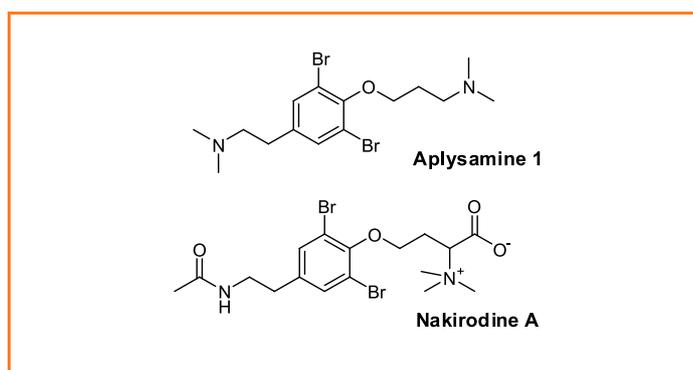


Figure 3 - Membres de la famille des dérivés de la bromotyrosine.

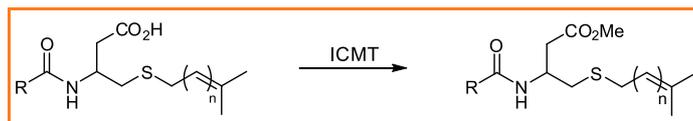


Figure 4 - Action de l'ICMT.

En effet, la protéine Ras est un pro-oncogène situé dans la membrane des cellules et assurant un rôle de transfert de signaux cellulaires. Son activation est considérée comme l'un des phénomènes de base de la croissance tumorale. La fonction ester méthylique de la protéine Ras formée par action de l'ICMT est plus hydrophobe que la fonction acide. Elle va donc pouvoir s'incorporer dans la membrane cellulaire où elle va jouer son rôle de transporteur du signal et donc de pro-oncogène. Inactiver l'ICMT entraîne l'arrêt de la méthylation de l'acide carboxylique ; la protéine Ras ne va alors plus se placer dans la membrane et ne jouera plus son rôle de promoteur tumoral [8].

En chimie médicinale, lorsque l'on souhaite inhiber une enzyme, il est préférable de disposer d'une carte du site actif de l'enzyme étudiée, de façon à optimiser la structure du médicament. C'est en effet dans le site actif de l'ICMT que va se produire la réaction chimique d'estérification de l'acide carboxylique. Ce site actif est une poche de l'enzyme comportant de nombreux acides aminés capables de catalyser la réaction. Bloquer ce site actif avec un médicament rend l'enzyme inactive, empêchant la réaction.

L'optimisation de la structure de la molécule afin que les interactions (liaisons hydrogène, interactions électrostatiques...) entre les groupes fonctionnels de notre médicament et les acides aminés du site actif soient les plus fortes possibles permet d'avoir le médicament le plus actif [9].

Malheureusement, aucune carte du site actif de l'ICMT n'a encore été réalisée et on ne connaît pas le mode d'action de l'aplysamine 6, contrairement à d'autres inhibiteurs [10].

À notre connaissance, il n'existe actuellement qu'une seule synthèse totale de l'aplysamine 6 réalisée par l'équipe d'Ullah quelques semaines avant le début des travaux pratiques [11]. Celle-ci comprend comme étapes clés la dibromation de la tyramine, la formation de la liaison amide par réaction entre un chlorure d'acide et la dibromotyramine, et enfin la fonctionnalisation de la fonction phénol par un motif aminopropyle.

Nous avons décidé de proposer aux étudiants une synthèse basée sur le même schéma, tout en les laissant libres d'envisager d'autres voies d'approche.

La synthèse proposée comprend les étapes suivantes : synthèse de l'acide (*E*)-3-(3-bromo-4-méthoxyphényl)acrylique **1** par une condensation de Perkin [12], dibromation

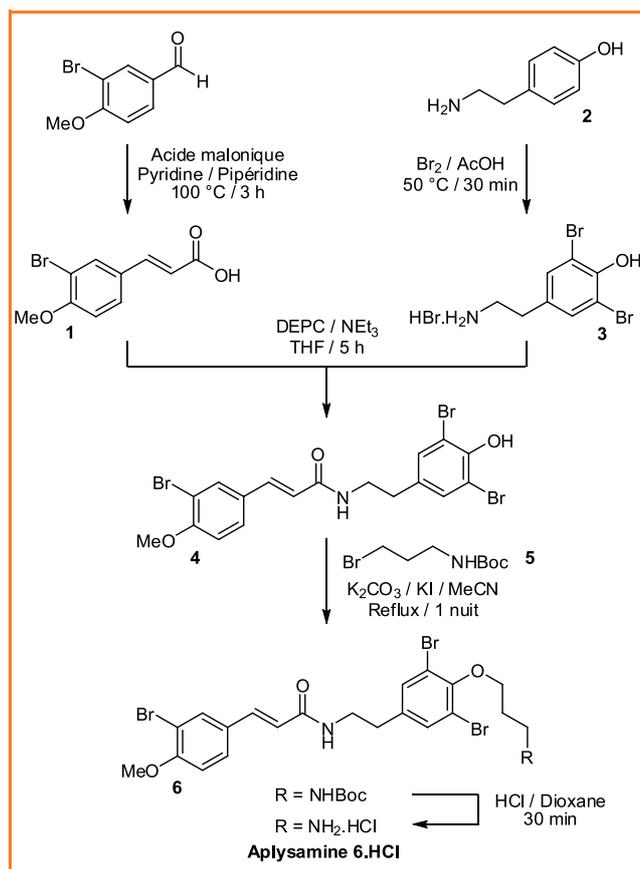


Figure 5 - Plan de travail de la synthèse.

de la tyramine **2**, puis couplage peptidique entre l'acide **1** et la dibromotyramine **3** pour donner l'amide **4**. Cette réaction est réalisée en présence d'un agent de couplage, le DEPC (diéthylcyanophosphonate), connu pour donner de bons résultats avec ce type de molécules [13]. L'alkylation du phénol libre de **4** par la 3-bromopropylamine protégée **5** [14] permet d'obtenir **6** qui est déprotégé en milieu acide pour donner l'aplysamine **6** sous la forme de son chlorhydrate [15] (figure 5).

Déroulement des séances

Les neuf séances des Modex se répartissent sur un à trois mois durant lesquels les étudiants travaillent sur le même sujet. Lors de la première séance, les étudiants se répartissent par binômes et se voient présenter le sujet global ainsi qu'un premier schéma synthétique reprenant les grandes étapes de la synthèse de l'aplysamine **6**. Ils sont invités à réfléchir à d'autres voies de synthèse et à des analogues (un document sur les concepts de la chimie médicinale et de la synthèse de médicaments leur est distribué).

Les séances sont principalement dédiées au travail expérimental, de moins en moins encadré pour que les étudiants puissent prendre leurs propres initiatives, entrecoupées de séances d'exploitation des résultats, d'analyse des produits (un rappel théorique ainsi qu'une rapide formation à la manipulation des spectromètres RMN sont effectués), et de réflexion sur les prochaines expériences à réaliser.

Les premiers protocoles expérimentaux sont donnés en français pour la synthèse de la molécule attendue, décrivant

précisément les étapes de chaque manipulation. Ils sont remplacés au fur et à mesure par des protocoles en anglais, directement tirés de diverses publications, que les étudiants sont chargés de transposer à leurs propres molécules.

Modes opératoires

Synthèse de l'acide (*E*)-3-(3-bromo-4-méthoxyphényl)acrylique

Placer 2,15 g (0,01 mol) de 3-bromo-4-méthoxybenzaldéhyde et 2,08 g (0,02 mol) d'acide malonique dans un ballon de 25 mL, puis ajouter 7 mL de pyridine et 4 gouttes de pipéridine. Adapter un réfrigérant et chauffer le milieu réactionnel à 100 °C pendant 3 h. Laisser revenir à température ambiante et verser le milieu réactionnel sur un mélange HCl concentré/glace dans un erlenmeyer. Filtrer le solide, le rincer par une solution d'acide chlorhydrique 1 M et le sécher sous vide. Recrystalliser le solide dans l'acide acétique, le filtrer et le sécher sous vide.

Rendements compris entre 62 et 92 % (rendement moyen : 80 %).

Synthèse de l'hydrobromure de la 2,6-dibromotyramine

Placer 3 g (0,022 mol) de tyramine dans un ballon de 100 mL équipé d'une ampoule de coulée, puis ajouter 25 mL d'acide acétique. Chauffer le milieu réactionnel à 50 °C. Préparer une solution de 3,4 mL (0,066 mol) de dibrome [16] dans 20 mL d'acide acétique et placer celle-ci dans l'ampoule de coulée. Ajouter la solution de brome goutte à goutte. Une fois l'addition terminée, agiter pendant 30 minutes à 50 °C. Laisser revenir à température ambiante, filtrer le solide et le rincer abondamment à l'éther éthylique. Sécher le solide sous vide. Rendements compris entre 73 et 90 % (rendement moyen : 80 %).

Couplage peptidique

Placer 1 g (0,039 mol) d'acide (*E*)-3-(3-bromo-4-méthoxyphényl)acrylique dans un ballon de 100 mL et ajouter 50 mL de tétrahydrofurane. Ajouter 2,7 mL (0,195 mol) de triéthylamine et agiter pendant 2 minutes. Ajouter ensuite une solution de 712 µL (4,68 mmol) de diéthylcyanophosphonate dans 20 mL de tétrahydrofurane et agiter pendant 5 minutes. Ajouter enfin 1,45 g d'hydrobromure de la 2,6-dibromotyramine et agiter pendant 5 heures. Neutraliser le milieu réactionnel par ajout d'eau (50 mL) et extraire trois fois par des portions de 20 mL d'acétate d'éthyle. Rassembler les phases organiques, les laver par une solution saturée en chlorure de sodium, sécher sur sulfate de sodium, filtrer et concentrer sous vide.

Purifier le produit par chromatographie sur silice, éluant cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3 à 5/5 en V/V). Rassembler et concentrer sous vide les fractions de même composition (analyse par CCM) pour obtenir un solide blanc. Rendements compris entre 51 et 81 % (rendement moyen : 74 %).

Alkylation du phénol libre

Dans un ballon de 25 mL, placer 500 mg (0,936 mmol) de composé phénolique, 257 mg (1,87 mmol) de carbonate de potassium, 15 mg (0,0936 mmol) d'iodure de potassium,

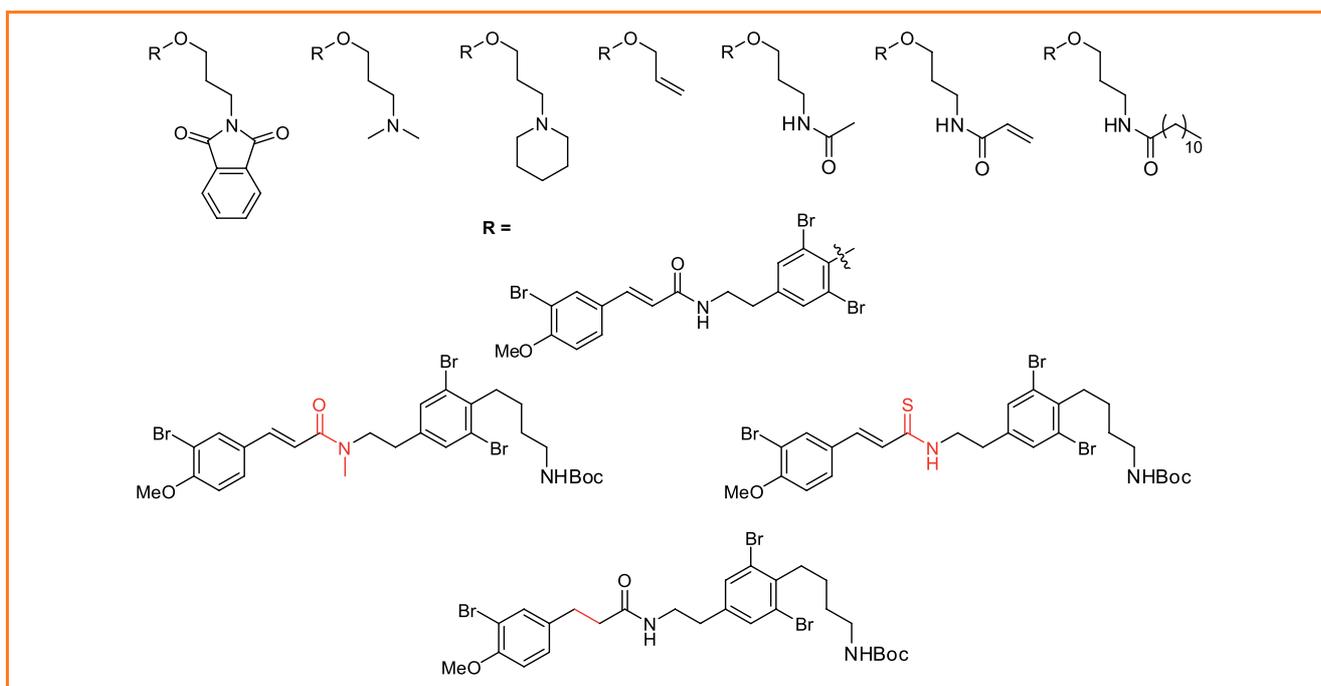


Figure 6 - Ensemble des dérivés synthétisés.

450 mg (1,87 mmol) de *tert*-butyl 3-bromopropylcarbamate et 10 mL d'acétonitrile. Porter le milieu réactionnel au reflux pendant une nuit. Laisser refroidir, filtrer et concentrer le filtrat sous vide. Le produit est purifié par chromatographie sur silice, éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle (9/1 à 8/2 en V/V). Rassembler et concentrer sous vide les fractions de même composition pour obtenir un solide blanc. Rendements compris entre 77 et 90 % (rendement moyen : 82 %).

Déprotection de l'amine protégée

Placer 500 mg (0,43 mmol) d'aplysinamine protégée dans un ballon taré de 50 mL et ajouter 6,45 mL (25,8 mmol) d'une solution de chlorure d'hydrogène dans le dioxane (4 M). Agiter à température ambiante pendant 30 minutes puis concentrer le milieu réactionnel sous vide. Sécher le solide sous vide pour donner l'hydrochlorure d'aplysinamine 6. Rendement quantitatif.

Résultats et ouverture

Résultats

Tous les binômes sont parvenus à synthétiser l'aplysinamine 6 en un nombre raisonnable de séances avec un rendement global acceptable. Divers analogues ont également pu être préparés.

Les composés sont analysés par résonance magnétique nucléaire (proton et carbone).

Ouverture

Lors des discussions avec les étudiants, la synthèse de différents

analogues de l'aplysinamine 6 a été envisagée avec des variations portant sur : l'acide carboxylique, les halogènes portés par la tyramine, les substituants du phénol, en suivant les mêmes modes opératoires.

De plus, l'aplysinamine a pu être fonctionnalisée par acylation de la fonction amine terminale au moyen de différents chlorures d'acides [17] et l'aplysinamine protégée a également été engagée dans des réactions de méthylation de l'amide [18] ou de thioamidation [19] (figure 6).

En parallèle à ce travail, il a été envisagé avec les étudiants d'utiliser des couplages organométalliques pour synthétiser des analogues de l'aplysinamine 6.

Tout d'abord la réaction de métathèse, qui fait partie des quelques réactions les plus utilisées en chimie, tant pour la préparation de polymères qu'en synthèse de produits naturels [20], a été proposée pour former la double liaison du motif cinnamique. Bien que cette liaison soit réputée délicate à former sur ce type d'amide acrylique [21], ils ont procédé à quelques essais d'optimisation de cette réaction en variant le catalyseur mis en jeu, la température et l'ajout d'additifs [22].

Les résultats obtenus sur des substrats modèles sont encourageants et permettent de valider ce type d'approche (voir tableau), les principaux obstacles à l'application de cette méthode restant le prix du catalyseur et la difficulté de

Tableau - La réaction de métathèse.

Essais	Solvant	Température	Catalyseur	Rendement
1	Toluène	70 °C	Grubbs II	45 %
2	Dichlorométhane	40 °C	Grubbs II	62 %
3	Toluène	70 °C	Hoveyda-Grubbs II	76 %

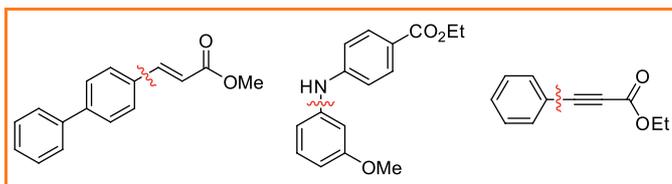


Figure 7 - Molécules synthétisées par couplage organométallique.

préparation des substrats nécessaires à la synthèse totale de l'aplysamine.

De même que la métathèse, les réactions de couplage catalysées par des complexes de palladium ont trouvé de nombreuses applications dans la synthèse de produits naturels depuis leur découverte [23]. Ainsi, l'idée d'utiliser de telles réactions pour la préparation de motifs intéressants a été évoquée et mise en application lors des dernières séances. Après discussion avec les étudiants, nous avons identifié trois types de couplage réalisables : réaction de Heck, couplage de Buchwald-Hartwig et de Negishi [24]. Différents composés ont ainsi pu être préparés (figure 7) [25].

Ces réactions métallocatalysées (métathèse et couplages) nous ont permis d'accéder facilement et rapidement à des motifs complexes. Cela nous a également permis de familiariser les étudiants avec les techniques de manipulation en atmosphère inerte et les mécanismes de ces réactions, seulement abordés en cours.

Conclusion

La synthèse d'un produit naturel en plusieurs étapes, en ayant la possibilité d'appliquer leurs idées, a séduit les étudiants. La préparation d'analogues a également été globalement bien perçue, même si certains concepts biologiques sous-jacents ont été moins bien acceptés.

L'une des questions récurrentes des étudiants a été de savoir si les produits allaient être testés pour connaître leur activité biologique. Ceci pourrait conduire à des travaux pratiques plus généraux avec une partie tests biologiques qu'ils pourraient réaliser eux-mêmes sur des lignées cellulaires sous la direction d'un professeur compétent.

Remerciements

Les auteurs remercient les responsables de Modex de chimie de l'École Polytechnique, Nicolas Mezailles, Fabien Gagosz, et le préparateur Jean-François Gaëtan pour leur soutien lors des séances, ainsi que tous les étudiants qui se sont prêtés au jeu de ces travaux pratiques, pour leur patience et leur persévérance.

Notes et références

- [1] Bataille X., Beauvieux E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation, *L'Act. Chim.*, **2009**, 333, p. 42 ; Bataille X., Beauvieux E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., La démarche d'investigation pour motiver les étudiants, *L'Act. Chim.*, **2009**, 334, p. 41.
- [2] www.arc-cancer.net/Actualites/article/Cancer-en-France-les-chiffres-2009.html
- [3] Par exemple la thérapie photodynamique, voir : Barberi-Heyob M., Frochot C., Bezdetsnaya-Bolotina L., Brault D., Dumas D., Guillemin F., Krausz P., Maillard P., Maunil B., Merlin J.-L., Mordon S., Muller J.-F., Patrice T., Simonneaux G., Taniellan C., La thérapie photodynamique, *L'Act. Chim.*, **2007**, 308-309, p. 26
- [4] Collectif, Médicaments antitumoraux et perspectives dans le traitement des cancers, *Traité de Chimie Thérapeutique*, vol. 6, Éd. Tec & Doc, **2003**.
- [5] Buchanan M.S., Carroll A.R., Fechner G.A., Boyle A., Simpson M., Addepalli R., Avery V.M., Hooper J.N.A., Cheung T., Chen H., Quinn R.J., Aplysamine 6, an alkaloid inhibitor of isoprenylcysteine carboxyl methyltransferase from the sponge *Pseudoceratina* sp., *J. Nat. Prod.*, **2008**, 71, p. 1066.
- [6] Xynas R., Capon R.J., Two new bromotyrosine-derived metabolites from an Australian marine sponge, *Aplysina* sp., *Aust. J. Chem.*, **1989**, 42, p. 1427 ; Tsuda M., Endo T., Watanabe K., Fromont J., Kokayashi J., Nakirodin A.,

