

l'actualité chimique

Mensuel - Avril 2012 - N° 362

**Rencontre avec
le prestigieux polymériste
K. Matyjaszewski**

**Les phosphures de métaux :
des nanomatériaux particuliers**

**Les électrodes transparentes souples
de demain**

R & D européenne et innovation

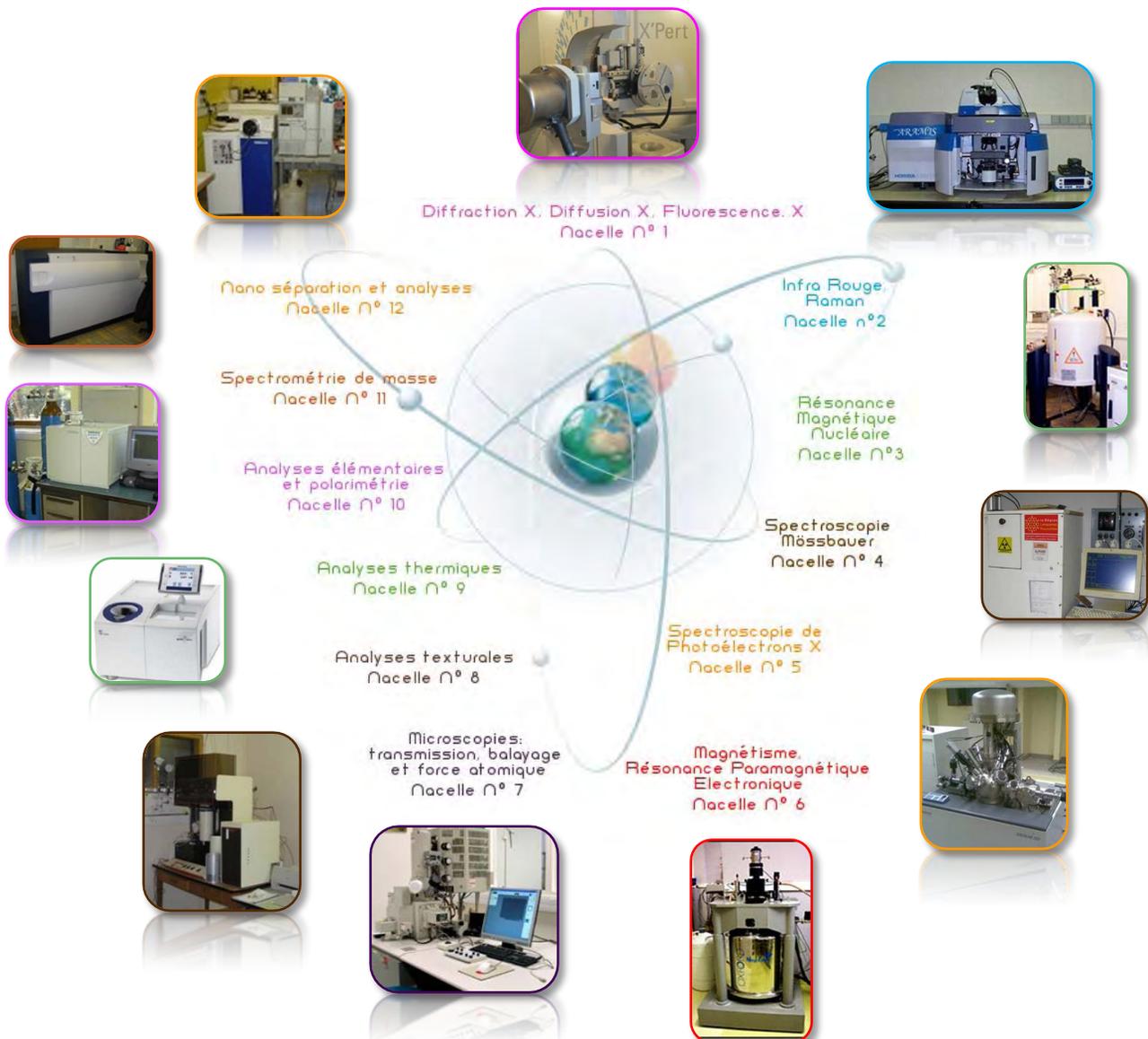


Société Chimique de France



La Plateforme d'Analyse et de Caractérisation du Pôle chimie Balard met à la disposition des utilisateurs académiques et industriels, des équipements de pointe et un réseau de compétences, dans le domaine des sciences chimiques. Il rassemble les équipements des Instituts de recherche du Pôle Chimie Balard (IBMM, ICGM, IEM, ICSM), de l'ENSCM et des services communs de l'Université Montpellier 2 rattachés à la Chimie (Laboratoire de Mesures Physiques - L.M.P., réseau des RX et γ), autour de 3 axes :

- ↪ Analyse et caractérisation du solide et des matériaux,
- ↪ Caractérisation de molécules et macromolécules organiques,
- ↪ Caractérisation des matériaux et des fluides associés aux procédés séparatifs.



La Plateforme d'Analyse et de Caractérisation du Pôle chimie Balard est l'un des éléments clés dans le développement des relations partenariales Pôle chimie Balard/PME-PMI régionales/Pôles de compétitivité. Elle est ouverte aux laboratoires académiques et privés travaillant dans les domaines de la Chimie, des Géosciences, de la Physique et de la Biologie, répondant aux attentes de la communauté académique, en soutien aux programmes de recherche.

CONTACTS

Dr. Jean-Claude JUMAS

Jean-Claude.Jumas@univ-montp2.fr

☎ 04 67 14 33 09

Pr. Christine ENJALBAL-GOUBET

Enjalbal@univ-montp2.fr

☎ 04 67 14 38 19

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 : Katia Fajerweg, TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Un point sur : Jean-Pierre Foulon, 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, J. Fournier, F. Lafuma, J.-F. Lambert, V. Lucas, M.-T. Ménager, N. Moreau, A. Ouali, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, M. Quarton, F. Rocquet, E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdaguer, P. Vermeulin, D. von Euw

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. 3

© SCF 2012 - Tous droits réservés

Dépôt légal : avril 2012

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 1^{er} 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 2012 - 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@societechimiquefrance.fr

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



Éditorial

2

Internet pour restaurer les vocations scientifiques : le site Médiachimie, par **P. Rigny**

2

Nos lecteurs réagissent

3

Chroniques

4

Communication de la chimie

La force du dessin, par **P. Arpino**

4

Polémiques

OGM : Obscurantisme Général Majoritaire ?, par **J.-C. Bernier**

6

À propos de

9

Le bilan d'un an de dialogue direct avec les jeunes et le grand public, par **G. Férey**

9

Rencontre avec Krzysztof Matyjaszewski, le père de la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes, par **P. Rigny**

12

Des médicaments et des hommes, par **R.A. Jacquesy**

15

Chimie des aliments et du goût

18

Jeux de foie gras : la chimie évite un petit mal, et, mieux, fait de ce petit mal un grand bien, par **H. This**

18

Recherche et développement

22

Les phosphures de métaux : une renaissance à l'échelle nanométrique, par **S. Carencio, C. Boissière, N. Mézailles et C. Sanchez**

22

Électrodes transparentes souples : chimie et nanos pour le futur, par **C. Mayousse, C. Celle, A. Carella et J.-P. Simonato**

29

Prix de la division Chimie physique

Assemblages polyoxométallates-porphyrines pour la photocatalyse solaire, par **D. Schaming (prix de thèse 2011) et L. Ruhlmann**

34

Industrie

40

Nouvelles stratégies d'innovation

Comment développer la compétitivité de la R & D européenne.

II - La réponse des politiques, par **R. Poisson**

40

Enseignement et formation

45

Les travaux pratiques

Synthèse de complexes inorganiques aux propriétés optoélectroniques : la communication entre deux domaines de la chimie et ses applications aux OLED présentées aux étudiants, par **G. Magadur, T. Mallah et A. Aukauloo**

45

Histoire de la chimie

49

Le Club d'histoire de la chimie a fêté ses vingt ans ! Parcours historique (1991-2011), par **D. Fauque**

49

Les chimistes seraient-ils des hommes ?, par **M. Blondel-Mégrelis**

54

En bref

59

Livres et médias

61

Agenda

62

Un point sur

63

La filtration frontale : état des lieux et perspectives, par **C. Bineau**

63



Couverture :

Texture de défaut dans un film suspendu de cristal liquide.