- a bromotyrosine alkaloid from a Verongid sponge, *J. Nat. Prod.*, **2002**, 65, p. 1670.
- [7] Winter-Vann A.M., Baron R.A., Wong W., dela Cruz J., York J.D., Gooden D.M., Bergo M.O., Youg S.G., Toone E.J., Casey P.J., A small-molecule inhibitor of isoprenylcysteine carboxyl methyltransferase with antitumor activity in cancer cells, *PNAS*, **2005**, 102, p. 4336.
 - [8] Kloog Y., Cox A.D., Prenyl-binding domains: potentiel target for Ras inhibitors and anti-cancer drugs, *Seminars in Cancer Biology*, **2004**, 14, p. 253 ; Bergo M.O., Gavino B.J., Hong C., Beigneux A.P., McMahon M., Casey P.J., Young S.G., Inactivation of ICMT inhibits transformation by oncogenic K-Ras and B-Raf, *The Journal of Clinical Investigation*, **2004**, 113, p. 539 et réf. citées.
 - [9] Patrick G.L., An introduction to medicinal chemistry, 4^e ed, Oxford University Press, **2009**.
 - [10] Baron R.A., Peterson Y.K., Otto J.C., Rudolph J., Casey P.J., Time-dependant inhibition of isoprenylcysteine carboxyl methyltransferase by indole-based small molecules, *Biochemistry*, **2007**, 46, p. 554.
 - [11] Ullah N., Arafah K.M., The first total synthesis of aplysamine 6, an inhibitor of isoprenylcysteine carboxyl methyltransferase, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, p. 158.
 - [12] Gray G.W., Jones B., Marson F., Mesomorphism and chemical constitution. Part VII. The effect of halogen substitution on the mesomorphism of trans-p-n-alkoxycinnamic acid, *J. Chem. Soc.*, **1956**, p. 1417.
 - [13] (a) Georgiadis S.N., Clardy J., Preparation of a Psammaphysene-based library, *Org. Lett.*, **2006**, 8, p. 4251. Pour une revue sur les différents agents de couplage, voir : (b) Valeur E., Bradley M., Amide bond formation: beyond the myth of coupling reagents, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, p. 606. Entre nos mains, le passage par un chlorure d'acide pour éviter l'utilisation d'un agent de couplage n'a pas donné de bons résultats (rendement moyen de 20 %). Par manque de temps, le test de différents agents de couplage n'a pu être effectué.
 - [14] Peut-être acheté chez Sigma-Aldrich ou préparé selon : Kuo G.-H., Prouty C., Murray W.V., Pulito V., Jolliffe L., Cheung P., Varga S., Evangelisto M., Shaw C., Design, synthesis and biological evaluation of pyridine-phenylpiperazines: a novel series of potent and selective α 1-adrenergic receptor antagonist, *Bioorg. Med. Chem.*, **2000**, 8, p. 2263.
 - [15] La déprotection du groupe Boc par l'action d'acide trifluoroacétique dans le dichlorométhane fonctionne mais est plus longue. On préférera l'utilisation d'un excès d'une solution de chlorure d'hydrogène dans le dioxane.
 - [16] Le dibrome est un liquide rouge corrosif et toxique émettant des vapeurs corrosives à température ambiante. La manipulation de dibrome se fait obligatoirement sous hotte avec l'ensemble des équipements de protection individuelle (blouse fermée, gants et lunettes) et sous la supervision de l'encadrant.
 - [17] Les amides ont été synthétisés par action d'un chlorure d'acide (1,5 eq) sur l'amine (1 eq) en présence de triéthylamine (2,5 eq) dans le dichlorométhane. Purification par chromatographie sur couche mince. Rendement compris entre 50 et 75 %.
 - [18] Déprotonation de l'amide (1 eq) par le NaH (2,5 eq) dans le diméthylformamide à 0 °C suivi de l'ajout, après 15 minutes, d'iodométhane (2 eq). Purification réalisée par chromatographie sur couche mince. Rendement = 60 %.
 - [19] Voir [13a] : réaction du réactif de Lawesson (1,5 eq) sur la molécule **6** (1 eq) dans le toluène à 80 °C pendant 1 h. La purification est réalisée par chromatographie sur couche mince. Rendement = 83 %.
 - [20] Pour une revue sur l'utilisation de la réaction de métathèse en synthèse totale, voir : Nicolaou K.C., Bulger P.G., Sarlah D., Metathesis reactions in total synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, p. 4490.
 - [21] Choi T.-L., Chatterjee A.K., Grubbs R.H., Synthesis of α,β -unsaturated amides by olefin cross-metathesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, p. 1277.
 - [22] Différents additifs connus pour faciliter certaines réactions de métathèses délicates ont été testés. Ceux-ci diminuent la densité électronique de l'oxygène de l'amide et permettent de limiter le risque de formation d'un chélate entre le ruthénium et l'oxygène de l'amide. Voir : Furstner A., Langemann K., Total syntheses of (+)-ricinelaidic acid lactone and of (-)-gloeosporone based on transition-metal-catalysed C-C bond formation, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 9130 ; Vedrenne E., Dupont H., Ouafef S., Elkaim L., Grimaud L., Dramatic effect of boron-based Lewis acids in cross-metathesis reactions, *Synlett*, **2005**, 4, p. 670.
 - [23] Pour une revue sur le sujet, voir : Nicolaou K.C., Bulger P.G., Sarlah D., Palladium-catalysed cross-coupling reactions in total synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, p. 4442.
 - [24] La réaction de Heck a été réalisée selon le mode opératoire de la publication : Keles M., Aydin Z., Serindag O., Synthesis of palladium complexes with bis(diphenylphosphinomethyl)amino ligands: A catalysts for the Heck reaction of aryl halide with methyl acrylate, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, p. 1951. Couplage de Buchwald-Hartwig : Fors B.P., Krattiger P., Strieter E., Buchwald S.L., Water-mediated catalyst preactivation: an efficient protocol for C-N cross-coupling reactions, *Org. Lett.*, **2008**, 10, p. 3505. Couplage de Negishi : Anastasia L., Negishi E., Highly satisfactory procedures for the Pd-catalysed cross coupling of aryl electrophiles with *in situ* generated alkynylzinc derivatives, *Org. Lett.*, **2001**, 3, p. 3111.
 - [25] Par manque de temps, nous n'avons pas pu continuer la synthèse d'analogues en utilisant ces motifs.



W. Erb

William Erb

est doctorant à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles*.

Elina Payet

est doctorante à l'École Polytechnique**.



E. Payet

* ICSN, Avenue de la Terrasse, F-91198 Gif-sur-Yvette Cedex.
Courriel : w.erb@exchem.fr

** École Polytechnique, Route de Saclay, F-91128 Palaiseau Cedex.
Courriel : elina.payet@polytechnique.edu

Charles Combes (1854-1907)

et les débuts de l'industrie de l'aluminium électrolytique en France

Catherine Kounelis

Résumé Ingénieur des Mines et professeur d'électrochimie à l'École de Physique et de Chimie Industrielles, Charles Combes fut l'un des fondateurs en 1893 de la Société Française de l'Alumine Pure (SFAP) et administrateur de la Société Électrométallurgique Française de Froges (SEMF), l'une des deux branches ancêtres de Pechiney. Cet article rappelle sa carrière d'industriel et d'enseignant de 1893 à 1907 et le rôle qu'il joua dans les débuts de l'industrie de l'aluminium électrolytique en France.

Mots-clés Charles Combes, aluminium, électrochimie, électrometallurgie, révolution industrielle, Gardanne, France, XIX^e-XX^e siècles, histoire.

Abstract **Charles Combes and the beginning of the aluminium industry in France**
Charles Combes, a former pupil in the Paris School of Mines and a teacher of electrochemistry at the "École de Physique et de Chimie Industrielles", was among the founders of the first Bayer factory in France. In 1895, his company has been absorbed by the "Société Électrométallurgique Française", which was founded by Paul Héroult in 1888. Héroult's Company was among the leading aluminium companies at the origins of the Pechiney Group. This paper sheds light on the role of Combes in the foundation of the alumina factory and in the development of Héroult's Company from 1893 to 1907.

Keywords Charles Combes, aluminium, electrochemistry, chemical industry, industrial revolution, Gardanne, France, 19^e-20^e century, history.



Charles Combes.
Source : ESPCI ParisTech.

Ingénieur des Mines et professeur à l'École de Physique et de Chimie industrielles⁽¹⁾, Charles Combes⁽²⁾ serait resté un personnage sans histoire si l'historien Olivier Raveux n'avait pas révélé son rôle dans l'essor de l'industrie de l'aluminium en France [1]. Il fut en effet l'un des fondateurs en 1893 de la Société Française de l'Alumine Pure (SFAP) et administrateur de la Société Électrométallurgique Française de Froges (SEMF), l'une des deux branches ancêtres de Pechiney⁽³⁾.

chimie organique. Nommé professeur de technologie chimique à l'EPCI, il continue pour un temps la recherche universitaire, avec notamment une collaboration avec J.A. Le Bel en 1891. C'est en 1893 qu'un tournant dans sa carrière s'opère, année au cours de laquelle il va fonder la Société Française de l'Alumine Pure (SFAP).

La création de la Société Française d'Alumine Pure (1893)

En 1886, Paul Héroult en France et Charles Hall aux États-Unis inventaient, indépendamment, le procédé de fabrication de l'aluminium par décomposition électrolytique de l'alumine. Pour exploiter son procédé, Paul Héroult s'associait à deux industriels lorrains, Gustave Munerel et Jules-Hyacinthe Viard, avec qui il créait la Société Électrométallurgique Française (SEMF). La première usine française de fabrication de l'aluminium électrolytique s'ouvrait à Froges, dans l'Isère, en 1888.

Le procédé Héroult-Hall allait révolutionner l'industrie de l'aluminium, mettant fin au monopole de l'usine de Salindres qui fonctionnait selon le procédé chimique de Sainte-Claire Deville. En quelques années, la production française d'aluminium explosait, passant de 4 tonnes en 1888 à 37 tonnes en 1890, et à 360 tonnes en 1895 [3]. Cependant, l'augmentation de la production créait en amont d'énormes besoins d'approvisionnement en alumine et la méthode chimique de fabrication – le procédé dit « de Le Châtelier-Morin » – ne pouvait suffire à la demande. C'est un autre brevet, sur un procédé de fabrication de l'alumine par électrolyse découvert en 1887 par Karl Joseph Bayer⁽⁶⁾, qui

Premiers pas dans la recherche

Quand il entre comme professeur à l'École de Physique et de Chimie Industrielles (EPCI) en 1889, Charles Combes n'a pas encore de carrière dans l'industrie. La prospection minière dans le Gard, son pays d'origine, semble l'avoir attiré dans les premières années qui ont suivi sa sortie de l'École des Mines en 1880 d'après son ami Joseph Achille Le Bel, l'un des auteurs bien connus de la théorie du carbone asymétrique [2]. Après une licence ès sciences physiques, il s'intéresse à l'étude de la dissociation des mélanges gazeux et des chaleurs latentes, en relation avec les travaux de Josiah Willard Gibbs et d'Henry Le Châtelier. Il entre ensuite dans le laboratoire de son oncle⁽⁴⁾, Charles Friedel, où il travaille à côté de son frère Alphonse⁽⁵⁾ sur des sujets de



Figure 1.

allait permettre à l'industrie de l'aluminium de prendre son envol.

Charles Combes perçut parmi les premiers le potentiel économique et industriel du brevet Bayer [4]. Prenant de vitesse un industriel lyonnais, il signe un accord avec Bayer⁽⁷⁾ excluant tous les autres industriels français, et s'associe à deux autres collaborateurs, Paul Kienlen, ancien directeur de l'usine des « Produits Chimiques du Midi »⁽⁸⁾, et Gabriel Potonié, avocat à Paris, pour créer la Société Française d'Alumine Pure (SFAP). La création officielle de la société, le 18 mars 1893, marque les débuts de l'industrie de l'alumine électrolytique en France. Le 11 juillet, un acte notarial cède le brevet Bayer à la SFAP. L'usine d'exploitation s'installe dans le sud-est de la France, à Gardanne (figure 1).

Les statuts de la société conservés aux Archives de Paris nous renseignent sur ses débuts [5]. Elle a son siège à Paris, à l'adresse du domicile de Charles Combes, 119 bis rue Notre-Dame des Champs⁽⁹⁾. Constituée au capital de 500 000 francs, divisé en 500 actions de 1 000 francs, elle a pour objet « l'exploitation de la bauxite, la fabrication et la vente de l'alumine pure, soit hydratée, soit anhydre, et accessoirement de ses divers sels en usage dans l'industrie. » Charles Combes, principal actionnaire avec 150 actions, est président du Conseil d'administration (figure 2). Paul Kienlen, le fondateur officiel selon les statuts, à l'origine des premières recherches de gisements de bauxite, prend la direction technique. Le troisième associé, l'avocat Gabriel Potonié, est chargé de la direction commerciale.

Parmi les autres souscripteurs, on notera Eugène-Napoléon Becue, directeur du Câble Transatlantique, et Georges Quesneville, docteur ès sciences, professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie. Celui-ci est le fils de Gustave-Augustin Quesneville (1810-1889), que les historiens de la chimie connaissent comme fondateur du *Moniteur Scientifique*

dit du Dr Quesneville. À la mort de son père, Georges avait pris la direction de la revue à laquelle nous trouvons parmi ses proches collaborateurs Paul Schutzenberger, directeur de l'EPCI, Albin Haller et Paul Kienlen⁽¹⁰⁾. Le frère de Charles Combes, Alphonse, figure parmi les petits actionnaires. Quant à J.A. Le Bel, mentionné par Paul Toussaint comme l'un des fondateurs de la société ([6], p. 721), son nom n'apparaît pas dans les premiers statuts, mais il a rejoint la société peu de temps après sa création – il figure en tant que membre du Bureau de l'assemblée du 14 février 1895⁽¹¹⁾.

La construction de l'usine avait commencé dès 1892, avant même l'existence officielle de la société. Les environs de Gardanne, et plus précisément le site des Charbonnages des Bouches-du-Rhône, avaient été choisis, réunissant plusieurs avantages : la proximité des gisements des bauxites du Var, un réseau ferroviaire déjà existant pouvant être utilisé pour le transport de la bauxite et l'existence de ressources énergétiques locales (lignite) indispensables au fonctionnement de la nouvelle usine.

La fusion avec la Société Électrométallurgique Française (1895)

Très vite, les yeux des sociétaires se sont tournés vers la Société Électrométallurgique de Paul Héroult, client potentiel de la SFAP, dont les besoins en alumine pure pouvaient créer un terrain d'entente entre les deux sociétés. Une hausse de protection douanière appliquée aux importations que le gouvernement venait d'adopter en 1892 (les « tarifs Méline », du nom du ministre de l'Agriculture), confortait davantage l'intérêt pour la société de Froges de se rapprocher de la SFAP.

Par deux fois en un an, en avril et en décembre 1893, Charles Combes rencontre à Paris Gustave Munerel et Sonnery-Martin, deux administrateurs de la société de Froges⁽¹²⁾. Commencent alors les premiers pourparlers. Mais la production d'alumine à Gardanne peine à démarrer.

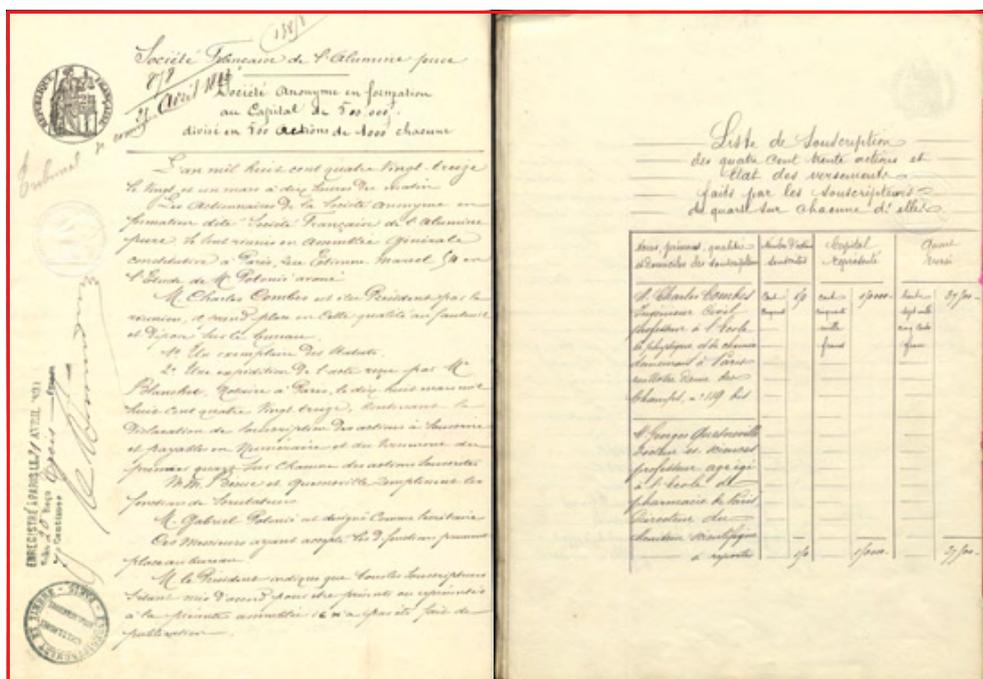


Figure 2 - Charles Combes, président de séance à l'assemblée générale constitutive (à gauche), principal actionnaire de la société avec 30 % des actions (à droite). Société Française d'Alumine Pure, 1893 (extraits des statuts). L'agrandissement de cette figure est téléchargeable librement sur le site www.lactualitechimique.org, page liée à cet article.

Source : Archives de Paris, cote D31U3 709. Photographie : P. Clavier.

Les sociétaires de la SEMF observent les cours de la production avec grand intérêt, mais se gardent de prendre une décision précipitée. Des échantillons sont régulièrement envoyés à Froges pour expertise et Paul Héroult se déplace plusieurs fois à Gardanne pour évaluer l'état de fonctionnement et la capacité de production de l'usine.

Confiants, les administrateurs valident enfin le principe de la fusion avec la société de Charles Combes en mai 1894. Ils trouvent le procédé de Gardanne « excellent » et portent la responsabilité des retards de la production à la direction technique de l'usine. Paul Kienlen est écarté et Paul Héroult lui succède à la direction de l'usine de Gardanne en été 1894. En décembre, la gérance est confiée à Émile Vielhomme, administrateur de la SEMF. La fusion des deux entreprises intervient officiellement le 22 février 1895⁽¹³⁾. Paul Héroult garde la direction de l'usine de Gardanne et Émile Vielhomme prend la gérance. Commence alors pour Charles Combes, aux côtés de son ami Paul Héroult, une collaboration étroite avec la Société de Froges. Elle s'officialisera avec son entrée au Conseil d'administration le 26 mars 1898, où il restera jusqu'à sa mort en 1907, et son élection au poste de secrétaire le 22 avril 1900 [7].

Charles Combes administrateur de la Société Électrométallurgique Française

Aussitôt après la fusion des deux entreprises, les administrateurs décident de procéder à l'acquisition de nouveaux terrains et d'agrandir l'usine de Gardanne. Mais la production n'est toujours pas à la hauteur de leurs ambitions. Ils engagent la responsabilité de Bayer pour la mauvaise marche de l'usine. Accompagné de Charles Combes, Paul Héroult se rend aux États-Unis en juin 1895 pour visiter l'usine installée par Bayer à South Wilmington, près de Boston. Au regard des résultats peu satisfaisants de la production, le Conseil décide en novembre de retenir à Bayer cinquante pour cent de son solde. Bayer se défend de la qualité de son procédé et renvoie les accusations à la direction de l'établissement, c'est-à-dire à Paul Héroult. Un sérieux conflit va opposer les deux hommes. La production présentant enfin une nette amélioration à partir de 1897, Bayer réclame son solde. Le Conseil charge Charles Combes d'en démêler.

Bataille de brevets

Parallèlement au conflit avec Bayer, une autre affaire concentre l'attention des administrateurs de la SEMF. En 1896, l'usine de Froges, qui avait adapté une partie de ses fours électriques à la production du carbure de calcium, est attaquée au tribunal administratif de la Seine pour contrefaçon par L. Bullier, un collaborateur d'Henri Moissan, propriétaire d'un brevet de production industrielle du carbure qu'il avait déposé en 1894⁽¹⁴⁾.

L'enjeu économique était de taille. Le carbure de calcium, dégageant de l'acétylène au contact avec l'eau, ouvrait la voie à la production de l'acétylène comme gaz d'éclairage à bon marché⁽¹⁵⁾. La concurrence était rude et le marché du carbure encore mal organisé [8]. En 1896, il y avait cinq ou six usines préparant le carbure de calcium en Europe et une aux États-Unis, près des chutes du Niagara, mais leur nombre en France passait à treize en 1898, ce qui montre l'engouement industriel pour la production du carbure à cette époque⁽¹⁶⁾. En France, Georges Claude, qui venait d'inventer son procédé de conditionnement de

l'acétylène, songe à utiliser la combustion du charbon dans l'oxygène pour produire la chaleur nécessaire à la production du carbure de calcium [9], voie qui lui aurait permis de contourner le procédé Bullier.

Dans la bataille judiciaire qui s'engage entre Bullier et la SEMF, cette dernière confie à Combes la défense de ses intérêts. S'appuyant sur les brevets en Allemagne et au Canada d'un ingénieur américain, T.L. Willson de la Caroline du Nord, Combes tente de démontrer la nullité du brevet Bullier à l'étranger. Ses arguments sont relayés dans les colonnes du *Moniteur du Dr Quesneville*⁽¹⁷⁾. Mais il se trouve face à Moissan, pourtant chimiste conseil à la SEMF depuis le 22 février 1896⁽¹⁸⁾, et à un groupe d'industriels de la région marseillaise. Par voie du bulletin de la société scientifique locale [10], ces industriels défendent la cause de Bullier, faisant valoir que dans son brevet de 1894, Willson parle incidemment du carbure de calcium sans le mettre en rapport avec la production de l'acétylène et avec son usage comme gaz d'éclairage.

En 1899, la nullité du brevet Bullier se confirmant en Allemagne et en Angleterre, la SEMF s'apprête à demander préjudice à Bullier pour les pertes subies dans la production du carbure à cause du procès. Mais Bullier présente au tribunal des rapports d'experts en sa faveur, rédigés par trois chimistes dont Léon Lindet⁽¹⁹⁾ et Léon Maquenne⁽²⁰⁾. Combes mobilise alors les compétences de trois autres experts à qui il demande un rapport contradictoire : Armengaud, Édouard Hospitalier, professeur d'électricité à l'EPCI, et Albin Haller⁽²¹⁾, membre de l'Académie des sciences. L'affaire est conclue en 1903 par un accord entre les deux parties : Bullier retire son opposition moyennant une allocation de quinze pour cent des ventes de la SEMF en Suède. Mais il n'aura aucun droit sur les ventes de l'usine de Stockholm avec laquelle la SEMF a des contrats industriels ([7], séance du 30 mai 1903).

Si ces deux affaires, le conflit avec Bayer et l'affaire Bullier, suffiraient à elles seules à montrer l'engagement de Charles Combes dans la défense des intérêts de la société, de nombreuses autres initiatives dont le registre du Conseil d'administration de la SEMF livre la trace témoignent de la confiance dont il bénéficie de la part des autres administrateurs. Il informe régulièrement la société sur les nouvelles applications de l'électrometallurgie et crée les contacts avec les clients. Sur ses conseils, la SEMF lance en février 1897 la fabrication du magnésium et en juillet 1898 la production du ferrochrome à l'usine de Froges. En 1900, il obtient un brevet sur la « carburite », un carbure de fer à



L'usine de Gardanne dans les années 1960.
Photo : Alain Perceval. DR.

grande teneur en carbone. En juillet, il accompagne Paul Héroult à une visite des installations de fabrication de fer et d'acier à Turin. De retour, il lance des essais dans l'usine de la SEMF à La Praz (Savoie). Ce fut là l'origine des « procédés Frogès-Héroult » pour la fabrication de l'acier ([6], p. 340, [11]). La société obtient des contrats pour la fabrication du fer et de l'acier dans une usine de Stockholm. La production est en bonne marche et il est décidé de construire de nouvelles installations à Gardanne.

Charles Combes poursuit ainsi tous les ans son activité au sein de la société. En 1902, il étudie le projet d'une collaboration pour la fabrication de feuilles d'aluminium à usage alimentaire. En 1903, il dirige des essais sur le métal Washwitz (aluminium armé avec de l'acier) à la fonderie de Bourges. En 1905, avec son ami Paul Sejournet, ingénieur civil des Mines, il conclut un accord avec la Société Poulenc Frères pour la fabrication électrolytique d'alliages Al-Ca nécessaires aux essais dans les grandes aciéries. En 1906, il dépose plusieurs brevets en Europe et aux États-Unis sur un nouveau procédé de fabrication du tétrachlorure du carbone pour lequel il réalise un accord industriel d'exploitation avec les Établissements Malétra. Enfin, peu de temps encore avant sa mort en 1907, année à laquelle le brevet Bayer tombait dans le domaine public laissant les mains libres aux producteurs d'aluminium ([1c], p. 36), il explore de nouvelles voies de fabrication de l'alumine : il s'intéresse à la fixation de l'azote atmosphérique par voie électrique⁽²²⁾, lance Paul Sejournet sur la voie des essais de production semi-industrielle du corindon pur (alumine fondue) et engage à Gardanne Ernest Martin, ingénieur de l'École de chimie de Bordeaux et auteur d'un brevet à l'aluminate de chaux (1906) pour mettre au point son procédé ([1c], p. 69).

L'enseignement de l'électrochimie

Charles Combes conduit ses activités industrielles en parallèle avec ses fonctions à l'École de Physique et de Chimie Industrielles où il est nommé professeur de technologie chimique et de métallurgie en 1889. En 1899, sous l'impulsion de Charles-Marie Gariel, directeur intérimaire après la mort de Schutzenberger, le poste de professeur de technologie chimique a été remplacé par une série de conférences d'intérêt industriel, couvrant plusieurs domaines, de l'hygiène industrielle, des alcaloïdes et des parfums, aux colorants, ciments et verrerie ou aux pétroles. Combes se charge des conférences de technologie chimique et métallurgie (25 conférences) et de l'organisation du laboratoire d'électrochimie, à laquelle participeront également André Brochet et Adolphe Segay, anciens élèves de l'École⁽²³⁾. Combes accompagne les élèves à des visites d'usines et participe aux travaux du Conseil d'administration (« Commission de surveillance ») au sein duquel il dirige la Commission chargée de la construction de nouveaux bâtiments. Son élève, Paul Bunet, fera sa carrière dans l'industrie de l'aluminium comme directeur général de la Société L'Aluminium Français où il sera chargé du projet de création de l'usine de L'Aluminium Français aux États-Unis, puis de celle de la Compagnie de Produits Chimiques et Électrométallurgiques d'Alais et Camargue à Saint-Auban dans les Basses-Alpes (voir encadrés 1 et 2).

Conclusion

L'histoire de l'enseignement de l'électrochimie et de l'électrométallurgie en France est encore peu explorée et il

Encadré 1

Paul Bunet (1873-1939) et la Société L'Aluminium Français



Paul Bunet.

Source : Association des ingénieurs ESPCI ParisTech.

Élève de Charles Combes et d'Édouard Hospitalier à l'École de Physique et de Chimie (8^e promotion, entré en 1889), ex-ingénieur en chef de la Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Paul Bunet deviendra en 1911 directeur général de la société L'Aluminium Français [12]. Sous sa direction, aux côtés de son ami Adrien Badin⁽²⁶⁾, la société a créé aux États-Unis de vastes usines de fabrication de produits électrométallurgiques dont le tonnage de fabrication ne sera atteint par les usines françaises qu'après la Grande Guerre. Investi des fonctions de vice-président délégué de la Southern Aluminium Company, il est à l'origine du projet d'une grande usine électrochimique en Caroline du Nord. Ce projet n'a pas eu l'aboutissement escompté et l'affaire a tourné à un gouffre financier, pendant que la guerre commençait. De retour en France, il crée pour le compte de la Compagnie de Produits Chimiques et Électrométallurgiques d'Alais et Camargue, l'usine de Saint-Auban dans les Basses-Alpes en 1915. Après la guerre, il a consacré son activité à de nombreuses industries électriques dont il fut administrateur ou ingénieur-conseil.

serait prématuré de tirer des conclusions générales à partir de l'étude d'un cas particulier. La « fée électricité » a ouvert la voie à des progrès spectaculaires pour l'industrie électrochimique dont le pavillon de l'Électrochimie à l'Exposition de 1900 témoignait de l'importance⁽²⁴⁾. Au CNAM, Le Verrier était titulaire de la chaire de métallurgie et du travail des métaux créée en 1890, et René Audubert y donnait un cours proprement dédié à l'électrochimie depuis 1938, mais il ne devenait titulaire de la chaire du même nom qu'en 1946. Le laboratoire d'électrochimie de Charles Combes à l'EPCI est sans doute parmi les plus anciens dédiés à cette nouvelle discipline.

La carrière de Charles Combes dans l'une des deux branches historiques de Pechiney a permis de mettre en lumière le lien historique de l'EPCI avec cette entreprise, lien dont les racines semblent aujourd'hui oubliées. Son profil d'enseignant, d'ingénieur-inventeur et d'entrepreneur confirme par ailleurs les liens étroits de cet établissement d'enseignement avec l'industrie, conformes à l'esprit de ses fondateurs. Est-il nécessaire de rappeler que l'activité de Charles Combes dans l'industrie de l'aluminium est contemporaine des travaux de Pierre Curie sur la symétrie et le magnétisme, puis de la découverte de la radioactivité par le couple Curie à l'EPCI ? Les élèves de ces promotions étaient nécessairement sous l'emprise simultanée de ces multiples orientations de l'activité scientifique, physique et chimie d'une part, recherche fondamentale (pour utiliser un néologisme) et entrepreneuriat industriel d'autre part.

Le rôle de Charles Combes comme un des acteurs de l'histoire industrielle de l'aluminium est malgré tout passé sous silence par ses contemporains. L'absence de citation dans le Rapport de la classe 24 de l'Exposition de 1900

Encadré 2

Historique de la Compagnie de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, à l'origine de Pechiney

L'histoire du groupe Pechiney remonte à la fusion en 1921 de deux sociétés : la Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et Camargue (PCAC) et la Société Électrométallurgique Française (SEMF) de Froges dans l'Isère.

- Les origines de la Compagnie PCAC remontent à la création par Henri Merle en 1855 de la société Henri Merle et Cie. Celle-ci avait installé son usine à Salindres, un petit village du Gard aux portes d'Alais, en vue de fabriquer des produits chimiques minéraux, notamment la soude et l'acide sulfurique. C'est à Salindres qu'en 1859 Sainte-Claire Deville monta la première fabrication industrielle de l'aluminium, selon le procédé chimique qui porte son nom.

En 1877, à la disparition d'Henri Merle, A.R. Pechiney lui succède et la société prit alors le nom de son nouveau gérant, devenant ainsi A.R. Pechiney & Cie. Jusqu'à 1888, Salindres devait rester la seule fabrique d'aluminium au monde.

En 1896, la société se transforma en société anonyme et prit le nom de Compagnie de Produits Chimiques d'Alais et de Camargue (PCAC).

- La Société Électrométallurgique Française (SEMF) est fondée à Froges dans l'Isère en 1888 par un groupe d'industriels lorrains en vue d'exploiter le procédé Paul Héroult de fabrication d'aluminium par électrolyse. En 1895, elle absorbe la SFAP de Charles Combes. La jeune société a connu une prodigieuse activité tournée exclusivement vers l'électrométallurgie. En dehors de l'aluminium, elle fabriquait de l'acier électrique et mit au point de nombreux procédés de fabrication de l'industrie hydro-métallurgique. Elle prit de ce fait rapidement une place importante dans l'industrie française et se trouvait à la veille de la Grande Guerre le plus fort producteur d'aluminium en Europe.

En 1921 s'opéra la fusion de la Cie PCAC et de la SEMF, donnant naissance à l'une des plus importantes entreprises industrielles françaises : la Compagnie de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue (AFC)⁽²⁷⁾, devenue Pechiney, Cie de produits chimiques et électrométallurgiques en 1950. En 1971 eut lieu la fusion avec Ugine Kuhlmann. En 2003, le groupe Pechiney est absorbé par Alcan.

rédigé par Henri Becquerel et dont le jury était présidé par Henri Moissan laisse perplexe, à moins qu'elle ne soit instructive⁽²⁵⁾. Dans le même temps, la carrière de Charles Combes nous a fait découvrir des liens avec des réseaux inattendus, que l'on croyait séparés, comme celui du *Moniteur du Dr Quesneville*, ou encore les relations de J.A. Le Bel avec l'industrie de l'aluminium, l'ensemble ouvrant de nouvelles pistes de recherche pour comprendre les rapports entre la science et les hommes, y compris les conflits et les antagonismes à une période donnée de l'histoire.

Remerciements

L'auteur remercie l'Association des Ingénieurs de l'ESPCI ParisTech (AIE) et l'équipe de l'Institut pour l'histoire de l'aluminium (IHA), en particulier Mauve Carbonell, Jenny Piquet et Patricia Hélié.

Notes et références

- (1) Il s'agit de l'École de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, devenue « supérieure » en 1948, l'actuelle ESPCI ParisTech.
- (2) Né le 18 novembre 1854 à St-Hippolyte de Fort (Gard), Alphonse Pierre Charles Combes est le petit-fils de Charles Pierre Mathieu Combes (1801-1872) qui fut directeur de l'École des Mines de Paris de 1857 à 1869.

- (3) Historique de la Compagnie Alès, Froges et Camargue (voir *encadré 2*).
- (4) Sa tante, Louise Combes, est la deuxième femme de Charles Friedel.
- (5) (Edmond) Alphonse Combes (1858-1896), polytechnicien (1879), docteur ès sciences (1889) et maître de conférences à la Faculté des sciences de Paris (1895).
- (6) Karl Joseph Bayer (1847-1904), chimiste autrichien, exerce en Russie à partir de 1880. En 1887, il est chimiste à Teutelliev, près de Saint-Petersbourg (voir [1c], p. 28).
- (7) En 1893, Bayer est chimiste dans une usine de produits chimiques dans l'Oural. Son mandataire en Europe est le propriétaire de la « Chemiker Zeitung » qui s'occupe de placer ses brevets (voir [1c], p. 29).
- (8) Près d'Istres. Dans cette usine, Kienlen avait eu comme collègue A.R. Pechiney, qu'il y fut employé de 1855 à 1859 (d'après [6], p. 63).
- (9) Le siège sera transféré par la suite au 56 rue de la Victoire à Paris.
- (10) De 1890 à 1892, le journal est co-dirigé par Georges Quesneville et Paul Schutzenberger. Haller figure comme rédacteur en chef en 1890 et le fils de Paul, Léon Schutzenberger, comme secrétaire de la rédaction en 1891. Georges figure comme seul directeur à partir de 1893. Kienlen, auteur de plusieurs articles, figure parmi les collaborateurs du *Moniteur* de 1890 à 1896.
- (11) L'Assemblée du 14 février de la SFAP approuvait la fusion avec la SEMF dont il sera question plus loin. Le Bureau de cette Assemblée est composé de Charles Combes, président, et de Paul Potonié et J. Achille Le Bel, scrutateurs (pièce annexe à « Apport et augmentation du capital, Société Électro-Métallurgique Française », Acte notarial de fusion des deux sociétés du 22 février 1895, Archives départementales de la Meuse).
- (12) Conseil d'administration de la SEMF, séance du 29 avril 1893 (voir [7]).
- (13) « Apport et augmentation du capital, Société Électro-Métallurgique Française » et « Déclaration de souscription et de versements », Acte notarial de fusion des deux sociétés, Bar-le-Duc, 22 février 1895, Archives départementales de la Meuse. Cet acte marque la naissance d'une des deux ancêtres de la future société Pechiney. Parmi les souscripteurs, aux côtés de Paul Héroult, E.G. Munerel, Émile Vielhome et Jules Hyacinthe Viard, on trouve Jean-Baptiste Baille, professeur à l'EPCI, 26 rue Oberkhampf à Paris, et Alfred Nobel, 59 avenue Malakoff à Paris.
- (14) Ceci malgré le fait que le brevet Bullier était lui-même fragilisé juridiquement, en raison de l'antériorité de la communication scientifique de Moissan sur la fabrication du CaC_2 (1892). La société des carbures métalliques (CM), organisée en 1896 pour la fabrication du CaC_2 à partir du brevet Bullier, avait même été attaquée à ce titre par les sociétés concurrentes (voir [8], p. 33).
- (15) Ce que montraient les études thermochimiques menées par Fernand Dommer (1850-1912), ingénieur des arts et manufactures, professeur d'hydrostatique et chaleur à l'EPCI (voir [10b], p. 155-156). À cette époque, l'électricité n'était pas encore venue concurrencer le gaz. Ce sera le cas à partir de 1901 environ (voir [8], p. 37-39).
- (16) Pour l'année 1896, voir [10b], p. 156. Pour 1898, voir [8], p. 35.
- (17) Dirigé, comme nous l'avons vu, par Georges Quesneville, actionnaire de la SEMF (voir [7], séance du 27 mars 1896).
- (18) Les rapports d'Henri Moissan avec la SEMF sont assez complexes. En 1895, délégué à la commission des équipements militaires, il avait dénoncé la qualité de l'aluminium produit par la société, critique aussitôt rejetée par la direction de l'usine (voir [7], séance du 22 avril 1895). Cependant, dix mois plus tard, sur proposition de la société désireuse d'approvisionner en aluminium les services de l'armée, Moissan entre à la SEMF comme chimiste-conseil expert en électrométallurgie (séance du 22 février 1896). Paul Toussaint donne une autre version évoquant une polémique entre Combes et Moissan au sujet de la fabrication du diamant, à la suite de laquelle Moissan aurait interrompu ses relations avec la société.
- (19) L. Lindet (1857-1929) est conférencier à l'EPCI de 1899 à 1914 (*Itinéraires de chimistes, 1857-2007*, L. Lestel (ed), SFC/EDP Sciences, 2007).
- (20) L. Maquenne avait étudié les carbures du calcium et du baryum en 1892 (voir [10] et *Itinéraires de chimistes, 1857-2007*, L. Lestel (ed), SFC/EDP Sciences, 2007). Il revient sur la question de l'antériorité de la découverte (*Revue générale de chimie pure et appliquée*, 1903, t. IV, p. 113-117).
- (21) Fondateur de l'Institut de chimie de Nancy et professeur à la Faculté des sciences.
- (22) Ottokar Serpeck fit breveter en 1906 un brevet sur la fabrication simultanée d'alumine et d'ammoniaque utilisant l'azote ([12a], p. 49 (note de bas de page)).
- (23) André Brochet, chef de travaux, est un camarade de Georges Claude (5^e promotion), devenu plus tard directeur général d'Air Liquide. Adolphe Segay est un peu plus jeune (10^e promotion).
- (24) À l'Exposition de 1900, les produits électrochimiques sont réunis pour la première fois dans une classe spéciale (classe 24).

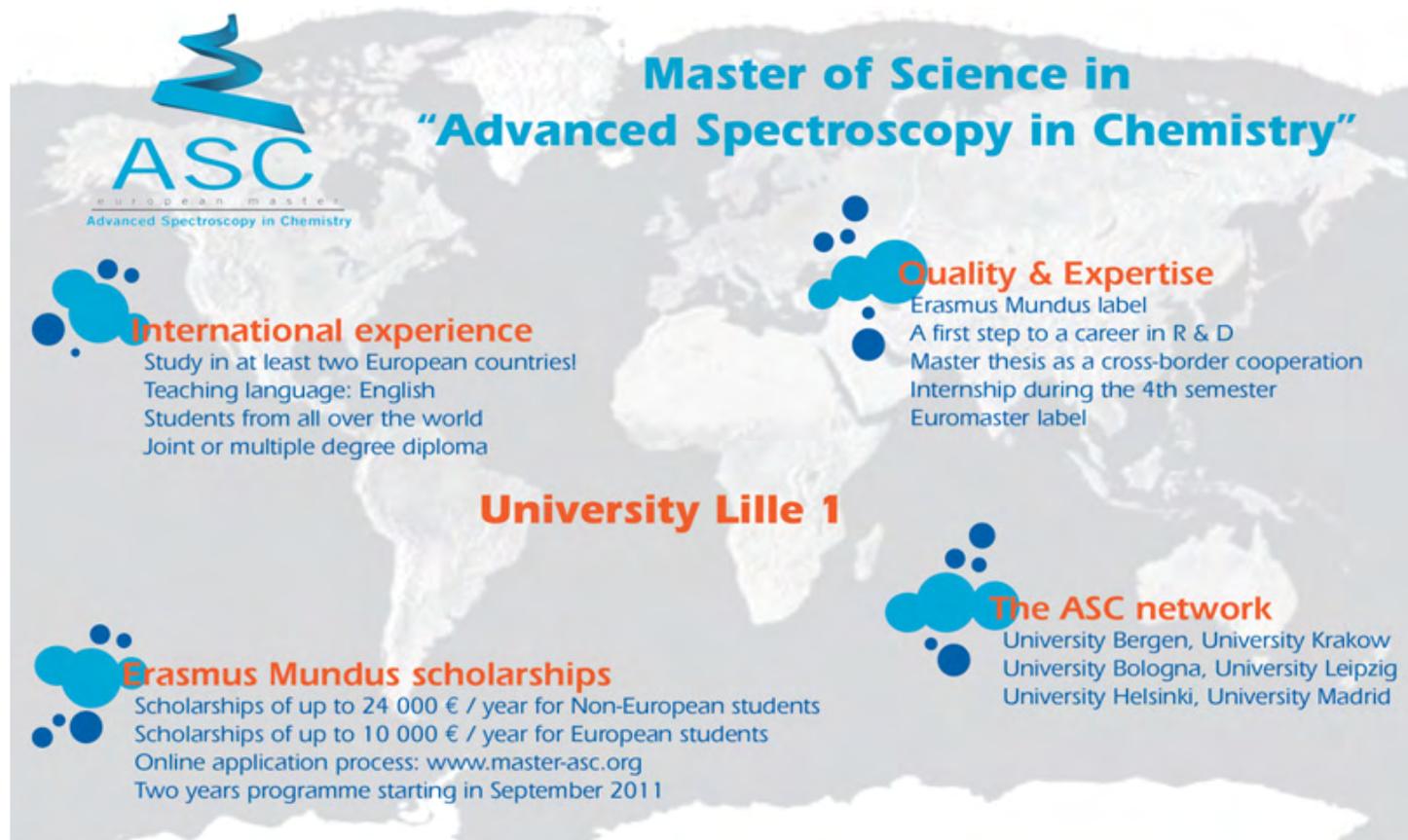
- (25) Classe 24 : Électro-chimie, *Exposition universelle internationale de 1900, Rapports de Jury international, Groupe V. Électricité*, Imprimerie national, Paris, **1903**, p. 199-287. Son nom n'est pas cité non plus par Léon Guillet dans son *Précis d'Électrochimie* ([3], p. 261), alors que le grand métallurgiste, futur directeur de l'École centrale, mentionne que la méthode appuyée sur le procédé Bayer « a une très grande importance du point de vue industriel. » Cet ouvrage, il est vrai, n'a pas un objectif historique. Un peu plus tard, Léon Guillet a demandé à être attaché à la SEMF en qualité d'ingénieur-conseil (acier, alliages), ce qui lui a été refusé (PV du Conseil d'administration de la SEMF, 222^e séance, 3 sept. 1906 [7]).
- (26) Créé sous l'impulsion d'Adrien Badin, ingénieur des Mines de Saint-Étienne, L'Aluminium Français regroupait la SEMF, la Compagnie des Produits Chimiques Alais & Camargue, la Société de l'Arve et la Société d'Électrochimie (Paul Soudan met en avant Adrien Badin, Alfred Soulier considère au contraire que Paul Bunet est à l'origine de la plupart des réalisations industrielles attribuées à Badin ([1c], p. 15-16, 42-43 et 84, et [12b]).
- (27) « Compagnie de Produits chimiques et électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue », Archives IHA, 00 8 20566, **1925**.
- [1] (a) Raveux O., Les débuts de la fabrication de l'alumine à Gardanne (1892-1899), *Cahiers d'Histoire de l'Aluminium*, hiver **1993-1994**. Voir aussi (b) Mioche P., *L'alumine à Gardanne de 1893 à nos jours*, Presses Universitaires de Grenoble, **1994** ; (c) Soudan P., *Historique technique et économique de la fabrication de l'alumine*, Groupe Pechiney, mai **1970**.
- [2] *Discours de M. Le Bel*, Association amicale des anciens élèves de l'École de Physique et de Chimie, *Bulletin mensuel*, oct. **1907**, 209, p. 3.
- [3] Guillet L., *Précis d'électrochimie et de l'électrometallurgie*, J.B. Ballière et fils, **1903**, p. 263.
- [4] Brevet français 184 904 du 18 novembre 1887. Certificat d'addition du 30 avril 1892.
- [5] Archives de Paris, cote D31U3 709, n° 878.
- [6] Toussaint P., Pechiney A.R., *La Compagnie Alais-Froges et Camargue*, non éd., **1953**. Ce document peut être consulté aux archives de l'Institut d'Histoire de l'Aluminium, IHA, cote 4TOU 01.
- [7] Séances du Conseil d'administration de la SEMF de 1893 à 1907 (archives IHA, ACP 072 13, 29967).
- [8] Robert-Hauglustaine A.-C., *Le soudage des métaux en France. Un demi-siècle d'innovations techniques*, thèse EHESS, **1997**.
- [9] Baillot R., *Georges Claude, le génie fourvoyé*, EDP Sciences, **2010**, p. 56-63.
- [10] (a) de Perrodil C., Le carbure de calcium, *Bulletin de la Société Scientifique et Industrielle de Marseille*, **1896**, 24, p. 216 ; (b) Gastine G., L'acétylène et ses applications à l'éclairage, conférence du 8 oct. 1896, Source : Chambre de Commerce et d'Industrie de Marseille.
- [11] Combes C., « Fabrication de l'acier dans les usines de la Société Electro-Métallurgique Française à La Praz (Savoie) », communication devant la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale le 9 décembre 1904, *Revue de Métallurgie*, janv. **1901**, 2(1), p. 1-24 et 12-13.
- [12] (a) Hachez-Leroy F., *L'Aluminium français. L'invention d'un marché*, CNRS Éditions, **1999**. Sur Paul Bunet, voir aussi (b) Soulier A., Paul Bunet, 1873-1907, *Annuaire de l'Association des anciens élèves de l'École de Physique et de Chimie*, 1939, p. 59-63, et [6] p. 164-168, 960 et 1125.