© CNRS Photothèque/CRPP/Philippe CLUZEAU, Pavel DOLGANOV.



Internet pour restaurer les vocations scientifiques : le site Médiachimie

Première image. Lors de son séminaire, le professeur Krzysztof Matyjaszewski a présenté une photo de « son groupe » (voir p. 12). Question : « *Beaucoup de vos chercheurs apparemment sont asiatiques, est-ce que cela veut dire que vous recrutez à l'étranger ?* » Réponse : « *Mais non, ces Asiatiques sont simplement des Américains de seconde génération.* » Commentaire : les Américains « de souche » veulent plutôt se trouver là où les choses se passent – dans la finance, dans le marketing. Deuxième commentaire : aujourd'hui, les jeunes Américains d'origine asiatique veulent aussi de plus en plus être « là où les choses se passent » et sont moins attirés par la science et la technique.

Rien de tel pour illustrer ce que nous vivons sans y croire : la science, la technique, ce qui nous a motivés, ce à quoi nous croyons, est en perte de valeur chez les étudiants de la génération montante : bientôt, nous n'allons plus avoir de candidats pour poursuivre l'aventure de la science et de la technique qui nous a structurés. Les « vocations scientifiques » n'existeront plus...

Il y a donc péril : cette jeune génération, chez nous comme aux États-Unis, il nous faut l'orienter, c'est-à-dire, selon nos valeurs, faire qu'elle s'intéresse à la science. C'est exactement le défi qui s'offre à l'enseignement aujourd'hui à tous les niveaux. Animée par ces analyses ou plutôt par ces constatations sur la mentalité des élèves, l'Inspection générale de l'Éducation nationale met en place des programmes d'enseignement de la chimie dans les classes de seconde, première et terminale qui peuvent nous stupéfier. Au lieu de parler disciplines, on parle objectifs ; au lieu de parler chimie organique, minérale ou physique, on parle de chimie pour l'énergie, pour la qualité de la vie, pour la santé, etc. Comment par ce biais enseigner les bases, demande-t-on tout de suite. Mais comment retenir l'attention des élèves autrement, demandent les praticiens enseignants du jour. La difficulté, considérable, atterrit chez les professeurs qui devront réussir ce tour de force : partir de la chimie présentée selon des objectifs et enseigner tout de même des connaissances disciplinaires.

Deuxième image. À quoi ressemble une école maternelle publique aux États-Unis ? Réponse : à une série d'écrans d'ordinateurs, un par pupitre, bien rangés devant le bureau du professeur. Remarque : les élèves d'aujourd'hui n'ont rien de commun avec ceux que nous étions ; ils ne lisent plus, n'écrivent plus, mais ils parlent et vivent « informatique » comme nous ne le ferons jamais, même si nous faisons partie des gens avertis. Il faut donc s'adresser à eux différemment.

Ces deux images doivent nous démoraliser, nous apprendre que l'on ne peut plus saisir la façon d'appréhender les jeunes élèves. Elles doivent nous conduire à faire confiance aux spécialistes, en l'occurrence à ces professeurs qui nous proposent des programmes d'enseignement qui nous inspirent *a priori* tant de réserves. Et nous voyons bien alors l'articulation-clé : établir une grille qui mette en correspondance les programmes construits « par objectifs » et les disciplines qui sont le corps incontournable des connaissances à transmettre. L'Internet, bien sûr, est le moyen roi pour réussir cette articulation.

La Fondation de la Maison de la Chimie et le CNDP (Centre national de documentation pédagogique, service de l'Éducation nationale) se sont approchés de l'éditeur EDP Sciences, connu pour ses compétences techniques en matière de diffusion d'informations scientifiques par Internet, pour construire un site, **déjà dénommé Médiachimie**, conçu pour les enseignants, pour qu'ils trouvent les supports permettant de définir le cheminement qui va des objectifs aux disciplines et qu'ils l'appuient sur des articles ou des vidéos – en terme technique, « sur des ressources » modernes et validées. La Société Chimique de France, l'UIC, Universcience, l'UdPPC et bientôt d'autres partenaires pourront contribuer à la richesse et à la qualité de ce futur site, qui devrait voir le jour à la prochaine rentrée scolaire ; d'autres ressources les rejoindront. C'est un défi, que notre génération a peut-être de la peine à évaluer, mais si c'est celui de restaurer des vocations scientifiques chez nos jeunes successeurs, il faut évidemment y adhérer.

Paul Rigny
Rédacteur en chef

Prochaine Assemblée générale statutaire de la SCF mardi 26 juin 2012

Toutes les informations concernant cette réunion seront adressées par courrier avant la fin du mois de mai aux membres de la Société Chimique de France à jour de leur cotisation.

• De 11 h 30 à 12 h 30, au siège social de la SCF (250 rue Saint-Jacques, Paris 5^e).

Et si le vent balayait les nuages ?

D'abord j'ai lu, comme souvent avec ravissement, la chronique de Jean-Claude Bernier « Nous allons bientôt sonder les nuages »*. Exposé clair, brillant, bien argumenté, bien rédigé : on ne peut qu'approuver ses thèses. L'utilisation de bibliothèques à distance, y compris depuis son domicile, a expédié depuis longtemps dans un oubli profond les longues heures perdues à parcourir les rayons d'une bibliothèque, trimbaler des revues jusqu'à une photocopieuse, y faire la queue, archiver dans son bureau ou son domicile d'innombrables pages, à peine lisibles selon la qualité des copies, et souvent rarement lues ultérieurement. Vive la littérature dans les nuages, consultable de partout, grâce à son notebook, son iPhone, son iPad, ou d'autres outils technologiques qui ne manqueront pas d'apparaître bientôt ; tweetons nos résultats et nos opinions en toutes occasions.

Puis le lendemain de cette lecture instructive, la bibliothécaire de l'une de nos grandes écoles de chimie parisienne m'informe que le CDD dont elle bénéficiait jusqu'alors n'est pas reconduit. Quelle utilité d'un tel poste, même si son titulaire est compétent et dévoué, quand des murs occupés par des linéaires de revues scientifiques et de vieilles thèses pourraient être attribués à d'autres usages : les mètres carrés parisiens et la gestion des finances publiques sont précieux. Toute l'information nécessaire à la vie des enseignants et des chercheurs n'est-elle pas disponible, au ciel, où comme on finira par le comprendre plus tard, au paradis des grands éditeurs ? Une fois encore, les retombées des nouvelles technologies virtuelles auront des conséquences sur les emplois.

Dans le plaidoyer que j'écoutais : qui va accueillir les étudiants, leur apprendre à consulter les bases de données, gérer l'espace de cette grande pièce ?... cette petite phrase m'a accroché : « *et que vont devenir les manuscrits de Gay Lussac ?* » Je fréquentais depuis des lustres ce lieu, et ignorais qu'ils étaient là. Nul doute qu'ils sont rarement consultés, mais rêvons que ces vieilles reliques imprègnent l'espace de cette bibliothèque et veillent sur les étudiants, leur insufflant

la sagesse de l'auteur défunt. Reste que ces documents sont toujours là intacts, ayant traversé les siècles, les époques et leurs modes. Va-t-on devoir les numériser pour les archiver aux cieux, les ranger définitivement dans une cave, un container ou un silo, ou les disperser au meilleur prix dans une vente aux enchères ?