Catherine Kounelis

dirige la Bibliothèque et le Centre de ressources historiques de l'ESPCI ParisTech*.

* Service de l'information scientifique et technique, Centre de ressources historiques, ESPCI ParisTech, 10 rue Vauquelin, F-75231 Paris Cedex 05.
Courriel : catherine.kounelis@espci.fr



Master of Science in "Advanced Spectroscopy in Chemistry"



International experience
Study in at least two European countries!
Teaching language: English
Students from all over the world
Joint or multiple degree diploma

Quality & Expertise
Erasmus Mundus label
A first step to a career in R & D
Master thesis as a cross-border cooperation
Internship during the 4th semester
Euromaster label

Erasmus Mundus scholarships
Scholarships of up to 24 000 € / year for Non-European students
Scholarships of up to 10 000 € / year for European students
Online application process: www.master-asc.org
Two years programme starting in September 2011

University Lille 1



Erasmus Mundus

Deadline for application: 14th of January 2011

www.master-asc.org



EUROMASTER

Le prix Nobel de chimie 2010 salue la synthèse organique

Le 6 octobre dernier, le prix Nobel de chimie 2010 a été attribué conjointement aux chercheurs japonais Ei-ichi Negishi (Université de Purdue, États-Unis) et Akira Suzuki (Université d'Hokkaido, Sapporo, Japon), et à l'Américain Richard F. Heck (Université de Delaware, États-Unis), pour leurs travaux sur « *le couplage croisé catalysé au palladium dans la synthèse organique* ».

Ils ont mis au point un ensemble de réactions chimiques d'une importance considérable, utilisé aujourd'hui partout dans le monde en médecine et dans l'industrie pour synthétiser des molécules organiques toujours plus complexes. Le comité Nobel souligne que leur travail a offert à l'humanité de nouveaux médicaments et des matériaux révolutionnaires comme le plastique.

• http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010



De gauche à droite :
R. F. Heck © Université de Delaware, États-Unis, E. Negishi © Université de Purdue, États-Unis et A. Suzuki © Université d'Hokkaido, Japon.

Distinctions

Les Médailles 2010 du CNRS

Médaille d'or

Gérard Férey pour ses travaux dans le domaine des matériaux poreux (voir l'interview en page 6).

Médailles d'argent



Azzedine Bousseksou, directeur de recherche au Laboratoire de Chimie de Coordination (CNRS, Toulouse), pour ses travaux sur la bistabilité moléculaire et le phénomène de transition de spin

tant du point de vue de l'approche expérimentale que théorique, les films minces, nanostructures et dispositifs. Les points forts de ses recherches sont la mise au point de la première mémoire moléculaire à transition de spin, l'élaboration des premières couches minces avec maintien de la bistabilité à température ambiante et la première photo-commutation ultra rapide (4 ns) dans le cycle d'hystérésis à température ambiante. Il a notamment reçu le prix de la division Chimie de coordination de la SCF en 2003.



Dominique Chatain, directrice de recherche, qui a développé au CINA (Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, anciennement le CRMC2) une approche expérimentale originale

des phénomènes de mouillage et d'interface entre métaux, ou métaux et oxydes. Ce travail contribue directement à plusieurs aspects stratégiques de la métallurgie : élaboration des alliages métalliques par la voie liquide, soudure et brasage, fragilisation et propagation

des fissures, forme d'équilibre des cristaux (via l'énergie de surface qui détermine le mouillage), etc. Plusieurs métallurgistes de renom, et notamment J.W. Cahn aux États-Unis, se sont attaqués à ces problèmes et en ont jeté les bases théoriques. Parmi ses contributions, elle a surmonté les difficultés techniques et méthodologiques innombrables qui empêchent habituellement de travailler dans des conditions de propreté et de reproductibilité suffisantes, afin d'éliminer les nombreux artefacts propres à ces études.

Médailles de bronze

Audrey Auffrant, chargée de recherche au Laboratoire Hétéro-éléments et Coordination (École Polytechnique, Palaiseau), dont les activités de recherche portent sur la conception et la synthèse de nouveaux ligands associant différents hétéroatomes, l'étude de leur chimie de coordination et leurs applications en catalyse. Elle s'est ainsi intéressée à quatre types de ligands : des ligands bis(iminophosphoranyl)méthane et leurs dérivés, des ligands mixtes comportant une fonction iminophosphorane, des ligands mixtes associant phosphine à amine ou amidure et des ligands mixtes où la phosphine est associée à une fonction de type XH (exp. NH, SiH) à même de générer des interactions faibles intervenant au sein de la seconde sphère de coordination.

Andrii Klymchenko, pour ses travaux au Laboratoire de biophotonique et pharmacologie (Faculté de pharmacie, Illkirch) sur le développement de nouvelles sondes fluorescentes pour l'imagerie moléculaire et de vecteurs de transfection non viraux pour la thérapie génique. Ces travaux ont justifié le dépôt d'un brevet en 2005 (étendu mondialement en 2007) et ouvrent la voie à des

applications tant en recherche fondamentale qu'en chimie thérapeutique via la conception de kits de diagnostic.

Damien Laage (Laboratoire Processus d'Activation Sélectif par Transfert d'Énergie Uni-électronique ou Radiatif, CNRS/Pasteur/École Normale Supérieure de Paris), spécialiste de l'étude théorique des processus chimiques en solution à l'aide de la dynamique moléculaire classique. Son activité a porté sur les réactions photo-induites en solution, les transferts d'énergie vibrationnelle en solution et, plus récemment, sur la dynamique de l'eau aux interfaces. Un résultat remarquable concerne la réorientation des molécules d'eau dans l'eau liquide : à partir de simulations de dynamique moléculaire, il a montré que contrairement à l'image admise jusqu'ici, la réorientation des molécules d'eau dans l'eau liquide, ou près d'un soluté moléculaire ou d'une surface, se fait par sauts discrets de grande amplitude associés à une réorganisation locale concertée du réseau de liaison hydrogène. Cette découverte ouvre aussi de nouvelles perspectives concernant les propriétés dynamiques de l'eau interfaciale, par exemple au voisinage des protéines.

Karinne Miqueu (Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux, Université de Pau et des pays de l'Adour), pour ses études théoriques poussées de systèmes complexes, espèces hautement réactives (structure électronique, réactivité, mécanismes réactionnels) et l'utilisation de la spectroscopie photoélectronique pour caractériser des espèces fugaces. Elle a apporté une contribution importante à l'étude de divers systèmes originaux à base d'hétéroéléments.

Virgine Nazabal, pour ses travaux au Laboratoire Sciences chimiques de Rennes (Université Rennes 1) sur des matériaux vitreux inorganiques à fonctions optiques. Elle réalise des fonctions optiques actives basées sur la luminescence (amplification optique, effet laser...) et les propriétés non linéaires (génération de second harmonique, réfraction non linéaire, soliton...) des verres, développe l'optique planaire au sein de son équipe (élaboration de dispositifs optiques utilisables dans le domaine des télécommunications ou plus généralement dans le domaine visible ou infrarouge – sources lumineuses, amplification, commutation, traitement du signal...), et aborde le domaine des capteurs optiques en visant la détection de molécules chimiques par variation d'intensité de luminescence.

Christophe Ybert, chercheur au Laboratoire de Physique de la Matière condensée et Nanostructures (Université Claude Bernard Lyon 1), pour ses travaux sur la dynamique des

liquides aux interfaces et la dynamique locale dans les fluides complexes. Il apporte des contributions scientifiques majeures sur les longueurs de glissement et leurs conséquences sur des surfaces non mouillantes, mais également sur des surfaces super-hydrophobes, sur les phénomènes phorétiques dans des gradients de solutés, et aussi sur comment contrôler macroscopiquement les écoulements avec des surfaces super-hydrophobes microtexturées.

• La **Médaille d'or** distingue chaque année l'ensemble des travaux d'une personnalité scientifique qui a contribué de manière exceptionnelle au dynamisme et au rayonnement de la recherche française. La **Médaille d'argent** récompense un chercheur pour l'originalité, la qualité et l'importance de ses travaux, reconnus sur le plan national et international. La **Médaille de bronze** récompense le premier travail d'un chercheur, qui fait de lui un spécialiste de talent dans son domaine.

NDLR : les travaux des Médailleurs de bronze donnent chaque année lieu à publication dans nos colonnes. Vous retrouverez ainsi les articles de Médailleurs 2008 et 2009 en décembre prochain.

Pour en savoir plus et découvrir les autres actualités de l'Institut de chimie du CNRS, rendez-vous sur www.cnrs.fr/inc

Prix Pierre Potier 2010

L'innovation en chimie en faveur du développement durable

Soutenu par la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC), l'Union des Industries Chimiques (UIC) et le Ministère de l'Économie, de l'Industrie et de l'Emploi, le prix Pierre Potier récompense depuis 2005 des produits ou des procédés chimiques innovants qui contribuent au respect de l'environnement et de la santé.

Le succès de ce prix va croissant et cette année, parmi les 32 dossiers déposés, le jury composé d'industriels et de chercheurs académiques a sélectionné :

• Catégorie « Produit » :

Trophée : Arkema pour le **Kynar Aquatec®**, une **résine PVDF** (polyfluorure de vinylidène) présentée en formulation aqueuse, sans solvant, qui permet des revêtements extérieurs réfléchissant le rayonnement solaire, diminuant ainsi les coûts de climatisation et d'énergie. Applicable facilement au pistolet ou par



Toit en ciment de l'Université Stegeman Coliseum (Géorgie, États-Unis) revêtu de Kynar Aquatec®. © Arkema.

pulvérisation sur les toits et façades des bâtiments, quelles que soient leur forme ou leur nature (métal, ciment, plaques de goudron, bois), ce revêtement conserve dans le temps (~ 25 ans) ses propriétés réfléchissantes et sa résistance aux UV, aux intempéries et à l'encrassage.

Médaille : Novance, pour le développement d'une **gamme de biolubrifiants**, DIESTERlub, qui répond aux critères de l'écolabel européen des lubrifiants. Créé en 2005, cet écolabel instaure des critères très précis en termes de performance et en matière environnementale



SAFT, L'ÉNERGIE DE DEMAIN

Saft est leader mondial de la conception et de la production de batteries de haute technologie pour l'industrie. Les batteries Saft sont utilisées dans les applications de haute performance, notamment dans les infrastructures industrielles, le transport, la défense et l'espace. Le Groupe est également très bien positionné sur le marché des véhicules propres et du stockage des énergies renouvelables. Avec un effectif global de 4 000 salariés dont 2 000 en France, Saft est présent dans 18 pays.

- **Le premier fabricant mondial de batteries à base de nickel** pour les applications à usage industriel dans le domaine du transport aérien et ferroviaire, des applications stationnaires et de l'éclairage de sécurité.
- **Le premier fabricant mondial de piles au lithium primaire** pour l'industrie de l'électronique et de la défense.
- **Le premier fabricant européen de batteries de haute technologie** spécialisées pour la défense et l'espace et n° 1 mondial de batteries lithium-ion pour les satellites commerciaux.

www.saftbatteries.com



(biodégradabilité, pas de bioaccumulation, écotoxicité, quantité de matières premières renouvelables, absence de phases de risques, etc.). Rappelons que chaque année en France, plus de 150 000 t de lubrifiants se perdent dans la nature (fuites hydrauliques, tronçonneuses...) et que ces produits issus de la pétrochimie (formulés à partir d'additifs halogénés, métalliques, non biodégradables et écotoxiques) sont extrêmement polluants par leur présence dans les sols et les eaux souterraines.

Novance a par ailleurs remporté l'appel d'offre de l'Office National des Forêts pour la fourniture des lubrifiants pour chaînes de tronçonneuses et commercialise aujourd'hui ses produits auprès de diverses filières.

• Catégorie « Procédé » :



La gamme TriXéra® des Laboratoires Avène.
Photo Avène.

Trophée : Pierre Fabre Dermo-Cosmétique pour le **Sélectiose®**, une molécule originale au service de la dermatite atopique (peau très sèche et irritée). Obtenue à partir d'un sucre naturel, cette molécule est polyfonctionnelle : son caractère amphiphile permet d'améliorer l'accès aux récepteurs de l'épiderme à l'origine des propriétés anti-inflammatoires et de limiter le nombre de constituants de la formule en participant à sa propre formulation, assurant ainsi économie en énergie et en atomes. Plusieurs années de recherches en collaboration avec le CNRS (Isabelle Rico-Lattes, Université Paul Sabatier, Toulouse) ont abouti à la commercialisation par les Laboratoires Avène de la gamme TriXéra® au Sélectiose®, qui restaure la barrière cutanée et modère en profondeur l'hypersensibilité cutanée. Un beau succès de collaboration !

Médaille : société CIMV pour sa **bioraffinerie lignocellulosique** (une première mondiale), où bioraffinage, chimie et biotechnologies blanches sont au service du développement durable. Ce concept original de raffinage végétal permet de séparer et de valoriser les principaux constituants de la matière végétale en trois produits intermédiaires destinés à l'industrie : les lignines linéaires, la cellulose et les sirops de sucre ; la ressource exploitée étant non alimentaire et provenant de coproduits agricoles (paille de céréales, bagasse de canne à sucre, sorgho sucrier...). Ce procédé fonctionne

à pression atmosphérique, ne génère aucun rejet nocif pour l'environnement, tout en consommant cinq fois moins d'eau que dans les procédés papetiers classiques.

Une première bioraffinerie, implantée au cœur de la région Champagne-Ardenne, traitera annuellement 160 000 t de paille de blé, de céréales et d'orge pour produire à partir de 2012 une pâte à papier chimique pour l'impression, blanchie à l'eau oxygénée et sans chlore, de la biolignine®, entrant dans la composition des premières colles à bois à haute performance, sans formaldéhyde et d'origine végétale, ainsi que des sirops de sucre (sucres en C5 et xylose) comme additifs pour l'alimentation animale.

• Catégorie « Start-up » :

Médaille : société Innoveox pour l'**oxydation hydrothermale en milieu supercritique**, une solution révolutionnaire écologique pour traiter des déchets dangereux, issus principalement de l'industrie du raffinage, de la pétrochimie, de la chimie ou de la pharmacie. Cette technologie consiste en la combustion froide de la matière organique qu'elle convertit exclusivement en eau, avec un bilan carbone neutre. Ce procédé, qui fait suite aux travaux du professeur François Cansell (ICMCB Bordeaux, CNRS), offre un vaste champ d'applications (boues urbaines, destruction d'huiles, solvants, pyralènes, domaine du militaire ou du nucléaire...) et est particulièrement adapté au traitement des déchets liquides. Il permet en outre de récupérer métaux et minéraux. Efficace à 99,99 % et très rapide (moins d'une minute de traitement), il produit une eau qui peut être déversée directement en milieu naturel, sans aucun risque pour l'environnement. Il n'engendre de plus ni odeurs, ni émissions de particules ou gaz toxiques. Deux atouts supplémentaires : les unités de traitement, compactes, peuvent être facilement installées sur site, et le module de traitement permet de générer de l'énergie, le rendant plus compétitif que les procédés d'incinération. La première unité devrait voir le jour à la fin de l'année et environ 130 machines seront mises au point d'ici cinq ans, pour un marché estimé à 2 milliards d'euros en Europe.

Une nouveauté cette année : le lancement du **prix Chemstart'Up**, associé au prix Potier, destiné à récompenser une jeune entreprise innovante dont le projet présente un potentiel de développement industriel important. Il a été attribué à **Borochem**, une start-up qui conçoit, développe et commercialise des **molécules organoborées rares ou originales** destinées aux équipes de recherche des industries pharmaceutiques et biotechnologiques. Créée en 2005, cette jeune société a déjà vu son

chiffre d'affaires multiplié par quatre ! Comme l'a remarqué le président du jury, Armand Lattes, lors de la remise des prix le 1^{er} septembre dernier au Ministère de l'Industrie, les innovations primées montrent toutes, à l'heure de la croissante verte, combien l'industrie chimique française est déjà projetée dans le futur, et combien les PME françaises, dans un contexte économique difficile, sont aussi fortement mobilisées.

Roselyne Messal

La chimie au quotidien

Exposition

« Le laser à tout faire »



Dans le cadre des 50 ans du laser, le Musée des arts et métiers à Paris accueille une exposition du CNRS présentant les multiples applications et utilisations du laser en laboratoire.

De la biologie aux sciences humaines, en passant par la chimie, la physique et le développement durable, on trouve des lasers dans presque tous les laboratoires du CNRS. Une exposition pour découvrir comment, 50 ans après son invention, la lumière laser est devenue incontournable pour mesurer, analyser, agir sur la matière et communiquer.

• **Jusqu'au 28 novembre 2010** (entrée gratuite pour les personnels du CNRS).
www.arts-et-metiers.net/musee.php?P=214&id=296&lang=fr&flash=f

Balle qui roule n'amasse pas mousse...



Viavario® : un circuit de balles modulaire Neopolen®. Photo : BASF.

Fabriqué par l'entreprise allemande Isorast, un nouveau jouet dénommé Viavario® a vu le jour. Ce circuit de balles, constitué de modules à assembler pour créer des pistes, est réalisé en Neopolen®, un polypropylène expansé léger de BASF d'une grande stabilité thermique et résistant aux chocs, fabriqué et transformé sans chlorofluocarbure et recyclable à 100 %. Coloré, silencieux, facile à nettoyer et à désinfecter, associant légèreté et longévité, il fera sans nul doute la joie des tout-petits.

Livres



Cours de gastronomie moléculaire n° 1

Science, technologie, technique... culinaires : quelles relations ?

H. This

159 p., 19 €

Collection Racines du vivant, Éditions Quæ Belin, 2009

Hervé This nous offre un nouveau petit livre, découpé en huit chapitres de longueurs très inégales, avec bibliographie et index. Dans le premier chapitre, en forme de préface, il livre ses questions sur la recherche, la science et la vie des mots qui ont été à la mode et passés de mode mais pas de sens. La langue est toujours directe, assaisonnée d'un brin d'impertinence et de désinvolture, et parfois ici un peu amère, un peu « style plaidoirie ».

Dans le second chapitre, l'auteur appelle Pasteur pour témoigner « *qu'il n'existe pas de sciences appliquées, mais seulement des applications de la science* », avant d'interroger les Grecs, Roger Bacon, Galilée, Claude Bernard et Henri Poincaré sur leur définition de la science. Je regrette ici qu'il n'ait pas fait appel aux deux chimistes qui ont le plus écrit sur le sujet, Eugène Chevreul et Henry Le Chatelier. Ils sont, me semble-t-il, incontournables lorsqu'on s'intéresse à la méthodologie expérimentale et aux relations de la science et de l'industrie. Moins « monumental » mais plein de finesse, et plus près de nous, sur la « serendipity » en science, l'ouvrage de Jean Jacques, *L'imprévu ou la science des objets trouvés* (éd. Odile Jacob, 1990) contribuerait utilement à la réflexion à laquelle nous invite Hervé This.

Dans le paragraphe « science et technologie », l'auteur ne peut pas être suivi dans sa simplification : « *En science*, écrit-il, *il faut apprendre à questionner la nature, par la méthode expérimentale [...]. En technologie, il s'agit de tirer le meilleur parti possible des connaissances nouvelles (et anciennes, pourquoi pas ?) produites par la science.* » Par bonheur, il donne des exemples nombreux qui contredisent la subordination de la technologie à la science dans le chapitre 5. Toujours dans le second chapitre, ne

trouvera-t-on pas un peu court le paragraphe « chimie et médecine » ? Le paragraphe sur l'enseignement des sciences est l'occasion pour l'auteur de reposer les questions que les enseignants « du technique » expérimentaient depuis un siècle avant que soit niée au début des années 90 leur spécificité. Enfin, il attribue au statut de l'enseignement des sciences, devenues outil de sélection, la désaffection des jeunes générations pour les métiers scientifiques.