L'autre aspect à considérer concerne la qualité des informations surabondantes et aisément accessibles. On est parfois pris de tournis par cette frénésie de publications, de rapports, de comptes rendus de congrès, désormais entassés dans des lieux virtuels, qui s'accumulent au point qu'il est devenu commun d'ignorer dans les publications toutes références datant de plus de cinq ans. Dans les congrès, lors des présentations entre collègues d'une même discipline, on ne se dit plus « what have you published ? », mais il convient d'ajouter « what have you published, *recently* ? » Oublie-t-on que certains prix Nobel ont peu publié, en ayant véritablement écrit des articles importants, toujours actuels, et n'ayant pas ressenti la nécessité d'accrocher leurs signatures à toutes les publications de tous leurs thésards ? De plus, la recherche de gain de place conduit à jeter des tonnes d'anciennes revues, mal ou pas numérisées, et que l'on aurait aimé pouvoir encore lire dans leur format initial, sur un coin de table entre les murs respectables d'une bibliothèque calme et bien entretenue par du personnel compétent.

Rêvons donc avec Jean-Claude Bernier d'un *cloud* chimique réunissant tous les trésors de la chimie accumulés par les sociétés savantes et les organismes publics de recherche, mais gare au vent mauvais de périodes troublées pouvant effacer en un clic toutes ces richesses. Ne pouvons-nous pas en attendant réfléchir à l'utilité de conserver les lieux et les acteurs qui forment et entretiennent notre mémoire de chimiste ?

Patrick Arpino,
27 janvier 2012

* *L'Act. Chim.*, 2012, 359, p. 3.

Écrivez-nous, cette rubrique vit grâce à vous !
redaction@lactualitechimique.org

Index des annonceurs

Alfa Aesar	p. 8	IRDEP	4° de couv.
EDIF	p. 39	LSPC	p. 8
EuCheMS	encart	Pôle Chimie Balard Montpellier	2° de couv.
Graine de chimiste	p. 58	SAFT	p. 17
Groupe Français des Glycosciences	p. 28	Servier	p. 60
ICOA	p. 7		



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

La force du dessin

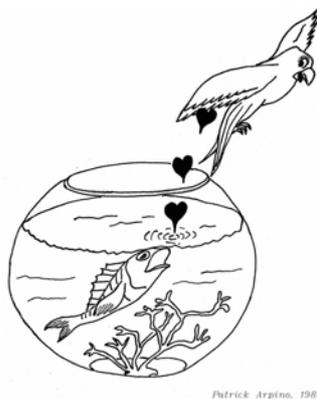
Un problème de communication

Communiquer les connaissances en chimie, comme pour toute autre discipline scientifique, est nécessaire en interne pour celles et ceux qui la pratiquent et l'enseignent ; cette communication doit également être adressée vers l'extérieur, c'est-à-dire vers le grand public, ces deux cercles étant distincts. Dans le premier cas, la communication a pour objet de faire progresser les connaissances, de vérifier la qualité et la justesse des travaux, d'évaluer les performances et la progression des carrières des individus. Le processus rigoureux « d'évaluation par les pairs » y est fondamental. La communication vers le grand public est autrement plus délicate, manquant de mode d'emploi, et sans doute est-ce la raison pourquoi la chimie s'y « casse les dents » depuis des lustres. Or cet aspect est tout aussi primordial que le premier, ne serait-ce que pour susciter des vocations et créer un courant permettant de renouveler et d'accroître les spécialistes de la chimie – futurs enseignants, chercheurs, cadres de l'industrie –, mais aussi pour faire accepter les efforts financiers demandés aux instances publiques. Il est également important de pouvoir informer et éclairer le public des pourquoi et des comment de situations ponctuelles dans lesquelles la chimie se trouve impliquée, que ce soit à tort ou à raison, afin de dissiper les peurs, ou contrer les discours de charlatans.

Les chimistes sont parfaitement conscients des problèmes et des difficultés de cette communication externe. Des revues telles *L'Actualité Chimique* en France ou *Chemical Engineering News* aux États-Unis, et sans doute bien d'autres, consacrent régulièrement des pages didactiques sur tel ou tel objet de la vie quotidienne, et ce qu'il sous-entend du travail des chimistes, ainsi que du potentiel créatif de la chimie dans son ensemble. C'est le propos de la série d'articles régulièrement publiés par Véronique Nardello-Rataj et ses collaborateurs dans la rubrique « Comment ça marche ? » [1] qui sait toujours toucher un large lectorat. Ce fut aussi l'objet de chroniques régulières au cours des dernières années, aujourd'hui interrompues, illustrant les difficultés inhérentes à la communication en chimie, quand destinée à l'extérieur, elle n'est plus comprise à l'intérieur.

Savoir le dire au moyen d'un dessin

Le propos n'est pas de revenir ici sur le fond du sujet [2] et de la polémique qui s'en suivit [3-4], mais seulement sur le détail du dessin qui l'illustrait. Ce dessin n'avait un sens (bon ou mauvais, tel n'est pas ici le propos) qu'accompagné d'un texte : l'un ne pouvant être compris sans l'autre. Il m'est arrivé de montrer des dessins dans certaines publications ou conférences, m'étant alors efforcé de les produire pour communiquer une idée ou une situation, mais ne nécessitant pas de légende pour être compris. Par exemple « le poisson et l'oiseau » [5] pour illustrer les difficultés au début des années 1980 de coupler efficacement la chromatographie en phase liquide à la spectrométrie de masse, qui est toujours cité et régulièrement reproduit des années après sa parution.



Patrick Arpin, 1981

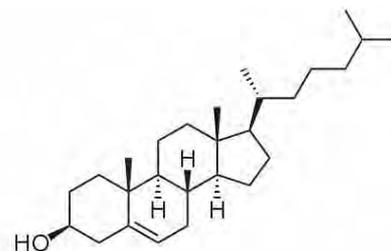
Dans celui illustrant l'introduction du numéro spécial « La chimie mène l'enquête » [6], Sherlock Holmes se reconnaît, malgré un graphisme très approximatif, par les attributs (les substituants !) qui y sont représentés : le manteau, le chapeau et la loupe. Le message subliminal se veut limpide : les loupes modernes que sont les moyens de la chimie analytique moderne permettent littéralement de voir les



molécules (peu de lecteurs sans doute ont identifié ce qu'aucune légende ne précisait : la formule représentée est celle de la strychnine). Certains lecteurs peuvent avoir interprété ce dessin différemment, car il n'y avait pas de mode d'emploi pour le lire, mais personne n'est venu protester, et il semble avoir été compris.

Les idéogrammes de la chimie

Voici vingt-cinq ans, Guy Ourisson – qui nous a quittés en 2006 – avait attribué la difficulté des chimistes à se faire comprendre du grand public au fait qu'ils ne manipulaient pas des textes lisibles par tous, à défaut d'être intelligibles, mais des formules chimiques représentant autant d'idéogrammes seulement compréhensibles par une audience restreinte de fins lettrés [7]. Tel un Européen laissé seul sur un quai de gare du métro de Tokyo et qui ne sait comment se diriger vers la sortie, la grande majorité du public ne saurait mettre un nom ou une représentation devant, par exemple, la reproduction de la molécule du cholestérol. Or cette seule représentation parle au chimiste, peut lui indiquer sa polarité, sa couleur ou son absence, s'il faut employer une méthode en phase liquide ou plutôt en phase gazeuse pour la séparer et la doser, etc. Elle lui parle bien mieux que les diverses notations linéaires (IUPAC, InChI, SMILES, Wiswesser Line Notation...) assurément nécessaires, mais guère compréhensibles autrement que par les ordinateurs et les moteurs de recherche sur Internet.