Au chapitre 3, l'auteur en vient à sa passion et création, la gastronomie moléculaire, jugeant qu'il s'est écoulé assez de temps depuis les années 80 pour en faire l'histoire, et pour laquelle il revendique le nom de science, au même rang que la biologie moléculaire. Ici, je regretterai encore, dans l'énumération de chimistes qui se sont intéressés à la nourriture, l'absence de Louis Proust, découvreur du sucre de raisin et du premier acide aminé, « l'acide caséique » (leucine) du fromage, et celle de Jean Darcet parmi tant d'autres promoteurs de la gélatine alimentaire. Je rappellerai aussi que, entre 1957 et 1962, les futurs professeurs de sciences expérimentales recevaient, dans leur formation et dans leur mission, des cours pratiques et théoriques de « cuisine » à l'École normale supérieure de l'enseignement technique (ENS de Cachan) assez voisins, dans l'esprit et le contenu, mais avec moins de charisme, des objectifs de l'auteur. On se réjouira de disposer du témoignage précieux d'Hervé This sur l'histoire récente de ces recherches qui se confond avec la sienne.

Dans les chapitres 4 et 6, l'auteur propose « *une méthode pour faciliter le transfert technologique* » et la « *recherche d'une méthode générale de transfert technologique.* » Il ne serait pas moins utile ni moins intéressant d'étudier comment la technologie et la technique ont donné et donnent encore des sujets de recherche aux scientifiques, et comment elles facilitent le travail scientifique. C'est sans doute trop évident.

Le chapitre 6 constitue le cœur de l'ouvrage, presque la moitié en nombre de pages. Les exemples sont bien décrits et pleins d'intérêt, pour le scientifique et pour le gastronome. Mais le classement en tableaux des innovations ou inventions « *fondées sur les avancées de la gastronomie moléculaire* » ne m'a pas toujours paru clair (noms d'instruments par exemple – filtres en verre fritté, cuves à ultrasons – sous le chapeau « nature du travail »).

Le chapitre 7, d'à peine plus d'une page, ouvre sur un projet : imaginer des innovations en matière de goût. Le chapitre 8 clôt l'ouvrage sur une pirouette : une longue citation de Maître Rabelais dans sa langue, pleine de... saveur.

Faut-il ajouter que nous invitons tous les chimistes à lire attentivement ce nouveau livre d'Hervé This ? Ils y trouveront matière à renouveler des enseignements pratiques, à illustrer lois et concepts, mais aussi à réfléchir à l'évaluation des chercheurs, à la transdisciplinarité et au moyen de discerner et favoriser l'imagination scientifique.

Josette Fournier

NDLR : Le second volume, *Les précisions culinaires*, consacré aux dictons, tours de main, adages, trucs et astuces... **vient de paraître** (voir « À signaler » p. 49).



The advanced materials revolution Technology and economic growth in the age of globalization

S.L. Moskowitz

255 p., 59,80 €

Wiley, 2009

Cet ouvrage écrit par un spécialiste américain de l'économie, du management et des affaires montre le rôle central joué par les matériaux avancés vis-à-vis du progrès technologique, de la compétitivité industrielle et de la croissance économique. Dans le contexte de la globalisation, la nouvelle révolution des matériaux avancés, apparue depuis la fin du XX^e siècle, s'avère beaucoup plus critique que ne l'ont été les précédentes. Les États-Unis, mieux que l'Union européenne, ont su jusqu'à présent tirer profit de leur modèle d'innovation technologique pour créer davantage de richesses, comme le montrent tous les indicateurs rassemblés dans cet ouvrage dont beaucoup sont issus de la Communauté européenne.

Divisé en cinq grandes parties et onze chapitres, l'ouvrage commence par présenter le contexte historique des différentes révolutions liées aux matériaux, ainsi que la façon dont les changements technologiques et le progrès économique sont devenus de plus en plus interdépendants. Les matériaux eux-mêmes, leurs technologies de fabrication, leurs domaines d'applications, leur potentiel économique sont

présentés au 2^e chapitre. Il serait fastidieux de tous les énumérer mais l'accent est mis sur l'ensemble des nanomatériaux, sur les polymères pour l'électronique, les composites, les biomatériaux. La question de l'interdépendance entre matériaux avancés et croissance économique est abordée par l'exemple des secteurs essentiels que sont les technologies de l'information et de la communication, de l'énergie, des technologies biomédicales. Dans ces secteurs, comme dans l'ensemble des nouvelles technologies, les États-Unis devancent largement l'Union européenne en termes de production industrielle. Cette divergence s'explique en considérant les risques liés à l'innovation (techniques, humains, financiers, politiques...) mieux assurés et maîtrisés aux États-Unis qu'en Europe. Deux chapitres comparent respectivement le contexte américain et le contexte européen de recherche et développement des matériaux avancés, au premier rang aujourd'hui de la R & D internationale. Les problèmes structuraux, historiques, financiers, politiques et culturels (rapports de la technologie à la science) sont examinés en détails afin d'expliquer le déficit de compétitivité de l'Union européenne face aux États-Unis.

Les aspects plus pratiques du modèle d'innovation américain apparaissent dans les chapitres suivants qui montrent comment la R & D se connecte à l'économie par l'intermédiaire des universités, des entreprises, des start-up et des incubateurs. Ce réseau, dans lequel les universités et les start-up jouent un rôle de plus en plus important, tire son efficacité de la participation d'une communauté de capital risque beaucoup plus active et massive que celle de l'Union européenne.

Des études de cas, qui viennent compléter cette analyse, portent sur la présentation de quelques « clusters » industriels américains et européens (Oxford) formés autour d'entreprises emblématiques, ainsi que sur le rôle capital joué par certaines personnalités exceptionnelles dans la création, l'organisation, la direction, le financement de ces entreprises et de ces « clusters ».

Enfin, la conclusion pose le problème de la compétitivité croissante de la Chine et de l'Inde qui pourraient peut-être à terme contester aux États-Unis le leadership du progrès technologique et économique.

Abordant le domaine des matériaux avancés sous l'angle original de l'économie et de la compétitivité entre

les États-Unis et l'Union européenne, cet ouvrage analyse en particulier les différences de concepts et de comportements qui sont à la base de la réussite américaine et des déficiences européennes. Qu'il s'agisse des relations entre science et technologie, R & D, subventions publiques et capital risque, décisions centralisées et responsabilités individuelles, esprit d'entreprise... dans tous ces domaines et bien d'autres, les États-Unis et l'Union européenne divergent fortement. À tous ceux – chercheurs, enseignants, étudiants, entrepreneurs, décideurs – qui souhaitent approfondir ces sujets et comprendre la position de l'Europe face aux États-Unis, cet ouvrage, riche en références, en statistiques et en comparatifs, s'avèrera très utile.

Abel Rousset



L'analyse de l'eau (9^e ed.)

J. Rodier, B. Legube, N. Merlet *et coll.*

1 526 p., 295 €
Dunod, 2009

La neuvième édition du « Rodier » est sortie. Cette « bible » des laboratoires chargés du contrôle de la qualité des eaux aurait pu cesser de paraître après le décès de Jean Rodier, mais une nouvelle équipe, dirigée par Bernard Legube, a repris le flambeau. Ce livre est en effet depuis plus de cinquante ans une référence pour la plupart de ces laboratoires.

À mon arrivée dans le laboratoire du service de contrôle des eaux de la ville de Paris, il y a quarante ans, le « Rodier » a été mon livre de chevet et c'est lui qui m'a initié à ce type d'analyses. En retraite, je suis heureux d'avoir été choisi pour donner mon avis sur cette édition avec une nouvelle équipe de rédacteurs.

L'esprit est tout à fait conservé. À la différence des normes d'analyses ISO ou CEN NF, qui sont bien sûr reprises, nous trouvons d'une part des méthodes alternatives pouvant être utilisées par les laboratoires, mais aussi des aides à l'interprétation des résultats d'analyses.

Pour tout laboratoire, il est indispensable, surtout pour les analyses d'échantillons complexes, de pouvoir effectuer des déterminations avec des méthodes d'analyses différentes basées sur des principes différents. Cela permet par comparaison soit de confirmer les résultats obtenus, soit de mettre en évidence des interférences. Comme pour les versions précédentes,

nous retrouvons sept grandes parties. En premier, l'analyse physico-chimique des eaux naturelles, où sont abordés les problèmes d'échantillonnage, de conservation des échantillons et de mesures sur le terrain des débits. Puis suivent les principales déterminations effectuées en laboratoire : paramètres organoleptiques, éléments minéraux majeurs ou à l'état de trace, la radioactivité et les éléments organiques globaux, à l'état de trace ou d'ultra-trace. Une partie de ce chapitre traite du contrôle des résultats des analyses et de la vérification de l'efficacité de la désinfection par mesure *in situ* des différents résiduels d'oxydants utilisés à cet effet pour les eaux destinées à la consommation humaine ou les eaux de piscine.

Dans la seconde, l'analyse microbiologique des eaux, sont abordés comme pour la partie précédente les problèmes d'échantillonnage et de conservation des échantillons. Suivent ensuite les méthodes de numération des indicateurs bactériens de contamination fécale, d'efficacité de traitement ou de dégradation de la qualité de l'eau dans le réseau de distribution. Les méthodes de recherche et de numération spécifiques de pathogènes (bactériens, viraux ou parasitaires) sont ensuite abordées.

La troisième partie aborde les indicateurs biologiques de la qualité de l'eau : indicateurs biotiques ainsi que les tests de toxicité et les bio-essais.

La quatrième partie traite de l'analyse des eaux résiduaires. Là aussi ce chapitre commence par les problèmes d'échantillonnage et de conservation des échantillons. Suivent ensuite tous les tests globaux de mesure de la pollution des eaux et la recherche de paramètres spécifiques minéraux, organiques, radioactifs, ainsi que de micro-organismes : protozoaires pathogènes (Helminthes...). Un dernier chapitre aborde les paramètres de vérification de la bonne marche d'une station d'épuration (STEP).

La cinquième partie concerne les analyses d'eau de mer. Le plan est le même que précédemment : échantillonnage et conservation des échantillons, détails des méthodes pour déterminer les paramètres physiques, analyse des éléments minéraux majeurs ou à l'état de trace, des éléments organiques, ainsi que bio-essais. La sixième partie concerne l'analyse des dépôts et sédiments.

La dernière partie aborde le délicat problème de l'interprétation des analyses. Ici, toute l'expérience de J. Rodier et de son équipe a été reprise et complétée par les nouveaux

rédacteurs qui, pour la plupart, ont plus de vingt ans d'expérience dans le domaine de l'analyse des eaux. On y traite aussi de l'approche évaluation des risques, nouvelle approche qui tend à se développer de plus en plus, notamment avec la mise en place dans les systèmes de production-distribution d'eau de l'« HACCP » (analyse des dangers et maîtrise des étapes critiques pour la qualité de l'eau). Cette dernière édition du « Rodier » continue et perpétue l'œuvre de son créateur. La nouvelle équipe, complètement renouvelée, a su améliorer l'œuvre tout en conservant son esprit. Cependant, il paraît important de faire d'une part une suggestion pour les prochaines éditions, et d'autre part une remarque. Concernant la suggestion, il serait intéressant de prévoir un chapitre sur les capteurs de suivi en continu de la qualité de l'eau au niveau des stations d'épuration et de potabilisation d'eaux destinées à la consommation humaine. L'auto-surveillance prend de plus en plus d'importance et le code de la santé précise que la personne responsable de la production-distribution de l'eau doit connaître en permanence la qualité de l'eau produite et/ou distribuée. Le rôle des laboratoires est

d'une part de valider et de fiabiliser les résultats donnés par ces capteurs et d'autre part de les contrôler pour une éventuelle prise en compte. Toute l'assurance qualité entourant ces capteurs devrait donc être traitée. Concernant la remarque, il est regrettable qu'une relecture finale n'ait pas permis d'éviter certaines erreurs ; par exemple la formule de Rayleigh (p. 51) n'est pas correcte : il manque la longueur d'onde qui intervient à la puissance 4, ce qui explique que toute modification de longueur d'onde du rayonnement conduit à une modification du résultat trouvé. Page 119, le tableau de correspondance entre diverses unités étrangères et françaises comporte des erreurs. En final, ce livre a été, est et continuera à être une référence pour tous les laboratoires d'analyse travaillant dans le domaine des eaux.

Antoine Montiel

À signaler



Cours de gastronomie moléculaire n° 2
Les précisions culinaires
H. This
272 p., 19,50 €

Collection Racines du vivant, Éditions Quæ Belin, 2010
Ce livre a pour point de départ les cours de l'auteur à l'AgroParisTech et marie de façon original recettes, culture alimentaire et sciences.



Caractérisation des aliments et détection des fraudes dans les miels
Exemple d'intégration efficace d'outils chimométriques et informatiques pour une automatisation de la détection des fraudes

C. Cordella
232 p., 59 €
Éditions Universitaires Européennes, 2010

Cet ouvrage fait suite aux travaux de thèse réalisés à l'AFSSA en partenariat avec l'Université de Nice, qui ont donné lieu à des développements pratiques de la chimométrie et de l'informatique pour la détection des fraudes dans les aliments, et plus particulièrement dans les miels.

Collection L'Actualité Chimique-Livres

À paraître en 2011:
La chimie et le sport



Août 2009
978-2-7598-0426-9
208 pages - 24 €



Janvier 2010
978-2-7598-0488-7
182 pages - 19 €



Juin 2010
978-2-7598-0527-3
228 pages - 24 €



Octobre 2010
978-2-7598-0562-4
244 pages - 24 €

OFFRE SPÉCIALE : Frais de port offerts + 5 % de réduction

BON DE COMMANDE

à renvoyer à :
EDP Sciences

17, avenue du Hoggar - BP 112
91944 Les Ulis Cedex A



Titre (s)	Prix - 5 %	Quantité	Total
La Chimie et l'alimentation	22,80 €	X	= €
La Chimie et l'art	22,80 €	X	= €
La Chimie et la santé	18,05 €	X	= €
La Chimie et la mer	22,80 €	X	= €
TOTAL GENERAL			= €

Nom / Prénom :
Adresse :
Tél. :
Code Postal : Ville : Pays :

Paiement au choix : par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande)
 par carte bancaire : Visa Eurocard American Express
N° de carte : [.....]
Date d'expiration : / CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) : [.....]

Date : / /
Signature :

AC_OCT10

2-5 novembre 2010

Expoprotection 2010

Prévention et gestion des risques

Paris-Nord Villepinte

- <http://www.expoprotection.com>

8-9 novembre 2010

Eurosafe

Innovation in nuclear safety and security

Cologne (Allemagne)

- <http://www.eurosafe-forum.org>

14-16 novembre 2010



Biomass derived pentoses: from biotechnology to fine chemistry

Reims

- <http://www.pentosescongress.com>

14-19 novembre 2010

Molecular perspectives on protein-protein interactions

Sant Feliu de Guixols (Espagne)

- <http://www.esf.org/conferences/10325>

19 novembre 2010

The history of the history of chemistry

Londres (Royaume-Uni)

- http://www.ambix.org/index.php?option=com_content&view=article&id=60&Itemid=31

21-24 novembre 2010

8th Euro fed lipid congress

Fats, oils and lipids: health and nutrition, chemistry and energy

Munich (Allemagne)

- <http://www.eurofedlipid.org>

22-25 novembre 2010

12th International symposium on natural products chemistry

Karachi (Pakistan)

- <http://www.iccs.edu/ISNPC.htm>

24 novembre 2010

Catalysis and unconventional fossil carbon sources

Frankfurt am Main (Allemagne)

- http://www.processnet.org/en/fossilsources_en

26 novembre 2010



Journée Grand Sud-Ouest

Montpellier

- <http://event.enscm.fr/gso2010>

29 novembre-3 décembre 2010

TCSDM 2010

2nd International conference on transient chemical structures in dense media

Paris

- http://www.lptl.jussieu.fr/users/jcle/2010_fiap

30 novembre-3 décembre 2010

Pollutec 2010

Salon mondial de l'environnement

Lyon

- <http://www.pollutec.fr>

2 décembre 2010



Journée du Club Histoire de la chimie

Paris

La chimie allemande face à l'affirmation d'une industrie française concurrente à la veille de la Seconde Guerre mondiale (journée initialement prévue le 23 septembre).

- danielle.fauque@u-psud.fr

2-3 décembre 2010



Chimiométrie 2010

Paris

- <http://www.chimiometrie.fr/chemom2010>

6-10 décembre 2010



ElecMol'10

5th International meeting on molecular electronics

Grenoble

- <http://www.elecml.com>

8-11 décembre 2010

EMEC 11

11th European meeting on environmental chemistry

Portoroz (Slovénie)

- <http://sabotin.ung.si/~emec11/travel.html>

19-22 décembre 2010

JNC 16

16^e Journées nationales de chimie

Hammamet (Tunisie)

- http://www.sctunisie.org/jnc16/jnc16_index.html

19 janvier 2011



Chimie et habitat

Paris

Dans le cadre des colloques « Chimie et... » à la Maison de la Chimie

- <http://www.maisondelachimie.com>

24-27 janvier 2011

WCSIT'11

World congress on computer science and information technology

Le Caire (Égypte)

- <http://www.infomesr.org/WCSIT11.html>

3-4 février 2011



JCC 2011

Journées Chimie de coordination

Angers

- <http://www.moltech-anjou.univ-angers.fr/JCC2011/Site/accueil.htm>

7-10 février 2011

3rd International conference on drug discovery and therapy

Dubaï (Émirats Arabes Unis)

- <http://www.icddt.com>

17-18 février 2011

2nd SusChem seminar

Sustainable chemistry, innovative and competitive companies

Barcelone (Espagne)

- http://www.suschem.org/en/_event/sustainable-chemistry-innovative-and-competitive-companies

6-9 mars 2011

12th Florida heterocyclic conference

Gainesville (États-Unis)

- <http://www.arkat-usa.org/conferences-flohet-others>

6-10 mars 2011



Hybrid materials 2011

2nd International conference on multifunctional, hybrid and nanomaterials

Strasbourg

- <http://www.hybridmaterialsconference.com>

20-24 mars 2011

Polychar 19

World forum on advanced materials

Katmandu (Népal)

- http://www.iupac.org/web/act/Katmandu_2011-03-20

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : <http://www.societechimiquedefrance.fr>, rubrique **Manifestations**.

La SCF en séminaire

Comme l'indiquait le *SCF Info en ligne* du 2 septembre dernier, le Conseil d'administration du 28 juin dernier avait entériné le principe d'un séminaire résidentiel de la SCF, réunissant le Conseil d'administration (dont le Bureau de la SCF), les présidents des divisions et des sections régionales, les représentants des groupes thématiques et des clubs de jeunes désignés par leurs pairs. Ce séminaire se déroulera en région parisienne les 16 et 17 novembre 2010.

En regroupant une cinquantaine de participants, il abordera quatre thèmes, résultant de discussions entamées en Conseil d'administration et poursuivies par le Comité d'organisation, qui seront conduits chacun par deux animateurs :

Thème A. Attractivité de la SCF : comment attirer et retenir des adhérents ?

(animateurs : R. Poisson, C. Pétigny)

- Qu'attendent les chimistes de la SCF ?
- Qu'est-ce que la SCF devrait proposer ?
- Comment y parvenir ?
- Quel rôle devrait jouer la SCF dans la carrière des chimistes français ?

Thème B. Attractivité de la SCF vis-à-vis des jeunes

(animateurs : J. Ballester, J.-C. Rayez)

- Comment développer des relations fortes entre la SCF et les filières d'enseignement et de formation ?
- Comment assurer les relations entre la SCF et les étudiants et les (jeunes) chimistes professionnels ?
- Comment intéresser les jeunes (lycéens, grand public) à la chimie ?
- Pourquoi développer des relations fortes avec les organismes institutionnels et l'industrie ?

Thème C. Fonctionnement interne

(animateurs : M. Taillefer, M.-C. Vitorge)

- Comment mieux travailler ensemble ?
- Quel rôle pour le siège ?
- L'organisation actuelle répond-elle aux attentes des adhérents ?
- Comment améliorer le fonctionnement entre entités opérationnelles et/ou avec le siège ?

Thème D. Politique scientifique de la SCF

(animateurs : C. Follet, I. Tkatchenko)

- Pourquoi et comment améliorer la reconnaissance des adhérents par les Prix ?
- Comment assurer la reconnaissance des adhérents en dehors des Prix ?
- Quelle politique pour les manifestations scientifiques et comment concevoir leur harmonisation ?
- Quelles doivent être les relations de la SCF avec les organismes institutionnels ?

Le Bureau de la SCF



Photo : S. Bléneau-Serdel

Gérard Férey honoré

Le 30 septembre dernier à la Maison de la Chimie, Bernard Bigot – administrateur général du Commissariat à l'Énergie Atomique et président de la Fondation de la Maison de la Chimie – a remis les insignes d'Officier dans l'Ordre national du Mérite à notre vice-président Gérard Férey lors d'une cérémonie amicale.

19 janvier 2011

Dans le cadre des colloques
« Chimie et... »
de la Fondation de la Maison de la Chimie :

Chimie et habitat

Au programme :
Efficacité énergétique, confort intérieur,
éco-toxicologie des produits et matériaux...

Inscription gratuite mais obligatoire

• www.maisondelachimie.com



© andreas/fotolia.



Après *La chimie et la mer*, *La chimie et la santé*, *La chimie et l'art*, la collection « L'Actualité Chimique-Livres » s'enrichit d'un nouveau volume :

La chimie et l'alimentation pour le bien-être de l'homme

Qu'y a-t-il exactement dans nos assiettes ? Comment apprécier ce que nous mangeons ? Entrons dans l'univers des molécules qui donnent à nos plats les meilleures saveurs, les couleurs et textures les plus appétissantes ; comprenons comment elles sont perçues par nos gourmandes papilles puis digérées, comment elles se transforment dans la nature, dans nos cuisines, ou encore dans l'industrie agroalimentaire, pour générer de nouvelles molécules que l'on pourra mieux digérer et mieux apprécier. Comprendons comment nos ancêtres ont co-évolué avec la nourriture offerte par la nature, comment nos aïeux, et aujourd'hui les chimistes, ont su et savent tirer profit de la richesse de la nature pour lutter contre la faim, enrichir et améliorer nos plats, en nous garantissant de mieux en mieux sécurité, équilibre et plaisir !