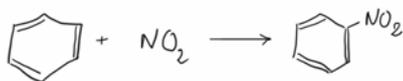


IUPAC : (3S,8S,9S,10R,13R,14S,17R)-10,13-dimethyl-17-[(2R)-6-methylheptan-2-yl]2,3,4,7,8,9,11,12,14,15,16,17-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren-3-ol
SMILES : CC(C)CCCC(C)C1CCC2C1(CCC3CC=C4C3(CCC(C4)O)C)

Il faut relire l'intégralité de l'article traitant des ambiguïtés des formules chimiques comme message aux étudiants, toujours pertinent et actuel, mais qu'il me soit permis de reproduire ici la relation que Guy Ourisson fit de sa révélation des analogies entre

formules chimiques et idéogrammes : « Dans ce site archéologique que sont les tombeaux Ming à côté de Pékin, il y a à l'entrée de grandes tables gravées en chinois archaïque, utilisant des caractères qui ne sont plus utilisés. Quand nous avons un texte en vieux français avec un mot qui n'est plus utilisé, ce dont on a besoin pour le comprendre, c'est la signification. Mais pour ces caractères chinois, la note explicative dit comment les prononcer, pas ce qu'ils signifient, parce que cela, tout le monde l'a compris. Je trouve cela absolument extraordinaire et très proche de la chimie. »

La molécule de benzène figurait parmi les exemples d'idéogrammes que tout chimiste comprend, même s'il le dénomme différemment selon les pays, et je reprendrai en partie cet exemple, léger comme une bulle d'eau gazeuse [8]. Même en dessinant maladroitement, un chimiste sait que les six atomes de carbone du cycle benzénique sont équivalents et équidistants, que la molécule est incolore, odorante, toxique, et possède bien d'autres propriétés qui lui sont attachées et évoquées par ce seul dessin. La nitration introduit un substituant, conduisant à un nouvel idéogramme, à la fois semblable et différent du premier.



J'avais encore en mémoire l'article de Guy Ourisson lorsque dix ans plus tard, une collaboratrice chinoise rejoignit l'équipe [9]. N'étant nullement sinologue, et totalement inculte en idéogrammes chinois, je voulus tester auprès de Mlle Mei Xie l'hypothèse de Guy Ourisson concernant la représentation des formules chimiques comme autant d'idéogrammes. Sa première réaction fut la surprise et la dénégation, comme s'il n'y avait aucun rapport entre les deux, mais deux jours plus tard, elle changea d'avis, me présentant le dessin suivant :

日 + 月 → 明

日 + 寸 → 时

Qu'elle traduisit par :

Soleil + Lune → brillant

Soleil + unité de longueur → temps

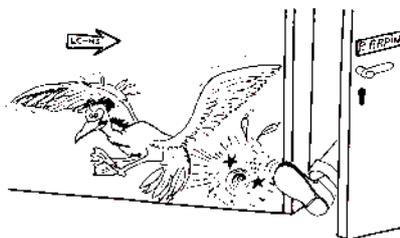
Ce qui semble valider en partie l'hypothèse de Guy Ourisson, mais je

laisse le soin à d'autres linguistes plus compétents d'en débattre avec pertinence.

Le constat que les chimistes manipulent et échangent entre eux des idéogrammes ne fait guère progresser la recherche d'une méthode plus aisée pour communiquer les résultats de la chimie vers le grand public – tout au plus rend-il compte du barrage existant. Par ailleurs, les idéogrammes chimiques peuvent être ambigus, comme l'avait si justement rappelé Guy Ourisson. Enfin, ils deviennent de plus en plus difficiles à représenter graphiquement, et à comprendre, dans le cas des très grosses molécules de la biochimie.

Un dessin plutôt qu'un long discours

Un dernier exemple m'a appris à quel point un dessin peut marquer les esprits et perdurer dans les mémoires. Dans les années 80, Stuart Borman était chroniqueur dans les pages d'*Analytical Chemistry*, notamment pour les questions de spectrométrie de masse. Le couplage de la chromatographie en phase liquide avec la spectrométrie de masse (LC-MS) était alors considéré comme utopique, et les tentatives expérimentales plutôt vues comme des curiosités de laboratoire devant s'éteindre d'elles-mêmes, ce qui conduisit Stuart Borman à écrire « *The albatross around the neck of LC-MS has always been the fundamental mismatch between LC flow rates and the vacuum requirements of the mass spectrometer* » [10], utilisant une expression populaire outre-Manche, tirée d'un vers du poème « *The Rime of the Ancient Mariner* » (1798) du poète anglais Samuel Taylor Coleridge. En réponse, le dessin ci-dessous concluait une conférence que je fis lors de la réunion annuelle de l'*American Society for Mass Spectrometry*, ignorant que Stuart Borman était parmi l'audience. Il vint me voir à la fin pour me dire que personne auparavant n'avait répondu à l'un de ses textes de cette manière. En 2002, presque vingt ans plus tard, étant alors « senior correspondent » à *Chemical & Engineering News*, il me demanda une copie du dessin pour la disposer dans son bureau.



Si les spécialistes de la chimie peuvent difficilement communiquer vers l'extérieur au moyen de formules chimiques dessinées, une autre difficulté provient de l'apprentissage de la communication qu'ils reçoivent de leur entourage, et qui les formate durablement. Pour être évalués en interne, les chimistes savent qu'ils doivent utiliser les codes linguistiques et stylistiques des revues « dures », à fort indice d'impact, c'est-à-dire savoir rédiger leurs travaux de manière impersonnelle, précise, dans un anglais banalisé – pas la langue que leur ont apprise leurs mères. Leurs publications sont illisibles par le grand public. Il n'existe ainsi plus beaucoup d'espaces de liberté où les enseignants et les chercheurs peuvent parfois « se lâcher un peu », tant sur le fond du sujet traité que sur la manière de le rédiger. Même en commentant parfois des maladroites, ils pourraient en tirer profit et améliorer leur manière de mieux communiquer leurs travaux auprès des non-spécialistes. Ces espaces sont devenus rares, cependant *L'Actualité Chimique* y occupe toujours sa place.

Patrick Arpino,
le 1^{er} février 2012

- [1] Citons le dernier en date : Pelletier A.-S., Vivet C., Aubry J.-M., Nardello-Rataj V., Les colorations capillaires du XXI^e siècle, *L'Act. Chim.*, 2011, 358, p. 6.
- [2] Eastes R.-E., Communication et deficit model, *L'Act. Chim.*, 2011, 351, p. 3.
- [3] Férey G., Droit de réponse à la chronique de Richard-Emmanuel Eastes, *L'Act. Chim.*, 2011, 353-354, p. 4.
- [4] Eastes R.-E., Réponse de l'auteur à Gérard Férey, *L'Act. Chim.*, 2011, 353-354, p. 5.
- [5] Arpino P.J., On-line liquid chromatography/mass spectrometry? An odd couple! *TrAc Trends in Analytical Chemistry*, 1982, 1(7), p. 154.
- [6] Arpino P., À la recherche de la preuve moléculaire, *L'Act. Chim.*, 2010, 342, p. 6.
- [7] Ourisson G., Le langage universel de la chimie : les idéogrammes. Ambiguïtés et laxismes, *L'Act. Chim.*, jan.-fév. 1986, p. 41, article téléchargeable librement sur www.lactualitechimique, page liée au présent article.
- [8] Arpino P., Voici 20 ans : Perrier ou l'analyse qui fit Pschitt !, *L'Act. Chim.*, 2010, 341, p. 46.
- [9] Xie M., Giraud D., Bertheau Y., Casetta B., Arpino P., Analysis of linear oligogalacturonic acids by negative-ion electrospray ionization mass spectrometry, *Rapid Commun Mass Spectrom.*, 1995, 9(15), p. 1572.
- [10] Borman S.A., *Analytical Chemistry*, 1982, 54, p. 329A.



Patrick Arpino est membre du Comité éditorial de *L'Actualité Chimique*.

Courriel : patrickarpino@societechimiquedefrance.fr

OGM : Obscurantisme Général Majoritaire ?