• EDP Sciences, 244 p. ; offre de lancement : 22,80 € (voir p. 49).

2011 : Année internationale de la chimie

« La chimie, les jeunes et la société »

L'organisation du concours pour les jeunes annoncé le mois dernier se met en place* avec la Société Chimique de France (SCF), l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie (UdPPC), la Fédération Gay-Lussac (qui réunit les écoles d'ingénieurs chimistes) et le soutien de l'Inspection générale de Sciences physiques et chimiques, fondamentales et appliquées.

Le concours

Le concours s'adresse aux jeunes, âgés de 16 à 22 ans (de bac - 3 à bac + 3) ; les candidatures seront examinées dans deux catégories : lycéens et étudiants. Les candidats pourront se constituer en équipe (dont l'effectif n'est pas limité), rechercher une aide auprès d'enseignants ou d'étudiants plus avancés ou à l'extérieur des établissements d'enseignement.

Les candidats devront monter une (ou des) opération(s) à l'intention du grand public ou d'une partie du grand public (une tranche d'âge définie par exemple) dans le but de montrer que la chimie permet de résoudre en partie un problème de société et rend en cela un service à l'humanité. Cette opération aura été réalisée à la date du dépôt final des projets (avril-mai 2011).

N'importe quels moyens de communication peuvent être utilisés : placer des affiches dans des lieux publics, publier des articles hebdomadaires dans un journal, réaliser de courtes vidéos et en assurer la diffusion, jouer une saynète lors de fêtes de la science ou dans des écoles, réaliser des sites Internet interactifs et comptabiliser leur taux de visite, etc.

Comment participer ?

Dans un premier temps : **s'inscrire en janvier 2011 sur le site de l'AIC.**

Un espace y sera consacré à chaque équipe ; celle-ci devra y placer un argumentaire (fichier.doc ou .odt de 10 000 caractères au maximum, espaces compris et sans illustration) et des documents qui permettront de prendre pleinement connaissance de l'opération menée. La qualité de ces documents (textes, photos, schémas, en pdf (16 Mo), vidéos, interviews, aux formats .mov (quicktime) .mpg, .flv (flashvideo),

ou .odp ou .ppt (64 Mo)... et leur variété, devront susciter l'intérêt de l'internaute qui pourra prendre connaissance du projet en une dizaine de minutes et mesurer l'impact de l'action auprès du public ciblé.

Les divers **documents** devront être **déposés sur le site au plus tard le 15 mai 2011.**

L'évaluation du projet

Le public pourra se connecter aux sites des équipes candidates sur le site de l'AIC et donner une note à chaque projet.

Un jury constitué de scientifiques et de spécialistes de la communication dans le domaine technologique ou scientifique classera les projets selon les critères suivants : la pertinence du sujet choisi, l'adéquation des propos au public visé, l'impact médiatique des opérations menées, la mise en évidence du rôle de la chimie, la justesse des informations scientifiques et techniques, la qualité de l'expression écrite et orale dans les documents, la qualité des documents vidéos et photographiques, etc.

Les prix

- 12 000 euros de prix seront distribués aux dix meilleurs projets.

- Deux représentants par équipe primée seront invités à Paris pour la remise des prix qui aura lieu en mai 2011 (frais de déplacements pris en charge). Lors du dépôt final du projet, les deux « porteurs du projet » et un suppléant seront choisis par l'équipe.

- Tous les candidats des équipes qui auront concouru et mené à terme leur projet bénéficieront du soutien de la Société Chimique de France et de ses sections régionales dans le conseil à l'orientation de leurs études et la recherche de stages en entreprises ou laboratoires.

Un concours européen est envisagé pour lequel trois projets seront retenus ; il aura lieu à Bruxelles en décembre 2011. Pour cela, les documents situés sur le site de l'AIC devront être traduits ou sous-titrés en anglais entre juin et fin octobre 2011.

* Coordination du projet : André Gilles (UdPPC), Igor Tkatchenko (SCF) et Marie-Claude Vitorge (SCF).

• Pour plus d'informations : a.gilles@orange.fr ou marie-claude.vitorge@societechimiquedefrance.fr

**Pour participer au concours :
Inscriptions en janvier 2011 sur
www.chimie2011.fr/national/article/scf-concours-pour-les-jeunes-16-22**

Le Comité de labellisation de l'AIC

- Christian Amatore (Académie des sciences et Comité national de la chimie)
- Edmond Amouyal (MESR)
- Jean-Claude Bernier (SCF)
- Jacques Bousquet (Fédération Gay-Lussac)
- Gilberte Chambaud (CNRS)
- Xavier Clément (CEA)
- Gérard Férey (Académie des sciences et Comité national de la chimie)
- Robert Guillaumont (Académie des sciences et Comité national de la chimie)
- Olivier Homolle (SCF)
- Micheline Izbicki (UdPPC)
- Jean-Yves Lallemand (Académie des sciences et Comité national de la chimie)
- Maurice Leroy (FFC)
- Nicole Moreau (IUPAC)
- Danièle Olivier (Fondation de la Maison de la Chimie)
- Jean Pelin (UIC)
- Brigitte Raffray (CEA)

Rappel du calendrier

Quatre dates à retenir

- Janvier 2011 : ouverture du site d'inscription
- 15 mai 2011 : clôture des dépôts des documents
- Juin 2011 : concours national
- Décembre 2011 : concours européen

www.chimie2011.fr

le dossier

Le cycle du combustible nucléaire :
de la mine d'uranium jusqu'au recyclage et aux déchets
par Paul Rigny



**l'actualité
chimique**

publié avec le n° 345 de L'Actualité Chimique, octobre 2010

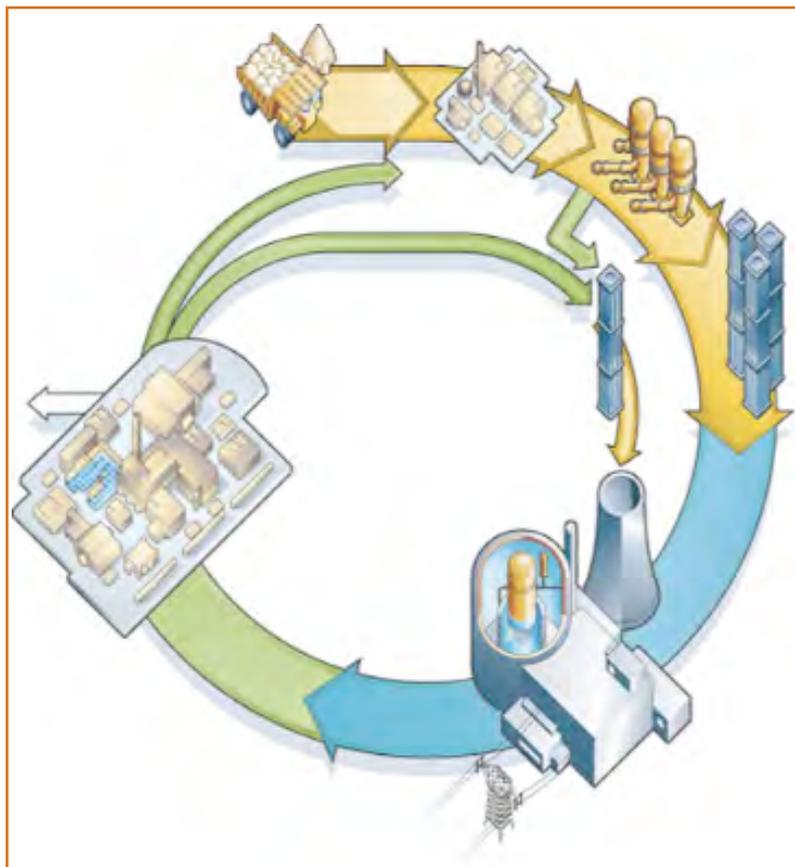


Figure 1 - Le cycle du combustible nucléaire.

Résumé La matière fissile, en l'occurrence l'uranium, telle qu'on la trouve dans les sols est bien loin de pouvoir se prêter aux réactions nucléaires en chaîne qui permettent d'en extraire l'énergie. Il faut l'isoler, lui faire subir les transformations chimiques qui en permettent son enrichissement isotopique en uranium 235, le transformer à nouveau – chimiquement et physiquement – pour en faire le combustible fourni au réacteur. Après combustion, mélange de dizaines de radioéléments, il faut le retraiter pour récupérer la matière fissile qu'il contient encore. Le reste, ce sont les fameux « déchets », à conditionner pour se prémunir de leur radioactivité. Ces opérations, nombreuses et complexes, nécessitent des travaux de recherche pour être définies et des développements industriels importants. Tout ceci constitue le « cycle du combustible nucléaire », décrit et analysé dans cet article.

Mots-clés Séparation isotopique, retraitement, combustible nucléaire, déchets radioactifs, uranium.

Abstract The nuclear fuel cycle

The radioactive material, basically uranium, as found in nature is far from suited to enter in the chain reactions needed to produce energy. It has to be concentrated, transformed in chemical forms which allow its isotopic enrichment, transformed again – chemically and physically – to fabricate the fuel elements to be used in the reactor. After combustion, it has turned into a complex mixture of radioelements which has to be processed for the useful part to be extracted for recycling. The remaining part is the radioactive waste that has to be conditioned for the protection of the people. These very numerous transformations are a very complex set of operations. Much research and much industrial development have been and still are required to define and optimize them. They form the “nuclear fuel cycle”, described and analyzed in this paper.

Keywords Isotopic separation, reprocessing, nuclear fuel, radioactive waste, uranium.

Le dossier de *L'Actualité Chimique*

- Ce dossier est publié pour sensibiliser un grand nombre de lecteurs intéressés aux développements actuels dans le domaine des sciences chimiques. Il s'appuie sur des résultats de recherches pouvant avoir d'importantes conséquences, soit dans le domaine purement scientifique, soit par leurs applications.
- Il s'adresse à un large public de scientifiques : étudiants, chercheurs, professeurs, industriels... désireux de comprendre les évolutions scientifiques, ou tout simplement curieux.

Ce dossier est détachable : n'hésitez pas à le faire lire autour de vous !

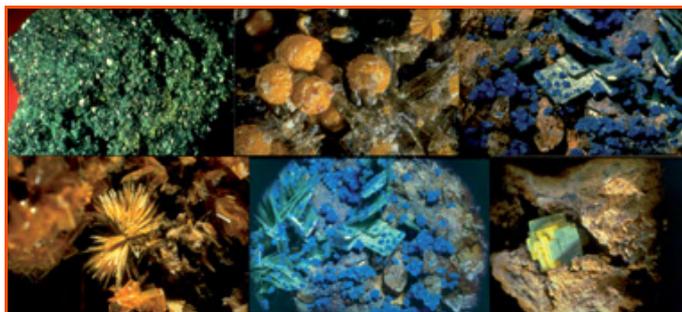


Figure 3 - Diverses formes cristallines de composés d'uranium existant dans la nature. AREVA. DR.

De gauche à droite et de haut en bas : chalcolite ; francevillite chervelite ; zeunérite et lavendulanite, arséniate d'uranium et de cuivre ; kasolite et uranotile afa ; zeunérite et lavendulanite ; chalcolite.



Figure 4 - Tir de mine. Mine à ciel ouvert d'Arlit, quartier Ariège, Somaïr, Niger. © AREVA/Ascani Maurice.

noyage des cavités, et d'une surveillance hydrologique et hydrobiologique.

• **Le traitement et la concentration du minerai** : une fois extrait, le minerai est envoyé vers une usine qui concentre l'uranium à des teneurs de 75 à 78 %. Par dissolution acide ou alcaline puis séparation par solvant, l'uranium est précipité sous forme d'un mélange d'oxydes – le « yellow cake » (figure 5) –, qui peut être calciné pour fournir des concentrés d'uranium contenant environ 75 % d'uranium sous la forme d'oxyde U_3O_8 . Les concentrés sont conditionnés dans des fûts de 200 L. Ces opérations interviennent généralement à proximité des sites miniers et les fûts sont ensuite expédiés vers les usines de conversion.

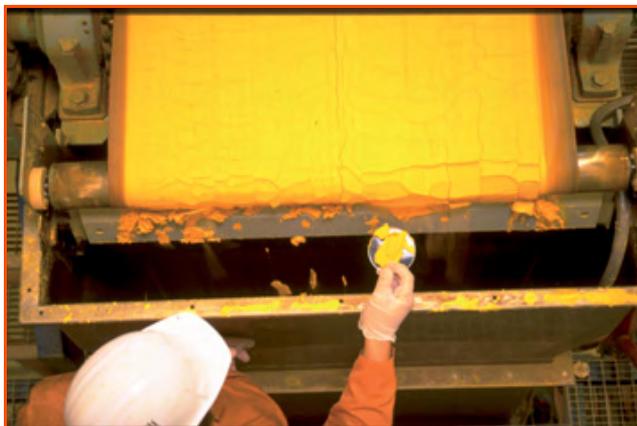


Figure 5 - Préparation du « yellow cake » au voisinage de la mine. Yellow cake sur filtre à bande. Usine de traitement du minerai, Société des Mines de Jouac (SMJ), Haute-Vienne. © AREVA/LESAGE Philippe.

• **La conversion en hexafluorure d'uranium** : le passage de l'uranium par l'état d'hexafluorure est obligatoire pour les filières, comme la filière REP, qui demandent un enrichissement isotopique de l'uranium. La synthèse de l'hexafluorure se dénomme « conversion ». Le concentré d'uranium provenant de la mine est d'abord purifié par une dissolution dans l'acide nitrique qui fournit du nitrate d'uranyle, puis calciné et réduit en oxyde UO_3 . Une étape de fluoration à l'acide fluorhydrique fournit le tétrafluorure, qu'on oxyde ensuite en hexafluorure par le fluor gazeux. Ces opérations se font en général à proximité des usines d'enrichissement isotopique. L' UF_6 est conditionné dans des conteneurs métalliques (les conteneurs français ont une contenance de 12 t) ; à la température ordinaire, il se présente sous sa forme solide.

• **L'enrichissement isotopique** est une opération de séparation très particulière, dans laquelle les composants à séparer (les deux espèces isotopiques d'hexafluorure d'uranium) ont des propriétés chimiques identiques. L'enrichissement de l'uranium est l'un des verrous les plus résistants vers la maîtrise du cycle du combustible (également d'ailleurs, comme la politique en donne des exemples, vers la maîtrise de l'arme atomique). L'uranium naturel contient essentiellement deux espèces isotopiques : l'isotope de masse 238, dont l'abondance est 99,28 %, et l'isotope 235, dont l'abondance est 0,72 %. Ce dernier est fissile et constitue la source d'énergie du réacteur. Dans la conception des réacteurs à eau actuels, on a choisi pour la composition isotopique de l'uranium du combustible une valeur allant, selon les optimisations économiques, de 3,5 à 4,5 % d'isotope 235, au lieu du 0,72 % initial. L'opération d'enrichissement isotopique nécessaire se fait industriellement par l'un ou l'autre de deux procédés physiques – la diffusion gazeuse ou l'ultracentrifugation – qui utilisent l'uranium sous la forme d'hexafluorure (UF_6), produit qui se trouve sous forme gazeuse aux températures utilisées pour les procédés (60 à 100 °C) (voir principes techniques dans l'encadré 2).

• Après enrichissement, l'uranium entre en phase de **fabrication du combustible**. Une étape préalable consiste à défluorer l'uranium (UF_6) pour le convertir en oxyde (UO_2) ; le procédé retenu en France, « voie sèche », consiste à traiter en continu l'hexafluorure par un mélange gazeux de vapeur d'eau et d'hydrogène dans un réacteur unique.

Le combustible nucléaire

L'assemblage de combustible nucléaire (REP)

Pour son utilisation en réacteur, la matière fissile est conditionnée au sein d'un composant technologique complexe : l'assemblage de combustible nucléaire – ou plus simplement le « combustible nucléaire » – dont la figure 6 (page VI) donne une représentation.

La mise en œuvre de la réaction de fission en chaîne, qui fournit l'énergie du réacteur, pose en effet des conditions strictes sur la quantité, la concentration et la répartition des atomes fissiles au sein du cœur du réacteur. La conception de l'assemblage de combustible nucléaire optimise l'efficacité du fonctionnement du réacteur et la souplesse de son exploitation (adaptation aux variations de puissance imposées par le réseau) ; elle assure aussi la sûreté du réacteur.

Chaque concepteur de réacteur nucléaire a développé un modèle d'assemblage adapté à son réacteur. Dans l'assemblage combustible REP, la matière fissile se présente sous forme de pastilles d'oxyde fritté contenues dans des « crayons » – enveloppes métalliques (le zirconium dans les

Encadré 2

L'enrichissement isotopique de l'uranium

L'enrichissement isotopique de l'uranium se fait sur le composé hexafluorure (UF_6) qui se manipule sous forme gazeuse à des températures légèrement supérieures à l'ambiante. Deux procédés font à l'heure actuelle l'objet d'applications industrielles : la diffusion gazeuse et l'ultracentrifugation.

• Dans le procédé de **diffusion gazeuse** (figure a), l' UF_6 est propulsé par des compresseurs au travers de parois présentant des micropores de quelques nanomètres de taille moyenne. Les molécules contenant de l'uranium 235 les traversent avec un débit légèrement plus élevé que les molécules contenant l'uranium 238 ; on répète cette opération un très grand nombre de fois en installant des cascades d'étages analogues pour obtenir l'enrichissement voulu. Depuis 1973, la France exploite l'usine de diffusion gazeuse construite à Pierrelatte dans la Drôme (figure b).

Le composant technologique clef de la diffusion gazeuse est la « barrière » – cylindre poreux qui effectue la séparation entre les flux riche et pauvre. Il est constitué d'un support qui assure la tenue mécanique et d'une couche sensible, mise au point par de délicats travaux de recherche, et qui respecte des qualités très strictes pour le nombre et la taille des pores (diamètre moyen de quelques nanomètres). Les matériaux utilisés sont soit métalliques (poudres frittées), soit céramiques. Une installation industrielle comprend plusieurs centaines de milliers de barrières.

• Dans le procédé d'**ultracentrifugation** (figure c), on introduit l'hexafluorure dans des rotors qui tournent à très grande vitesse (plusieurs dizaines de milliers de tours par minute) ; les molécules contenant l'uranium 238, plus lourdes, se concentrent vers la périphérie. Deux flux de concentrations isotopiques différentes sont extraits des centrifugeuses : l'un (enrichi en isotope 235) près

de l'axe de rotation, l'autre (appauvri en isotope 235) près de la périphérie.

Le composant clef de l'ultracentrifugation est la centrifugeuse. D'une hauteur de l'ordre de quelques mètres et d'un diamètre de quelques dizaines de centimètres, elle doit tourner à des vitesses de plusieurs milliers de tours par minute de façon parfaitement régulière. Ce mouvement doit se prolonger, idéalement, pendant plusieurs années sans perturbation. Le choix du matériau, les dispositifs de suspension du rotor au moyen de paliers magnétiques, les systèmes d'introduction et d'extraction des flux gazeux résultent de mises au point délicates. Là aussi, l'opération doit être répétée pour obtenir les teneurs souhaitées. La figure d montre une cascade de centrifugeuses industrielles.

• Les structures de coût de ces deux procédés sont très différentes. L'effet de taille d'usine joue beaucoup plus fortement en diffusion gazeuse, qui réclame donc un investissement initial beaucoup plus considérable que son procédé concurrent. Par ailleurs, le coût de l'électricité intervient pour une part beaucoup plus forte dans le procédé de diffusion gazeuse ; c'est évidemment défavorable en période d'énergie chère, mais c'est favorable en cas de faible demande et de sous-utilisation des capacités d'enrichissement. Les conditions actuelles favorisent aujourd'hui nettement l'ultracentrifugation, procédé qui peut être compatible avec une stratégie très souple de construction des capacités d'enrichissement.

L'usine Georges Besse de diffusion gazeuse arrivant en fin de vie sera remplacée par une usine Georges Besse 2, située à proximité, qui utilisera le procédé d'ultracentrifugation, mieux adapté aux conditions économiques et industrielles actuelles.

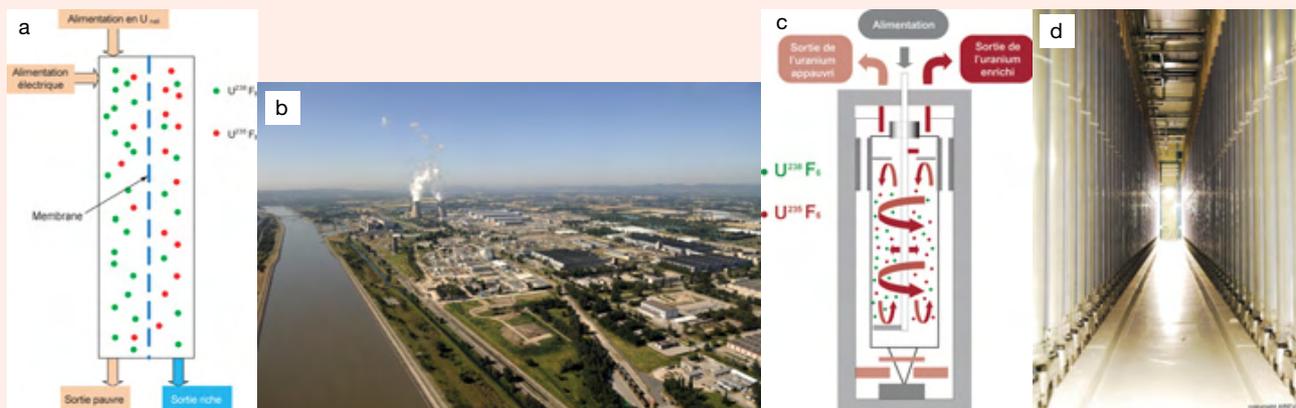


Figure a - Principe du procédé d'enrichissement isotopique par diffusion gazeuse.

Le gaz UF_6 passe en partie à travers une membrane poreuse (filtre). Les molécules $U^{235}F_6$, plus légères et plus rapides, traversent statistiquement plus souvent la membrane (gaz enrichi en U^{235}). Les molécules $U^{238}F_6$, plus lourdes et moins rapides, la traverse statistiquement moins souvent (gaz appauvri en U^{235}). © AREVA.

La barrière de séparation est un tube cylindrique d'environ 1 m de longueur et 5 cm de diamètre. Ce tube supporte une fine couche séparatrice, en métal fritté ou en céramique, selon les pays.

Figure b - L'usine française de diffusion gazeuse Georges Besse, construite à Pierrelatte dans le département de la Drôme.

© AREVA/TAILLAT Jean-Marie.

Figure c - Schéma de la cascade d'enrichissement, centrifugeuse.

Le gaz UF_6 est centrifugé. Les molécules $U^{238}F_6$, plus lourdes, sont attirées vers la périphérie du rotor (écoupe inférieure : gaz appauvri en U^{235}). Les molécules $U^{235}F_6$, plus légères, restent de préférence au centre du rotor (écoupe supérieure : gaz enrichi en U^{235}). © AREVA.

Figure d - Cascade de centrifugeuses.

© AREVA/PETITOT Nicolas.

réacteurs EDF) de 4 à 5 m de longueur et d'environ 1 cm de dimension transversale – groupés dans les assemblages, réseaux à maille carrée tenus dans une « structure » assurant le maintien mécanique des crayons et le respect d'une géométrie qui optimise le rendement de la réaction de fission. Pour tous les assemblages REP, la structure comprend un pied, une tête et des tubes guides sur lesquels sont fixées les grilles de maintien des crayons combustibles. Les crayons absorbants des grappes de contrôle coulisent

dans les tubes guides. Un des tubes guides est réservé à l'instrumentation du cœur. Les principales étapes de la fabrication du combustible sont résumées sur la figure 7. Dans un réacteur à eau sous pression, la structure est ouverte, l'eau peut circuler transversalement aux assemblages. Dans un réacteur à eau bouillante au contraire, elle est fermée, chaque ensemble de crayons étant enfermé dans un boîtier interdisant les échanges transversaux.

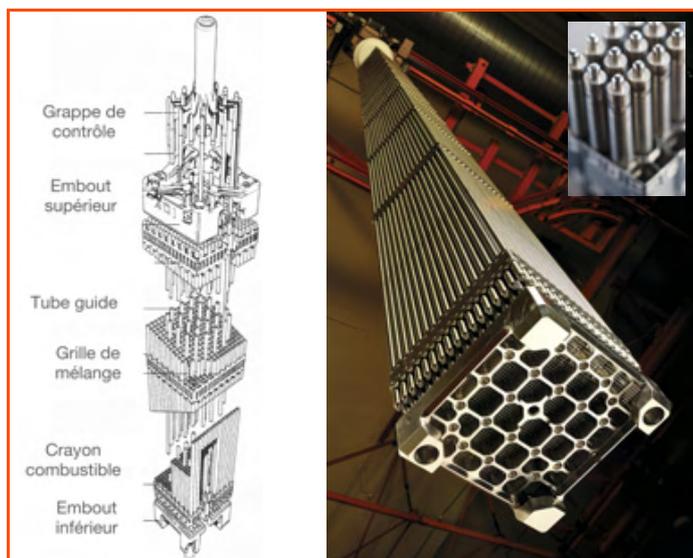


Figure 6 - L'assemblage de combustible nucléaire.

Photo de droite : assemblage combustible AFA 3G AA, usine FBFC de Romans. © AREVA/GEOFFRAY Yann. En encart : portion d'assemblage combustible composé de tronçons de gaine combustible avec bouchons et d'une portion de grille d'espacement des crayons. © CEA/P. Stoppa.

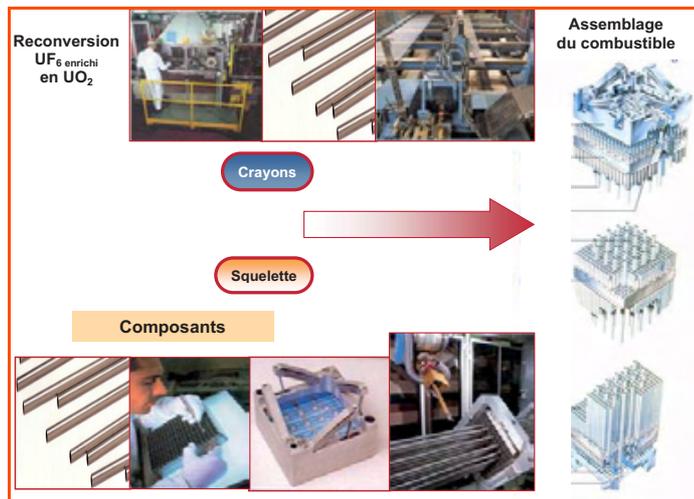


Figure 7 - Principales étapes de la fabrication des assemblages.

La fabrication des combustibles MOX ne diffère de celle des combustibles UO_2 standards que dans la préparation des poudres avant pastillage et dans les dispositions spécifiques prises pour la mise en œuvre du plutonium : radioprotection, confinement, conduite à distance, contrôles. Dans tous les cas, le choix des matériaux constitutifs de la structure, de l'assemblage et des gaines tiendra compte de leur résistance à l'irradiation et à la corrosion, ainsi qu'à leur propriété d'être faiblement absorbants de neutrons.

Le respect de la sûreté nucléaire impose des contraintes et des qualifications sévères dans la conception et la fabrication des éléments combustibles. Des exigences techniques et technologiques du cahier des charges de l'assemblage combustible, nous retiendrons principalement les suivantes :

- une *grande fiabilité*, associée à une *durée de vie élevée* : l'assemblage combustible, sa structure et les crayons qui le constituent doivent résister sans défaillance pendant toute la durée du séjour en réacteur, actuellement quatre à cinq ans, avec un objectif de six ans à court terme ;

- l'*étanchéité du combustible* : en situation accidentelle ou accidentelle, la sûreté exige que les matières nucléaires restent confinées ; la gaine du crayon combustible constitue la première barrière de confinement (les deux autres sont le circuit primaire et l'enclume de confinement) ;

- même si dans des situations accidentelles extrêmes, des ruptures de gaine peuvent intervenir et l'assemblage subir des déformations, on doit pouvoir continuer à le refroidir ;

- malgré ces exigences de performance, *l'assemblage combustible doit rester simple* : simple à fabriquer, à maintenir, à transporter, à réparer, puis après usage, simple à entreposer ; on exige aussi le plus souvent, notamment en France, qu'il permette le traitement du combustible usé.

Du combustible neuf au combustible usé : les transformations de la matière nucléaire en réacteur

- *Le combustible neuf* : l'uranium (à environ 4 % d'isotope 235 fissile et 96 % d'isotope 238) ou, dans les combustibles MOX, l'uranium mélangé avec 5 à 10 % de plutonium 239 (l'isotope 239 ne représente que 60 % du plutonium d'un combustible MOX neuf) sont les seuls éléments radioactifs présents dans le combustible avant son introduction en réacteur (dans la filière REP considérée ici).

- *La transformation du combustible par le fonctionnement du réacteur* :

- La *fission des noyaux d'uranium ou de plutonium*, phénomène de base utilisé en réacteur pour la production d'énergie, donne naissance à deux fragments nucléaires par atome fissionné. Ces fragments dépendent de façon fine des conditions de la fission (en particulier de l'énergie du neutron responsable de la fission) et le résultat est la production d'une grande diversité d'atomes plus ou moins radioactifs, qu'on appelle les *produits de fission*.

- Des *réactions nucléaires parasites* (au sens où elles ne donnent pas lieu à production d'énergie) se produisent par interaction des neutrons avec la matière présente : il s'agit de production d'atomes actinides lourds – appelés *actinides mineurs* du fait de leur faible concentration (inférieure à 1 %) des atomes fissiles en fin d'utilisation du combustible – par absorption par les actinides présents (initialement surtout l'uranium 238). Il s'agit également d'atomes provenant de l'interaction des neutrons avec les constituants non radioactifs du cœur, qu'on appelle *produits d'activation*. Un certain nombre de produits de fission sont également absorbants de neutrons, ce qui fournit de nouveaux radioéléments parasites.

- *Le combustible usé* :

Au moment où l'on arrête la combustion pour remplacer l'élément usé par un neuf, le combustible usé a la composition pondérale typique donnée dans le *tableau 1*. Les chiffres sont ceux d'un combustible REP brûlé à 47,5 MWj/t. Ils sont à prendre en ordres de grandeur car les valeurs réelles dépendent de la composition initiale du combustible (taux d'uranium 235, quantité de plutonium pour les MOX), de la durée du séjour en réacteur, ainsi que de la conception même de l'élément combustible.

Le combustible usé contient une quantité importante d'isotopes fissiles (uranium 235 ou plutonium), susceptibles d'être réutilisés ; pour ce faire, il convient d'effectuer leur séparation : c'est l'objet des opérations de traitement. La composition de la matière radioactive qui entre en phase de traitements est, par le fait même, celle du combustible usé. L'uranium et le plutonium séparés ne contiennent qu'une partie infime de la radioactivité du combustible usé (quelques ppm), dont la plus grande partie est celle des

Tableau I - Composition typique d'une tonne de combustible (neuf et usé) pour la filière REP (en kg).

	Isotope	Combustible usé à 47,5 MWj/t d'uranium initial	Combustible neuf
Uranium	238	925	959,6
	235	7,4	40
	236	5,4	-
	234	0,2	0,4
	Total	938	1 000
Plutonium	239	6,1	
	240	2,8	
	241	1,5	
	242	0,9	
	238	0,4	
	Total	11,7	
Actinides mineurs	Neptunium 237	0,7	
	Américium 241/243	0,5	
	Curium 244/245	0,4	
	Total	2	
Produits de fission	Total	48,7	

produits de fission ou des actinides mineurs qui se retrouveront dans les déchets ultimes⁽¹⁾. La radioactivité considérable qu'elle présente conditionne les équipements industriels à utiliser, qui résultent de travaux de conception très spécifiques, imposent des règles très surveillées aux opérateurs et sont responsables d'une partie importante des coûts.

Les opérations de l'aval du cycle

Certains pays (dont la France) ont pris l'option de recycler les matières fissiles (uranium et plutonium) présentes dans le combustible du réacteur après son utilisation. C'est l'option « avec traitement du combustible usé », souvent dénommée « cycle fermé »⁽²⁾, c'est-à-dire comprenant une partie amont et une partie aval. Les principales opérations du cycle du combustible sont alors pour l'aval :

- **L'entreposage en piscine** : à la sortie du réacteur, les assemblages combustibles usés sont entreposés dans une piscine d'eau pendant plusieurs années pour assurer la décroissance des éléments radioactifs (produits de fission) à courte durée de vie. Cet entreposage intervient d'abord sur le site du réacteur pendant environ une année, puis sur le site



Figure 8 - Piscine d'entreposage des combustibles usés. Usine de traitement des combustibles usés AREVA, établissement de La Hague, Cherbourg. © AREVA/LESAGE Philippe.

des installations de retraitement (en France à l'usine AREVA de La Hague) pendant trois à huit ans suivant les cas (figure 8).

- **Cisaillage et dissolution** : la première phase du « traitement du combustible usé » – ensemble des opérations conduisant à la récupération en vue de recyclage des éléments chimiques conservant une valeur énergétique, l'uranium et le plutonium – est la destruction mécanique de cet ensemble. Un cisaillage des structures sépare les embouts des combustibles et tronçonne les crayons combustibles en éléments de petite taille adaptés à la phase ultérieure de dissolution (figure 9).

Les embouts et les coques vont constituer les « déchets de structure » qui, après compactage, seront conditionnés en colis de déchets. Les tronçons de crayons, qui contiennent la matière à recycler, sont envoyés dans le « dissolvant roue », puis la solution est clarifiée dans une centrifugeuse qui sépare les fractions solides restantes. À la suite de ces opérations, les éléments valorisables forment une solution nitrique contenant des concentrations d'environ 200 g/L d'uranium et 2,5 g/L de plutonium ; elle contient aussi 6 à 7 g/L de produits de fission et les éléments actinides non recyclables (les actinides mineurs).



Figure 9 - Les étapes du traitement des assemblages combustibles usés. De gauche à droite : cellule d'alimentation et dissolvant roue de l'atelier de cisaillage et dissolution, colonnes pulsées de l'atelier hautes activités extraction, usine de traitement des combustibles usés UP3, AREVA, La Hague, Cherbourg. © AREVA/JEZEQUEL Sidney.

- **La séparation chimique par extraction** : le procédé utilisé pour séparer les trois types de produits chimiques – uranium, plutonium et produits de fission – (procédé PUREX) utilise pour les éléments actinides (uranium et plutonium) des techniques éprouvées en métallurgie traditionnelle et dénommées « extraction par solvant ». Le procédé joue sur les propriétés de dissolution sélective des divers éléments chimiques placés en contact d'un mélange de deux solvants : un solvant organique – un hydrocarbure contenant un composé extractant, le tributylphosphate (TBP) – et une solution aqueuse nitrique (figure 10).

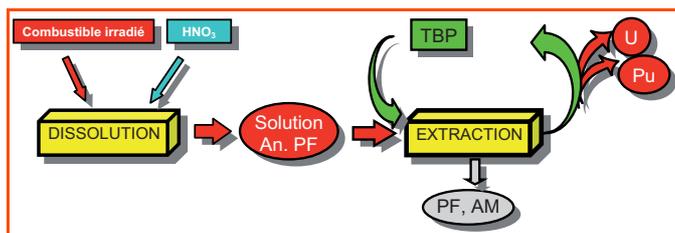


Figure 10 - Principe du procédé PUREX. AM : actinides mineurs (neptunium, américium, curium), PF : produits de fission, TBP : phosphate de tributyl.

Une première étape transfère l'uranium et le plutonium dans la solution organique et les produits de fission, accompagnés des actinides mineurs, dans la solution aqueuse. Une deuxième étape est mise en œuvre après réduction du plutonium pour que celui-ci reste en solution aqueuse alors que l'uranium passe en solution organique. Ces diverses opérations sont effectuées dans les usines AREVA de La Hague. La technologie utilisée a demandé un travail de définition et de mise au point très complexe du fait du caractère extrêmement radioactif des solutions traitées – nécessitant l'emploi de télémanipulateurs et un contrôle sévère de la criticité – et du niveau très élevé des débits nominaux. Le procédé PUREX, avec éventuellement un certain nombre d'améliorations, est utilisé dans pratiquement tous les pays qui ont choisi le cycle fermé (La Hague en France, où deux usines de 850 t/an ont été construites, Sellafield en Angleterre, Rokkashomura au Japon). C'est sa remarquable sélectivité, qui utilise l'affinité du tributylphosphate, qui est à l'origine du succès universel de ce procédé.

• **Le conditionnement des matières séparées** : l'uranium séparé, récupéré sous forme de nitrate d'uranyle, est pour partie (environ les deux tiers) stocké en attente de recyclage et pour partie (environ un tiers) ré-enrichi isotopiquement, sa composition isotopique (environ 0,9 % d'U235) étant voisine des 0,72 % de l'uranium naturel ; il est ensuite recyclé pour la fabrication de nouveaux éléments combustibles. Le plutonium est transformé en oxyde et, selon la demande, envoyé à la fabrication de combustibles mixtes uranium/plutonium, MOX (dénommée MELOX en France dans l'usine de Marcoule) ou entreposé. Quant aux produits de fission, mêlés aux actinides mineurs, ils sont considérés comme déchets radioactifs ultimes et conditionnés par vitrification.



Figure 11 - Coulée de verre. Centre d'études de la vallée du Rhône, atelier de vitrification de Marcoule. © CEA.

• **La vitrification** est l'opération de synthèse de matériaux vitreux contenant les éléments radioactifs non récupérables issus des opérations de retraitement. Les verres produits contiennent ainsi la presque totalité de la radioactivité des combustibles usés ; ils sont choisis pour leur inertie chimique considérable garantissant leur innocuité. Dans une première phase, les solutions issues du traitement passent en calcinateur à 600 °C. Le calcinat est ensuite mélangé à la fritte de verre (mélange de silice et d'oxydes de bore, aluminium et sodium) dans un four de fusion maintenu à 1 050 °C. La coulée remplit ensuite un conteneur métallique

(figure 11) – un conteneur a un volume de 180 L et contient approximativement 84 kg d'éléments radioactifs, produits de fission et actinides mineurs.

En France, les opérations de l'aval du cycle, à l'exception de l'entreposage du combustible usé en piscine sur le site du réacteur, sont mises en œuvre industrielle à l'usine de traitement de La Hague (AREVA, figure 12).



Figure 12 - L'usine de traitement des combustibles usés de La Hague.

Les combustibles usés sortant des piscines d'entreposage sont traités pour la récupération des matières fissiles valorisables. © AREVA/TAILLAT Jean-Marie.

Les flux de matière dans le cycle du combustible : l'exemple du parc français

Les valeurs des flux de matière radioactive qui subissent les transformations du cycle permettent d'apprécier l'importance de l'activité industrielle qui leur est associée à la production d'énergie électrique par la voie nucléaire (figure 13). Ces valeurs sont en fait fortement dépendantes des options retenues par l'exploitant en ce qui concerne par exemple les taux d'enrichissement de l'uranium du combustible ou l'utilisation de combustibles mixtes uranium/plutonium (MOX). Ce paragraphe est donc là pour donner des ordres de grandeur qui doivent donner une idée des complexités opérationnelles nécessaires, en particulier, au respect rigoureux de la sûreté. Des valeurs types des principaux flux associés aux réacteurs d'EDF sont indiquées sur la figure 13 qui les résume d'une manière simplifiée ; n'y figurent pas les flux de sortie, qui sont principalement l'uranium appauvri après l'opération de séparation isotopique, et les déchets. Ces derniers consistent en environ 175 m³ de déchets vitrifiés (à très haute activité et à vie longue) et 145 m³ de déchets technologiques compactés.

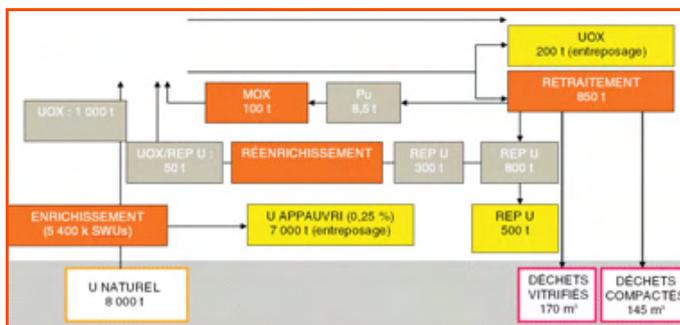


Figure 13 - Les flux de matière radioactive du cycle du combustible.

L'ensemble du parc nucléaire français – 58 réacteurs pour une production électrique de 400 tWh/an – est alimenté par un flux de 8 200 t/an d'uranium naturel. Après enrichissement – donc à l'entrée des installations de fabrication des combustibles –, on obtient le flux principal d'uranium d'environ 900 t/an d'uranium enrichi ; parallèlement, une quantité de 7 300 t/an d'uranium appauvri à une teneur d'environ 0,25 % d'uranium 238, considéré comme dénué

d'intérêt économique, est issue des usines d'enrichissement et entreposée. Un autre flux d'uranium provient du recyclage de l'uranium déjà passé en réacteur ; il est d'environ 300 t/an et est repris des installations de retraitement d'où il sort à une composition isotopique d'environ 0,9 % d'isotope 235 pour être ré-enrichi. Il fournit une quantité d'environ 65 t/an d'uranium ré-enrichi mélangé aux 900 t/an provenant de l'uranium naturel après enrichissement et une quantité de 265 t/an d'uranium appauvri à entreposer. C'est ainsi un flux de 965 t/an d'uranium enrichi à 3,5 %⁽³⁾ en isotope 235 qui entre chaque année dans les réacteurs français, après l'opération de fabrication des éléments combustibles dont nous avons vu qu'ils étaient des objets technologiques complexes.

Le combustible reste en réacteur pendant trois ou quatre années environ selon les options d'exploitation retenues. À l'issue de cette période, transformé par les réactions de fission productrices d'énergie, il est devenu impropre à la production d'énergie – tout au moins dans les conditions d'exploitation retenues – et est sorti du réacteur. Le flux de matière radioactive correspondant est d'environ 1 100 t/an, provenant des 965 t/an d'uranium auxquels s'ajoute, pour le parc français, un flux d'environ 135 t/an provenant des combustibles mixtes uranium/plutonium (MOX) (voir ci-après). À sa sortie de réacteur, ce flux est entreposé localement dans des piscines de refroidissement pendant deux années, puis transféré dans les piscines de La Hague où le travail de refroidissement par décroissance radioactive se poursuit pendant environ six années supplémentaires. On prolonge la phase d'entreposage pour les combustibles MOX usés (environ 100 t/an) et pour une partie des combustibles à l'uranium (environ 200 t/an de matière radioactive). Le reste, la majeure partie des combustibles usés, constitue le flux d'entrée de l'usine de retraitement AREVA de La Hague, qui est d'environ 850 t/an. Une usine de La Hague, avec 850 t/an, peut traiter environ trente réacteurs. Une deuxième usine également à La Hague travaille pour les contrats étrangers. On entrepose actuellement, en attente de retraitement, les combustibles usés de près de vingt-cinq réacteurs.