De jeunes agriculteurs ont déposé en janvier quelques tonnes de fumier devant le Ministère de l'Environnement pour protester devant la montée de la complexité des règles environnementales. En février, la FNSEA⁽¹⁾, premier syndicat agricole, et l'Ania⁽²⁾, représentant les industriels de l'alimentaire, ont claqué la porte du Comité économique, éthique et social du Haut conseil des biotechnologies devant les atermoiements de l'État et l'illisibilité de la position du gouvernement en matière de culture des organismes génétiquement modifiés (OGM). Car le 23 janvier, une centaine de militants de la Confédération paysanne et des faucheurs volontaires, entrés par effraction sur le site de Monsanto à Trèbes dans l'Aube, avaient vidé les sacs de maïs OGM MON 810 dont ils réclament l'interdiction. Et pourtant, depuis qu'en 2008 le Conseil d'État a annulé la clause de sauvegarde, les agriculteurs français peuvent en théorie en planter, à condition d'attendre la période des semis en mars⁽³⁾. « France terre hostile aux OGM » ? La plupart des semenciers en sont persuadés. Monsanto a indiqué dans la foulée qu'il ne vendrait pas de maïs transgénique en France en 2012, « les conditions favorables à sa commercialisation n'étant pas réunies. » Déjà, début janvier, BASF avait annoncé qu'il renonçait au développement et à la mise sur le marché européen de ses projets OGM, malgré son intime conviction que les biotechnologies vertes seront cruciales pour le XXI^e siècle, car elles ne sont pas suffisamment acceptées dans de nombreuses régions en Europe. En effet, à l'exception de l'Espagne, de la Roumanie, de la République tchèque et de l'Allemagne, il n'y a aucun soutien politique à la culture d'OGM. C'est l'abandon de la pomme de terre Amflora renforcée en amidon à destination de l'industrie de la chimie végétale, et de la Fortuna résistante au mildiou. Conséquence pour l'Europe : le siège de la recherche en culture transgénique quitte l'Allemagne pour la Caroline du Sud aux États-Unis. Monsanto, après s'être implanté en Inde et au Pakistan, lorgne sur le Népal, où il rencontre quelques résistances paysannes.

La France et l'Europe nourrissent d'étonnants paradoxes en ce domaine. Les chambres d'agriculture soulignent que de nombreux producteurs de maïs

souhaitent en planter – notamment le MON 810 résistant à la pyrale, parasite du maïs –, d'autant que l'importation de plusieurs OGM est autorisée pour l'alimentation animale, notamment des maïs dont le MON 810 et plusieurs sojas OGM, ce qui est devenu la norme en Europe, le « non-OGM » coûtant bien plus cher ! Le semencier français Limagrain, qui souligne que sa société est une coopérative dont les actionnaires sont des agriculteurs français, répète avec les chercheurs de l'INRA que sur un marché alimentaire mondial, il faut lutter avec les mêmes armes que les concurrents sinon, là aussi, la compétitivité de notre agriculture sera menacée. Limagrain consacre environ le cinquième de son budget recherche aux biotechnologies, mais si les laboratoires de recherche restent actuellement en France, les essais en plein champ doivent maintenant se faire aux États-Unis ou en Espagne.

On comprend l'attitude des agriculteurs et des industries devant l'imbroglio qui s'installe. Un arrêté français fixe les conditions de co-existence de cultures OGM et non OGM sur le territoire, précisant notamment les distances entre champs ; il est en cours d'examen à Bruxelles. Bruxelles qui a déjà autorisé la culture de trois OGM en question (les maïs T25, MON 810 et la pomme de terre Amflora). L'Europe se laisse distancer, car si dans le monde on estime à 160 millions d'hectares les cultures OGM, elles ne couvriraient que 90 000 hectares en Europe, majoritairement en Espagne. Il n'y a pas apparemment de majorité pour ou contre à l'intérieur des 27 pays membres ; c'est la Commission qui donne l'autorisation après avis de l'EFSA⁽⁴⁾ (autorité européenne de sécurité des aliments), mais un État membre peut interdire la culture d'OGM sur son territoire s'il peut mettre en avant des arguments scientifiques nouveaux sur leur caractère néfaste pour la santé et l'environnement. C'est ce que la France avait argué et elle continue à retarder les décrets d'application, en réclamant une meilleure prise en compte des impacts environnementaux des OGM sur le long terme. Limagrain, les agriculteurs et les chercheurs de l'INRA ont beau jeu d'argumenter que les actions impu- nies des faucheurs volontaires démontrent l'impossibilité d'expérimentation en France sur parcelles cultivées, même en sites protégés.



Champ de pommes de terre BASF à Angeren (Pays-Bas). © BASF.

Autre paradoxe et incohérence : le Tribunal de justice européen vient d'interdire la commercialisation de miels présentant des traces d'OGM. Ce jugement, en contradiction avec les règles européennes, plonge les apiculteurs espagnols dans un abîme de perplexité et de désolation car les 30 000 tonnes produites par an vont leur rester sur les bras devant l'impossibilité évidente d'établir les plans de vols des abeilles.

Les rapports scientifiques et les études menées depuis 1990 ne révèlent pourtant aucun impact négatif sur la santé humaine ou animale [1]. Sur les risques environnementaux, aucune conséquence sur les espèces « non ciblées » n'a été constatée pour les exploitations en plein champ [2]. Certains expriment qu'à long terme des plantes rendues tolérantes à un herbicide peuvent devenir envahissantes, induisant alors un recours plus grand à des herbicides chimiques, mais rien n'a encore été démontré à ce sujet. Le programme « Millenium Development Goal » des Nations unies insiste au contraire sur la sécurité alimentaire de milliards d'êtres humains qui va nécessiter l'usage des biotechnologies pour augmenter drastiquement le rendement des terres cultivées et la protection des récoltes vis-à-vis des ravageurs au cours de ce XXI^e siècle. La balance avantages/risques des OGM mérite d'être examinée à la lumière de ce challenge.

C'est l'aspect philosophique et sociétal de l'approche de la science et de ses applications devant les peurs obscurantistes du siècle qui est en cause. En France, deux sondages récents réalisés à l'occasion des journées de l'éthique, l'un par BVA sur un échantillon classique de la population et l'autre par IPSOS auprès des 18-25 ans pour l'Institut Diderot, sont assez intéressants sur la vision qu'ont nos concitoyens de la science et du progrès. Dans le premier, si 80 à 90 % des personnes approuvent la recherche sur la génétique et les neurosciences, 83 % sont défavorables au clonage reproductif, 53 % se disent insuffisamment informés sur les aspects éthiques de la science et 7 sur 10 veulent imposer des limites à la science. Dans le sondage IPSOS auprès des jeunes, le progrès est une valeur positive pour 94 % d'entre eux et une très large majorité fait confiance à la science pour les applications médicales. Les nouvelles technologies de l'information et de la communication (TIC) améliorent leur qualité de vie, et ils pensent que la science et l'innovation technique vont résoudre les problèmes d'environnement et d'énergies

propres alternatives. Ils ont par contre la plus grande méfiance vis-à-vis des politiques (84 %), des syndicats (73 %) et de l'Europe (67 %). Ces jeunes, dont on dit facilement qu'ils se détournent de la science, regrettent que notre pays soit dépassé sur le terrain crucial pour eux de l'innovation. Différence notable mais prévisible, me direz-vous, entre un échantillon de Français plus âgés et un corpus plus jeune. Méfiance d'un côté vis-à-vis d'un progrès et d'innovations qui vont trop vite et les dépassent, confiance d'un autre côté où les TIC, les nouveaux matériaux, l'espace, les énergies nouvelles sont générateurs de rêves et d'emplois.

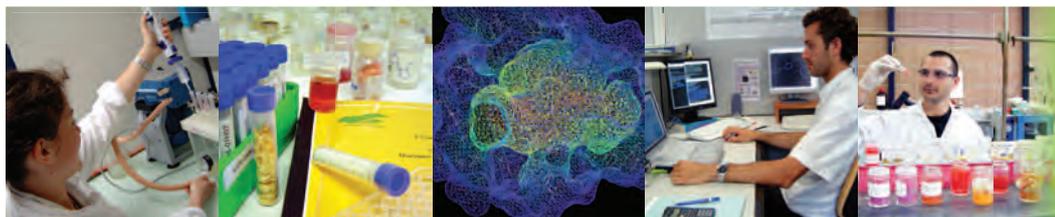
En cette période électorale où tous les partis sont quasi d'accord pour produire français, pour mettre la recherche et l'innovation comme socles d'une compétitivité retrouvée, souhaitons que la méfiance envers la science et la technologie, l'obscurantisme complaisamment relayé par les « diktats » médiatiques et les peurs frileuses, fassent place à un jugement éclairé et à un enthousiasme jeune et frais pour un nouveau siècle des Lumières.

Jean-Claude Bernier,
le 17 février 2012

- (1) Fédération Nationale des Syndicats d'Exploitants Agricoles.
- (2) Association Nationale des Industries Alimentaires.
- (3) En date du 16 mars, le Gouvernement a pris un arrêté interdisant à nouveau le maïs MON 810, se référant à de faux arguments scientifiques mais à de vrais arguments électoraux, juste avant les semis !
- (4) European Food Safety Authority.
- [1] Snell C., Bernheim A., Bergé J.-B., *Food and Chemical Technology V*, 2012, 50(3-4), p. 1134.
- [2] Hilbeck A., *Perspectives in plant ecology evolution and systematic*, Urban and Fisher Verlag, 2002, 4(1), p. 43-61.



© NIORE Jacqueline/INRA.



Institut de Chimie Organique et Analytique - UMR7311

Thèmes de recherche :

Chémoinformatique, modélisation
Glycomolécules : de la synthèse à l'enzymologie
Synthèse hétérocyclique et chimie thérapeutique
Nucléosides modifiés : synthèse dirigée, vectorisation, bioanalyse
Extraction, analyse de molécules bioactives

Moyens expérimentaux principaux :

RMN 400MHz
HRMS Q-ToF MaXis, sources ESI, APCI, APPI, nano-ESI
Maldi-ToF
3 spectromètres de masse triple quad sources ESI, APCI, APPI
Méthodes séparatives HPLC, nano-LC, UPLC, SFC, GC, EC, HPTLC, CPC
DéTECTEURS à Diffusion de Lumière (DEDL)
Grappe de calcul de 8 ordinateurs biprocesseurs (Intel Xeon dual-core – 3,2GHz)



Université d'Orléans - Pôle de chimie
Rue de Chartres - BP 6759
45067 Orléans cedex 2 - France

T. +33 (0)2 38 41 73 54
F. +33 (0)2 38 41 72 81
www.univ-orleans.fr/icoa

Laboratoire de Synthèse et PhysicoChimie des Molécules d'Intérêt Biologique

LSPCMIB - Unité Mixte CNRS / UPS (UMR 5068) – <http://spcmib.ups-tlse.fr/>

Directeur : Michel Baltas, 28 chercheurs et enseignants-chercheurs, 11 ingénieurs et techniciens

Nos programmes de recherche concernent le domaine de la Chimie en relation avec la Santé.

- Chimie et santé, chimie verte, chimie organique, physicochimie prédictive
- Produits naturels, synthèse asymétrique, nucléotides modifiés
- Sondes pour l'imagerie, RMN biomédicale, modélisation.

ACTION THERAPEUTIQUE

Conception et synthèse de composés potentiellement actifs, étude de leurs propriétés en relation avec leur activité biologique. Ceci implique de fortes compétences en méthodologie de synthèse: synthèse multi étapes, aménagement fonctionnel, synthèse asymétrique. Mais aussi comprend la mise au point et l'application d'outils calculatoires prédictifs des mécanismes réactionnels, chimie organique physique et la cinétique enzymatique.

RÔLE DE DIAGNOSTIC

La conception de sondes pour le contrôle du vivant. Mise en évidence de biomarqueurs, synthèse de molécules conjuguées, organométalliques ou non, pouvant assurer une détection. Systèmes conjugués comprenant deux entités, l'une se fixant sur un récepteur donné et l'autre assurant la détection ou l'imagerie.

Enfin, l'évolution vers une chimie propre sûre, reposant sur le développement durable contribue au domaine de la santé publique, avec la recherche de nouveaux procédés, de nouvelles méthodes d'activation et de solvants peu nocifs.



De nombreuses relations nationales et internationales de coopération et des partenariats industriels.

Le laboratoire est acteur-fondateur dans trois projets et plateformes importants de la Région Midi Pyrénées: ITAV-Centre Pierre Potier, PICT (Plateforme Intégrée de Criblage de Toulouse), Métabolomique et Fluxomique et est membre du GIS "Chimiothèque Nationale".



Mise à jour du catalogue Organofluorés

Alfa Aesar, a Johnson Matthey Company, publie un nouveau catalogue Composés Organofluorés qui présente un choix de plus de 3 300 composés organiques fluorés.

Ce catalogue de 284 pages contient plus de 1 200 nouveaux produits, parmi lesquels de nouveaux acides boroniques fabriqués sur le site Alfa Aesar Synmax de Yantai en Chine. Alfa Aesar est aussi le distributeur exclusif, en des quantités adaptées aux besoins de la recherche, de plus de 350 nouveaux fluoroaromatiques fabriqués par JRD Fluorochemicals, société activement engagée depuis 30 ans dans le développement de tels composés.

Environ 20 % de tous les produits pharmaceutiques et au moins 30 % des produits agrochimiques présents sur le marché contiennent du fluor. Parmi les produits récemment apparus, les proportions sont même supérieures. Bien qu'une gamme d'agents de fluoration plus facilement manipulables et sélectifs soit disponible, il est possible dans de nombreux cas d'obtenir la molécule cible de façon plus aisée et en moins d'étapes à partir de synthons fluorés disponibles dans le commerce. Alfa Aesar propose l'un des plus grands choix de tels synthons.



Demandez votre catalogue www.alfa.com

www.alfa.com

Alfa Aesar[®]
A Johnson Matthey Company

Le bilan d'un an de dialogue direct avec les jeunes et le grand public

Gérard Férey

Un scientifique doit apprendre aux autres, mais plus encore leur donner envie d'apprendre...

C'est ce dont nous devrions tous être pénétrés. C'est ce que nous croyons pour la plupart, mais sommes-nous vraiment efficaces ? Répondons-nous suffisamment à ce besoin d'information que réclament jeunes et grand public ? J'ai eu l'opportunité d'en juger après mes nombreux contacts avec eux tout au long de l'année qui vient de s'écouler.

En effet, en 2011, simultanément mes engagements suite à ma Médaille d'or et mon implication forte (83 conférences), au sein du Comité Ambition Chimie (qui regroupe désormais tous les acteurs académiques et industriels de la chimie française dans une action coordonnée d'information du public visant à la réalité de la chimie), dans l'animation nationale de l'Année internationale de la chimie, m'ont donné la chance d'aller au-devant et du grand public et des lycéens pour parler avec eux en direct de la chimie. J'ai beaucoup appris sur leur sentiment actuel. Il justifie les questions que je posais au début de l'article. Malgré tout ce que nous avons fait, tous, pendant l'Année internationale, ma perplexité reste grande... Puis-je en faire état au travers de ces colonnes ? Cela aura au moins le mérite du témoignage vécu.

D'abord pourquoi parler de chimie ? Même si cela semble trivial, cela n'a jamais été autant nécessaire. L'époque que nous vivons a pris l'habitude de prendre pour cible la chimie, « *ce pelé, ce galeux dont viendrait tout le mal* » ! Les médias s'en régalaient, accueillent seulement nos détracteurs, ceux qui cultivent la peur pour mieux vendre leurs pamphlets. Nous, sommes étrangement muets ou, lorsque nous décidons de réagir, nous avons les pires difficultés pour voir acceptées nos tribunes. La menace d'endoctrinement insidieux, de lobotomisation des esprits vis-à-vis de la science est réelle et beaucoup plus sérieuse que nous ne le croyons en général.

Ceux qui ont participé aux nombreuses manifestations de l'Année internationale ont pu le vérifier. Même s'il y a toujours un attrait pour les sciences, force est de constater que c'est avec un regard de doute. Raison de plus pour s'investir, non pas pour défendre la chimie, mais pour la promouvoir et changer ainsi les nombreuses idées reçues qu'une certaine propagande véhicule. On voit alors le regard des auditeurs changer, exprimer la surprise, puis à nouveau l'intérêt. C'est donc encore gagnable pour peu que nous soyons nombreux à nous investir dans ces contacts directs. Sinon, avec ces attaques répétées et largement diffusées, nous n'aurons plus – ou trop peu – d'étudiants en sciences pour assurer la continuité du savoir. L'enjeu est de taille pour la société.

Que m'ont appris ces entretiens directs ? Et d'abord, avec quel public ?