En sortie des installations de traitement des combustibles usés, on obtient trois flux de matière radioactive :

- environ 800 t/an d'uranium légèrement enrichi (à 0,9 % d'isotope 235) qui donne les 65 t/an d'uranium enrichi recyclé comme indiqué plus haut et 750 t/an d'appauvri ;
- un flux d'environ 8,5 t/an de plutonium recyclé sous forme de combustibles MOX fabriqués dans l'usine MELOX qui fournit des combustibles MOX contenant, pour environ 100 t/an de matière radioactive, 8,5 t de plutonium et 91,5 t d'uranium ;
- un troisième flux constitué par les produits de fission (environ 41,5 t/an) qui sont conditionnés dans des matrices vitrifiées et gérés ensuite comme *déchets ultimes*.

Les chiffres de flux cités ici restent indicatifs ; ils sont basés sur les capacités théoriques des installations alors que la réalité de l'exploitation – à commencer par la quantité d'électricité réellement appelée – entraîne toujours des écarts par rapport aux chiffres nominaux. Par ailleurs, ils sont fonction de paramètres, comme le taux d'enrichissement de l'uranium du combustible qui dépend de la conjoncture économique.

Les combustibles MOX usés contiennent beaucoup de matière radioactive sous forme d'actinides. Bien que leur recyclage dans les réacteurs à eau actuels ne soit pas envisagé, ils ne sont pas officiellement considérés aujourd'hui

comme des déchets ultimes, car la matière fissile qu'ils contiennent devrait pouvoir être valorisée avec les réacteurs de 4^e génération.

La gestion industrielle du cycle du combustible

Les opérateurs des centrales électronucléaires ont plusieurs options de gestion des combustibles usés à leur disposition. La première est de choisir entre *cycle fermé* (avec traitement) et *cycle ouvert* (sans traitement du combustible usé). Dans le premier cas (choisi par la France, le Japon et la Grande-Bretagne), on extrait les matières valorisables (uranium et plutonium) pour utilisation ultérieure et les autres produits radioactifs considérés comme déchets ultimes. Dans le second (choisi par exemple par les pays scandinaves), on fait au contraire le choix de ne pas recycler les matières fissiles présentes dans le combustible usé et on destine celui-ci directement aux déchets ou à l'entreposage d'attente. Ce choix fait l'économie des opérations mécaniques et chimiques multiples et complexes décrites ci-dessus, mais prive de la valeur énergétique des matières récupérées. Par ailleurs, il introduit une plus grande complexité dans la gestion des déchets radioactifs, puisqu'il s'agit alors de gérer des éléments combustibles complets contenant tous les éléments radioactifs issus de la combustion. Les estimations tendent à considérer ces deux voies comme équivalentes du point de vue économique ; le choix, inspiré par la stratégie industrielle envisagée, repose en fait sur l'option de gestion du plutonium retenue.

L'une des justifications du cycle fermé est la réutilisation de la matière fissile non consommée contenue dans le combustible usé. Le recyclage (partiel) du plutonium est utilisé par EDF dans la stratégie dénommée MOX, dont la définition fine – Quel taux de plutonium recycle-t-on ? Quelles sont les durées des cycles ?, etc. – pose des questions industrielles compliquées, qui dépendent des capacités industrielles, de décisions sur des investissements spécifiques (conception des réacteurs adaptée au combustible mixte, stations d'entreposage des combustibles, etc.), et aussi bien sûr du prix des matières premières et de l'électricité.

Les matières nucléaires impliquées dans le cycle du combustible sont nombreuses et diverses. Les quantités qu'il faut mettre en œuvre pour exploiter le parc de réacteurs producteurs d'électricité, qui dépendent des choix industriels faits par l'exploitant (EDF) concernant la composition (proportion de plutonium pour les MOX, taux d'enrichissement de l'uranium, options de gestion des éléments combustibles) sont importantes. Ces transformations successives, qui constituent les opérations du cycle avant et après le passage du combustible en réacteur, nécessitent des *transports de matières radioactives* qu'il faut traiter avec la plus grande attention en ce qui concerne la sûreté nucléaire pour les travailleurs, mais aussi pour le public, car ils se passent dans l'espace public.

Taux de combustion, gestion du plutonium et évolutions des réacteurs

L'objectif économique de l'exploitation de l'industrie nucléaire met aujourd'hui l'accent sur deux aspects : l'économie des matières premières et la facilité de gestion des déchets radioactifs.

Le premier objectif – l'économie de la matière fissile –, a conduit à augmenter les taux de « combustion » en

accroissant la durée de présence du combustible dans le réacteur, au prix d'une augmentation de la teneur en isotope fissile du combustible. Il conduit également à recycler la matière fissile du combustible usé et en particulier à recycler le plutonium. Comme exemple des progrès déjà mis en œuvre depuis plus de dix ans sur les taux de combustion, on peut citer les différences entre les générations 900 MW et 1 300 MW d'EDF. L'enrichissement moyen a été accru de 3,2 à 4 % et simultanément, les taux moyens de combustion de l'uranium ont été augmentés de 33 à 45 GWj/t, puis à 60 GWj/t.

Le recyclage du plutonium, matière fissile source d'énergie, est un facteur d'économie des matières premières. La politique actuellement mise en œuvre par EDF dans une partie de ses réacteurs (18 sur les 58 construits en France) concernant le recyclage du plutonium est illustrée sur la *figure 14* : sur le parc français actuel, 8 % de l'électricité nucléaire provient du combustible MOX, ce qui permet une économie des ressources en uranium de 8 %. La *figure 14* donne le schéma de la gestion des combustibles usés dans la stratégie MOX, mise en œuvre par EDF dans une partie de ses réacteurs. Il illustre que le plutonium issu du traitement de sept éléments combustibles à l'uranium qui ont été utilisés en réacteur peut être réutilisé dans un élément combustible mixte. L'énergie de cette quantité de plutonium n'est plus perdue, mais utilisée dans une nouvelle combustion. Par ailleurs, à l'issue de ces opérations, on a affaire en ce qui concerne le plutonium à un seul élément combustible usé au lieu de sept. Ces avantages se payent par le coût d'opérations de fabrication de combustibles d'une autre composition (contenant du plutonium) d'une part, et par un accroissement de la difficulté de gestion des déchets d'autre part. En effet, le traitement recyclage du combustible MOX usé n'est pas envisagé, car il demanderait de nouveaux investissements lourds ; dans cette stratégie, le combustible usé lui-même est considéré comme déchet.

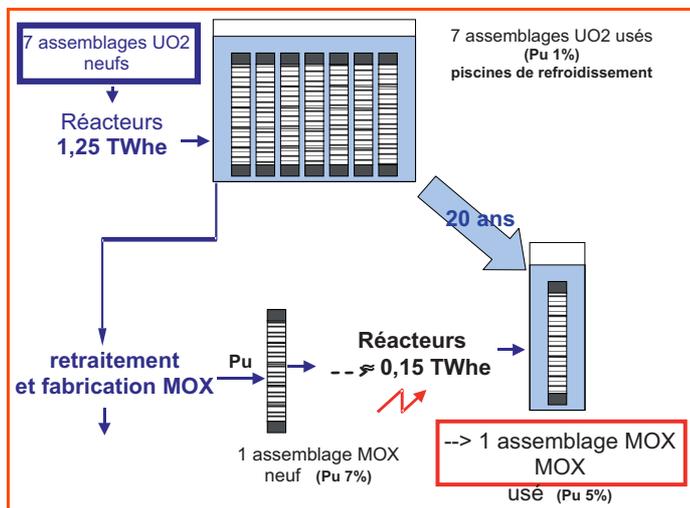


Figure 14 - Schéma de gestion du combustible nucléaire en recyclage du plutonium (combustible MOX).

Ces aspects seront optimisés pour la nouvelle filière EDF, celle du réacteur dénommé EPR (« Evolutionary Power Reactor »). Le taux d'enrichissement de l'uranium du combustible sera de 4,50 à 4,95 % et les énergies extraites pourront être de 60, voire 70 GWj/t. Par ailleurs, il généralisera le recyclage du plutonium, améliorant la récupération de la matière fissile (on passera ainsi à 12 % d'économie de ressources grâce au recyclage MOX).

Encadré 3

La chronologie du cycle du combustible

La durée du déroulement des opérations du cycle du combustible est un facteur essentiel de la gestion industrielle. Les opérations demandent un temps qui se chiffre en plusieurs années, déterminé par la nécessité de gérer les décroissances radioactives nécessaires pour que les manipulations soient possibles, ainsi parfois que par la disponibilité des capacités industrielles. Ainsi, entre le déchargement d'un combustible et la mise en stockage souterrain des déchets radioactifs correspondants (au cas où cette option est retenue), il s'écoule une trentaine d'années. Ces durées importantes expliquent l'inertie de la conduite d'une politique industrielle, qui impose sa configuration à l'industrie nucléaire. Les opérations réclament une coordination soignée pour respecter les plans de charge des usines ; également les options retenues ne peuvent être modifiées sans respecter les durées de plusieurs années ou même des décennies impliquées. Les pays qui modifient leur stratégie énergétique, comme l'Allemagne l'a fait en 1999, sont contraints de tenir compte de la longueur des constantes de temps associées au nucléaire.

Les échelles de temps des opérations du cycle se chiffrent en décennies.

L'exemple du premier combustible introduit dans un EPR montre un cycle de trente ans, hors gestion des déchets radioactifs.

- 2008 : commande matière uranium naturel, définition des études de gestion.
- 2009-2010 : enrichissement et début fabrication.
- 2011-2012 : fabrication, livraison.
- 2012-2017 : irradiation en réacteur.
- 2019 : transport vers La Hague (1 à 2 ans de refroidissement).
- 2027 : retraitement, séparation du plutonium.
- 2031 : fabrication du MOX et livraison.
- 2035 : déchargement MOX usé.
- 2037 : transport du MOX usé à La Hague, refroidissement.
- 2065 : éventuelle mise en stockage souterrain...

Les transports de matières nucléaires

Les transports de matière nucléaire pour l'industrie de production d'électricité concernent : des matières peu radioactives (uranium naturel, appauvri ou enrichi, déchets peu actifs), le plutonium issu du traitement et destiné à être recyclé, les déchets de haute activité, les éléments combustibles neufs, les éléments combustibles irradiés. Ces transports se font souvent à l'échelle internationale car plusieurs pays étrangers utilisent les services de l'usine de La Hague pour faire traiter leurs combustibles, dont ils doivent ensuite récupérer les flux de sortie (déchets et matières valorisées).

Ce qui suit veut donner un aperçu de la gestion des transports, en présentant, à titre d'exemple, des éléments sur le transport des combustibles nucléaires – les plus volumineux et les plus radioactifs des transports de matières radioactives. En France, on a affaire à 300 chargements par an pour les combustibles neufs, 450 pour les combustibles irradiés, une cinquantaine pour la poudre d'oxyde de plutonium, et une dizaine pour les combustibles MOX.

Le retraitement du combustible irradié dans les réacteurs nécessite plusieurs transports de matières radioactives, dont le premier est, après utilisation en réacteur, le transfert du site de la centrale à l'usine de retraitement. La valeur de la radioactivité du combustible au moment où il est sorti de la piscine attenante au réacteur – après un an de séjour, leur activité a beau avoir décru, elle reste de l'ordre de 2 millions de curies ($7,4 \times 10^{16}$ Bq) par tonne – explique que des



Figure 15 - Château de transport de combustibles usés.
AREVA, La Hague. © AREVA/JEZEQUEL Sidney.

technologies spécifiques aient dû être développées. Elle impose que les transports des éléments de combustible se fassent dans des conteneurs spécialement conçus, que l'on appelle « châteaux ». À ce stade, l'uranium, le plutonium, les produits de fission et les actinides sont encore confinés à l'intérieur des gaines des crayons d'assemblages.

En France, les assemblages REP sont transportés dans des châteaux contenant chacun douze assemblages, sous air sec (figure 15). À l'arrivée, le château contenant les éléments combustibles irradiés est déchargé et les combustibles sont déposés dans les diverses piscines de l'usine de retraitement de La Hague, où ils attendront encore plusieurs années avant d'être retraités.

La recherche de la *sûreté maximale pour le transport des matières nucléaires* fait appel aux principes de défense en profondeur. Elle est assurée par la robustesse des emballages, la fiabilité des transports, la prévention, ainsi que par la qualité de la gestion des incidents et accidents.

Le château de transport constitue une barrière de confinement telle qu'elle permet l'acheminement de l'élément combustible ou de déchets par la route ou par le train. Ces conteneurs d'acier très résistants ont des parois atteignant 30 cm et leur masse peut dépasser 100 t. Ce conteneur est conçu pour arrêter les radiations gamma⁽⁴⁾, retenir les émissions liquides ou gazeuses, et assurer le refroidissement. Il est capable de conserver son étanchéité en cas de chocs durant le transport ou d'un incendie. Les emballages doivent subir des tests de résistance au choc (50 km/h), à la perforation, à l'incendie (feu de 800 °C pendant 30 min) ou à l'immersion (sous 200 m d'eau). Dans le cas du MOX et des déchets vitrifiés, les emballages sont similaires⁽⁵⁾.

Le rail, qui est reconnu comme un moyen de transport très sûr pour les convois de fort gabarit, est choisi en priorité pour les colis lourds ou encombrants dès lors qu'il existe une liaison ferroviaire disponible. Par exemple, la quasi-totalité du combustible irradié destiné au retraitement est acheminé par chemin de fer jusqu'au terminal ferroviaire de Valognes, puis par route jusqu'à l'usine de La Hague.

Les navires utilisés pour le transport du combustible MOX vers le Japon sont équipés de dispositifs spéciaux et redondants, comme une double coque, des systèmes de détection et d'extinction d'incendie et des radars anticollisions⁽⁶⁾. Le parcours du navire, qui bénéficie d'une protection armée, est suivi en temps réel à l'aide d'un système de positionnement par satellite.

Jusqu'en 2004, la Cogéma⁽⁷⁾ avait transporté plus de 50 000 assemblages de combustibles. On ne saurait préjuger de l'avenir, mais grâce aux précautions prises, les incidents liés aux transports sont restés minimes. Rappelons que les matières transportées ne sont ni explosives ni combustibles et que, généralement conditionnées sous forme solide, elles se prêtent peu à la dissémination.

Remerciements

La rédaction remercie vivement Danièle Rubel (Médiathèque AREVA) et Florence Klotz (Photothèque CEA) pour leur active collaboration à l'illustration de ce dossier.

Cet article a été rédigé dans le cadre du programme « Énergie Nucléaire » de l'association ECRIN, dissoute en 2009.

Notes

- (1) Des études de séparation poussée des actinides mineurs sont effectuées dans certains laboratoires. Leur mise en œuvre industrielle ne fait aujourd'hui l'objet d'aucune prévision par les exploitants.
- (2) Cette dénomination de « cycle fermé » est quelque peu abusive dans la mesure où la réutilisation des matières fissiles ne se fait pas à 100 %. L'efficacité du recyclage devrait être bien plus élevée dans un parc comportant des réacteurs à neutrons rapides.
- (3) La teneur de l'uranium du combustible des REP est comprise entre 3,5 et 4,5 %, selon le choix de l'opérateur qui tient compte des conditions économiques du moment. Les flux sont indiqués ici pour une valeur de 3,5 % mais conservent leur valeur d'ordre de grandeur pour les autres teneurs.
- (4) Seuls les rayons gamma ne sont pas complètement arrêtés par les parois du conteneur. Le risque concerne des travailleurs qui seraient amenés à s'approcher du château lors d'une intervention longue. L'ordre de grandeur de la dose autorisée par les organismes de radioprotection est de 0,15 mSv par heure à 5 mètres, c'est-à-dire qu'il faudrait rester 24 h à proximité du château pour s'exposer à une dose équivalente à celle de la radioactivité naturelle pendant un an.
- (5) L'emballage utilisé pour les transports de MOX se présente sous la forme d'un cylindre d'acier de 75 tonnes et 6,1 mètres de longueur contenant une cavité. Cet emballage est équipé d'un système de fermeture étanche et d'un capot absorbeur de chocs à chaque extrémité (cf. rapport d'activité 1999 de l'IPSN).
- (6) En cas de naufrage, les conséquences sont de même nature que pour une immersion en pleine mer des déchets telle qu'elle était pratiquée dans les années 1960. La paroi du château et les gaines au zirconium, dans le cas du combustible irradié, empêcheront la dissémination des matières tant qu'elles résisteront à la corrosion, ce qui peut prendre plusieurs dizaines d'années (et donner le temps de remonter l'épave). Mises ensuite au contact de l'eau, les matières insolubles (oxydes de plutonium, déchets vitrifiés) resteront sur place. Seuls les produits gazeux ou solubles se répandront, mais les plus radioactifs auront soit disparu (iode 131), soit fortement décru (césium 137). Les naufrages sont à éviter, mais leurs conséquences ne sauraient être assimilées à celles d'une marée noire.
- (7) AREVA a été créée en 2001. Elle a poursuivi les activités concernant le cycle du combustible auparavant conduites sous le nom Cogéma.



L'Actualité Chimique

SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63

redaction@lactualitechimique.org

www.lactualitechimique.org

Abonnement 2011 (numéros spéciaux inclus)

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

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*		Abonnement multiple**	
	France	Étranger	France / Étranger	France / Étranger	(pour les lycées et les institutions)	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 95 €	<input type="checkbox"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 55 €	<input type="checkbox"/> 55 €	<input type="checkbox"/> 400 €	<input type="checkbox"/> 400 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €	<input type="checkbox"/> 70 €	<input type="checkbox"/> 400 €	<input type="checkbox"/> 400 €
Institutions	<input type="checkbox"/> 195 €	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 155 €	<input type="checkbox"/> 155 €	<input type="checkbox"/> 400 €	<input type="checkbox"/> 400 €

* Courriel obligatoire ** Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site <http://www.lactualitechimique.org>

Les numéros spéciaux

Les numéros spéciaux sont disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- La chimie mène l'enquête (juin-juillet-août 2010) : 32 €
- Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 32 €
- Adolphe Pacault, un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France (décembre 2009) : 24 €
- Electrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (fév.-mars 2009) : 32 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 24 €
- Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juil. 2008) : 24 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 15 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 15 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 15 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 15 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle (oct.-nov. 2006) : 15 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 15 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 15 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 15 €
- Le chimiste et le profane (2004) : 15 €
- Chimie et environnement (2004) : 15 €
- La chimie dans les sciences médicales (2003) : 15 €
- Les isotopes stables (2003) : 15 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (2003) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (2002) : 15 €
- Les matériaux (2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? (2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire (2001) : 15 €
- La femtochimie (2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain (2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (1999) : 15 €



Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2009 ; 20 € à partir de 2009
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

- Numéros souhaités :

Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités et diffusés par EDP Sciences

- La chimie et l'alimentation (oct. 2010) : 24 €
- La chimie et l'art (juin 2010) : 24 €
- La chimie et la santé (janv. 2010) : 19 €
- La chimie et la mer (sept. 2009) : 24 €
- Radiation chemistry (mai 2008) : 59 €

À commander chez votre libraire
ou directement sur <http://livres.edpsciences.org>



Bon de commande

Nom Prénom
 Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)
 Code Postal Ville Pays
 Tél Fax Courriel
 Adresse IP (pour l'abonnement multiple)

Montant total de la commande :

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

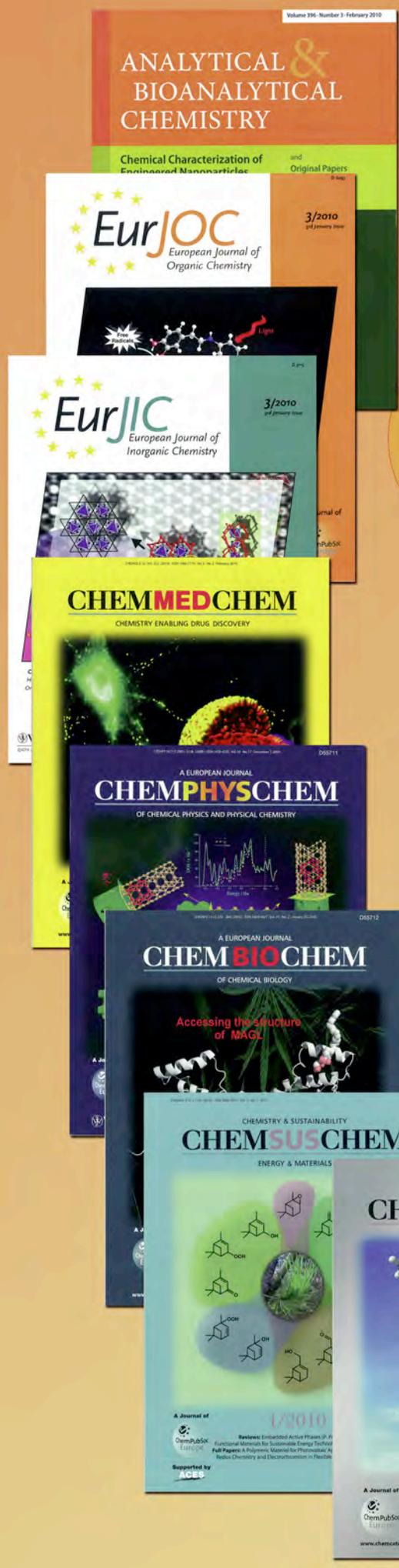
- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité

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 - Fax : 01 40 46 71 61.
adhesion@societechimiquedefrance.fr - <http://www.lactualitechimique.org>

« Made in Europe for the World » Oui, mais avec vos contributions !



Analytical
and
Bioanalytical Chemistry

 Springer
the language of science

L'Actualité Chimique



Société Chimique de France

Les journaux de ChemPubSoc*

* ChemPubSoc regroupe 14 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

 WILEY-VCH

 ChemPubSoc
Europe

- Chemistry, a European Journal
- European Journal of Organic Chemistry
- European Journal of Inorganic Chemistry
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemMedChem
- ChemPhysChem
- ChemSusChem

**Pour montrer la vitalité de la chimie française,
toutes ces revues attendent vos communications.**