D'une part, le grand public d'adultes, du trentenaire au septuagénaire, qui *viennent* aux conférences auxquelles on m'invite, pour écouter le chimiste et me poser à la fin des questions sur tel ou tel point sur lequel ils ont lu quelque chose, et qu'ils souhaitent éclaircir auprès de moi. Ce public est sensibilisé, le plus souvent intéressé, parfois provocateur (c'est sain !). C'est l'aspect positif de la rencontre. Par contre, alors que je leur parlais soit du cheminement de la découverte qui conduit aux applications, soit – de manière honnête et pondérée – en partant de mes exemples personnels, de l'apport globalement bénéfique de la chimie à la société (en n'omettant jamais, pour être plus crédible, ses aspects négatifs), ma surprise est venue de la teneur des questions. Elles recèlent un nombre énorme d'idées reçues, toujours à charge, et que mon discours met en brèche. Habités qu'ils sont à n'avoir qu'une seule source d'information (les médias et leurs titres accrocheurs inquiétants), ils sont surpris d'entendre autre chose et le disent. C'est là que tout se joue. Si nous répliquons par des faits précis, vérifiables par tous, nous sommes crédibles, surtout si nous assumons certains aspects négatifs de la chimie. C'est essentiel ! Le public comprend alors que nous ne sommes pas en pleine propagande, mais que nous rétablissons une vérité qui a été bafouée. D'expérience, cela marche, n'en déplaise à certains, et mérite d'être amplifié.

Un scientifique doit apprendre aux autres, mais plus encore leur donner envie d'apprendre...

J'ai parlé plus haut des provocateurs. À ce propos, une anecdote. J'avais été invité par le maire de Issy-les-Moulineaux à m'exprimer sur la chimie dans le cadre de ses « Entretiens d'Issy ». Quelques jours avant, il m'indique qu'une délégation d'écologistes figurerait dans l'assistance. J'ai donc préparé une autre conférence : « La chimie : diable ou bon dieu ? ». Certes, un peu polémique, mais qui avait au départ le mérite de montrer sur des faits précis combien l'opinion est manipulée par des pseudo-gourous, qui n'ont d'experts que le nom, et qui jouent sur la peur pour vendre leurs livres et, bien sûr, condamner la chimie. Je sentais néanmoins que ce ne serait pas suffisant pour convaincre. J'ai donc formulé – moi aussi ! – un scénario catastrophe. Il parlait de la lassitude des chimistes, exaspérés d'être dénigrés et qui décident de cesser toute activité. Très largement inspiré de l'article que mon ami Armand Lattes avait écrit il y a quelques années pour la Société Chimique de France [1], il examinait en images les conséquences catastrophiques qu'une telle décision impliquerait dans tous les domaines de la vie quotidienne. Cinq ans après, nous serions retournés, dans le meilleur des cas, au Moyen Âge ! Je peux vous certifier que l'effet a été fort, avec deux corollaires : (i) je n'ai eu aucune question de mes contradicteurs qui ont, pour la plupart, quitté la salle ; (ii) l'assistance m'a avoué ensuite qu'ils n'avaient aucune conscience de la manière dont ils étaient environnés de chimie et dépendants d'elle pour leur confort quotidien.

De cela, nous devons tirer, je crois, une leçon lorsqu'il s'agit du grand public. Il ne suffit pas d'asséner du haut de nos chaires ou d'écrire que la « chimie est partout ». Il faut au contraire le leur faire découvrir *oralement*, quitte à générer une peur heureusement rétrospective (le public lit de moins en moins et se contente de plus en plus de ne parcourir que les titres, ce qu'ont parfaitement compris les rédacteurs en chef des grands quotidiens et hebdomadaires). J'insiste sur la communication orale, le contact direct car, comme chacun sait maintenant, nous sommes de plus en plus interdits d'accès aux grands médias par l'action insidieuse mais très efficace des lobbies anti-science qui agissent actuellement. Notre communication écrite a beaucoup de mal à sortir des revues spécialisées dans lesquelles nous écrivons le plus souvent. Cela ne se fera pas sans effort. Si nous ne le faisons pas vite – et même si je sais que nous sommes tous très occupés –, c'est l'avenir de la chimie, fondamentale comme industrielle, qui est en jeu. Si nous laissons nos détracteurs occuper seuls le terrain, envahir les mentalités des idées qu'ils véhiculent, alors, chers collègues académiques, vous n'aurez plus d'étudiants auxquels transmettre votre savoir ; vous, mes amis industriels, aurez de plus en plus de mal à recruter de jeunes ingénieurs, intéressés par la chimie, bien formés donc efficaces. C'est encore plus vrai en France, où l'image de la chimie est la pire en Europe [2].

Pour ma part, je ne serai jamais un veau qu'on emmène à l'abattoir, consentant parce que muet. Et vous ? Non, j'espère ! Alors, sortez de vos labos, battez-vous, rencontrez le public, informez-le avant que, poussés par un courant d'opinion puissant, les politiques n'interviennent [3]... Souvenez-vous : « *La République n'a besoin ni de savants, ni de chimistes.* » Ne donnez pas à d'autres Coffinhal l'occasion de le redire...

Les rencontres avec les jeunes sont par bien des points différentes. Je parlerai peu des élèves des classes primaires car, dans leur fraîcheur, ils sont vite attirés par les expériences chimiques, leur mystère et leurs transformations. Le côté magique prévaut et enthousiasme nos gamins. Regardez le succès que Pierre Aldebert peut avoir lorsqu'il rencontre les jeunes dans leur école [4] !

C'est un point essentiel sur lequel je n'insisterai jamais assez. Autant le grand public, pour des raisons diverses, vient vous écouter, faisant preuve d'un tropisme, d'une action volontaire, autant les jeunes lycéens, le plus souvent, *subissent* l'information, que ce soit lors de leurs heures d'enseignement, des visites des laboratoires pendant les opérations portes ouvertes ou dans d'autres lieux.

La première chose est *d'aller vers eux*, non pas pour leur décrire, même avec les mains, nos travaux, mais pour répondre aux questions que, eux, se posent. Ils se sentent d'un seul coup pris en considération, valorisés, et par là même, le dialogue est plus ouvert, plus libre. Lors de l'interview que m'avait accordée *L'Actualité Chimique* après l'annonce de ma Médaille d'or [5], j'avais offert aux professeurs de lycée de me déplacer s'ils en faisaient la demande. Ils n'ont pas manqué cette invitation, et ils ont été nombreux à me solliciter avec succès. J'ai donc fait un tour de France des lycées, et j'y ai beaucoup appris. J'étais encore à Aubervilliers cette semaine, invité par Savoir en liberté (voir encadré), et c'est un vrai bonheur à chaque fois de voir ces jeunes réagir comme ils le font [6]. Il n'est pas rare

que le temps des questions excède largement l'heure. Cela mérite une explication.

En effet, à chaque invitation, je prends contact, environ un mois avant, avec le groupe d'enseignants qui me sollicite. Je leur demande de faire un sondage auprès des élèves, de la seconde à la terminale, pour identifier et me retranscrire les questions que ces jeunes se posent à propos de la chimie, en m'indiquant à chaque fois les noms des questionneurs. Je bâtis alors mon intervention uniquement autour d'elles et de leurs auteurs. Vous serez probablement étonnés de leur teneur qui reflète simultanément l'ignorance de la réalité de la chimie, depuis le laboratoire jusqu'à l'industrie, leur naïveté sur certains points, leur maturité sur d'autres, et, souvent, leur inquiétude pour leur avenir. Les idées reçues, le plus souvent véhiculées par l'environnement familial, sont déjà fortement implantées dans leur esprit, d'autant plus que leur scolarité se déroule. Les secondes sont le meilleur public. Les terminales ? Le pire, car ils sont déjà formatés et uniquement préoccupés de la réussite au bac. La curiosité n'a plus de place. Je n'imaginai pas la rapidité de l'évolution. En termes de connaissance, c'est inquiétant...

Mieux que des commentaires, il est préférable, je crois, de citer quelques-unes de leurs questions. C'est éclairant !

- *Pouvez-vous retracer l'histoire de la chimie à grands traits ? Quels sont les grands chimistes que vous admirez ? Y a-t-il un acte de naissance historique de la chimie ? Que dire des rapports entre l'alchimie et la chimie ?*
- *Quelle est la place de la chimie par rapport aux autres sciences ? Dans quelle mesure la chimie fait-elle progresser la médecine, l'industrie, et même des choses plus futiles, comme le maquillage ?*
- *Quelles sont les solutions environnementales que peut proposer la chimie ? Que penser de la diabolisation actuelle de la chimie, aussi bien dans le discours sur l'environnement que dans le discours sur la santé (on pense en particulier aux récentes polémiques sur les médicaments, comme le Médiator) ?*
- *Si on étudie la chimie, que peut-on faire comme métier plus tard ? Au lycée, on nous dit souvent qu'il n'y a pas de débouchés en chimie, et la chimie nous apparaît comme un territoire fermé et une terre inconnue. Pourquoi avoir choisi la chimie et pourquoi conseillerez-vous de le faire ?*
- *Les métiers de la chimie sont-ils essentiellement tournés vers la recherche ?*
- *Y a-t-il encore un avenir pour les métiers de la chimie ?*
- *Les nanosciences vont-elles créer de nouveaux emplois ?*

« **Savoir en liberté** » est animé par Catherine Robert, professeur de philosophie inventive et dynamique au lycée d'Aubervilliers (93). Elle a créé ce projet afin d'« offrir aux élèves la possibilité d'enrichir leur culture générale, que ce soit pour le plaisir ou pour s'armer d'avantage dans la société, ou pour les deux. » Elle organise des sorties culturelles et des conférences bimensuelles pour lesquelles elle fait venir les meilleurs chercheurs de leur spécialité à la rencontre des lycéens. Le plus important pour elle est de montrer que « les mômes de banlieue sont des petits gars super valeureux qui méritent vraiment que l'on s'investisse avec eux ! » Ce projet a été mis en avant dans l'émission *L'humeur vagabonde* diffusée le 23 février dernier sur France Inter (à écouter sur www.franceinter.fr/emission-l-humeur-vagabonde-0, archive du 23/02/12 : Régis Sauder, dans les dix dernières minutes de l'émission).

• <http://savoirenliberte.over-blog.com>

- Chimie et développement durable ne sont-ils pas opposables ? Sinon, vont-ils dans le même sens ou sont-ils indépendants ?
- Quels progrès de la chimie en ce sens ?
- Quels sont les grands chantiers de la chimie aujourd'hui ?
- Quid des carburants et énergies sans impact sur l'environnement ?
- La chimie, qui veut (ou peut) contrôler les molécules est-elle elle-même contrôlable pour répondre aux enjeux environnementaux ?
- Y a-t-il des normes ? Ont-elles des limites ?
- Qu'est-ce qui motive le chercheur ? La beauté, le plaisir intellectuel, la gratuité de la découverte, les débouchés techniques, pratiques, industriels, financiers, la célébrité ?
- Y a-t-il une éthique du chercheur ? Quels sont les rapports entre la morale et la science ? Y a-t-il des limites morales ou juridiques à la recherche ?
- Que pensez-vous de la façon dont la chimie est enseignée à l'école en général, et plus particulièrement au lycée ?

Cette dernière question pourrait paraître comme un procès subliminal des enseignants du secondaire. Je les exonère bien sûr d'une telle accusation car, contraints par des programmes démentiels et par un temps de plus en plus réduit réservé aux sciences, ils sont obligés d'obéir et d'aller à l'essentiel. Cela aussi, il faut le dire aux jeunes ! Il ne faut pas qu'ils se trompent de cible. La responsabilité est ailleurs, et c'est pourquoi nous tous devons aider nos collègues du secondaire dans leurs protestations légitimées par l'expérience de terrain, ce que fait déjà l'Académie...

Pour revenir aux questions des jeunes, c'est un bonheur pour un conférencier d'y répondre. Je connais ces instants privilégiés. Je vous invite à le connaître à votre tour. Je suis persuadé que, avant tout enseignement académique de la chimie, si nous pouvions commencer (cela ne demande que deux heures...) par informer les jeunes sur ces questions (qu'ils se poseront de toute manière plus (trop ?) tard), nous limiterions l'impact de nos détracteurs.

Je ne voudrais pas que ce bilan d'expérience de terrain soit considéré comme une quelconque leçon. Il se veut juste un témoignage, parmi tant d'autres, de la réalité actuelle concernant l'image de notre chère chimie. Je souhaite simplement que le plus grand nombre soit sensible à ces lignes.

Un simple témoignage, en effet. Je sais les efforts que font certains d'entre nous pour reconquérir l'opinion ou – à tout le moins – lui procurer une vision objective de notre discipline, qu'elle soit académique ou industrielle. En ce sens, je sais les actions de communication de l'Union des Industries Chimiques ; je sais l'action entreprise dans le temps par la Fondation de la Maison de la Chimie avec ses manifestations « Chimie et... », dont le succès s'amplifie à chaque nouvelle rencontre ; je sais les opérations du CNRS, *via* ses chercheurs, pour mieux informer, pour faire découvrir à tous les nouvelles réalisations qui influenceront leur mode de vie ; je sais l'action sur le terrain régional des sections locales de la Société Chimique de France et du Comité Chimie et Société. Je les en remercie ! Nous avons créé en 2009 le Comité Ambition Chimie pour que la chimie, académique comme industrielle, parle d'une seule voix. Ce que nous avons fait



Conférence au lycée Le Corbusier d'Aubervilliers en janvier dernier [6] (photo : C. Robert, DR).

cette année justifie déjà son existence. Mon seul regret est que nous ne soyons pas encore assez nombreux à être motivés comme le sont tous nos bénévoles, alors que la tâche est aussi immense que passionnante, avec des enjeux essentiels, au moins sur le moyen terme.

Convaincre, c'est possible ! La preuve ! Mais ce n'est que sur le long terme que nous gagnerons. Il ne faut pas se limiter au pic de Dirac qu'aura été l'Année internationale pour manifester notre présence majeure, autant académique qu'économique. Il faut continuer, et plus nombreux chaque fois, à valoriser la chimie. Évitez de la défendre !

De nouveaux projets voient actuellement le jour au sein du Comité Ambition Chimie. Par exemple, comme nous l'avons fait pour la célébration du centenaire du prix Nobel de chimie de notre grande Marie Curie, nous envisageons d'en faire de même pour celui – conjoint – de Victor Grignard et de Paul Sabatier (1912), ceux sans qui la catalyse et ses applications, toujours aussi importantes aujourd'hui, ne seraient pas ce qu'elles sont. Mais ce n'est qu'un exemple... Nous vous solliciterons le moment venu, mais répondez déjà, nombreux, à notre appel. D'avance, merci !

Gérard Férey

Vice-président de la SCF,
Membre de l'Académie des sciences
et Médaille d'or du CNRS

Références

- [1] www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/A_Lattes.pdf
- [2] Executive Summary, *CEFIC Pan-European Survey*, 2010.
- [3] *Le Figaro*, Tribune du 10 mai 2011.
- [4] <http://videos.tf1.fr/jt-13h/la-chimie-ca-commence-avec-le-gel-a-cheveux-6364853.html>
- [5] Bléneau-Serdel S., Rigny P., Rencontre avec Gérard Férey, Médaille d'or 2010 du CNRS, *L'Act. Chim.*, 2010, 345, p. 6.
- [6] Voir le blog « Savoir en liberté » de l'option Culture générale du lycée Le Corbusier d'Aubervilliers (93) où les lycéens racontent leur rencontre avec Gérard Férey (<http://savoir-en-liberte.over-blog.com/article-31-janvier-gerard-feray-a-savoir-en-liberte-98328299.html>), et les diapositives projetées lors de la conférence (www.youscribe.com/catalogue/tous/la-conference-de-gerard-feray-a-savoir-en-liberte-1201337).

Rencontre avec Krzysztof Matyjaszewski, le père de la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes

Le professeur Matyjaszewski, lauréat 2011 du Prix franco-polonais décerné chaque année par les sociétés chimiques des deux pays⁽¹⁾, est venu fin 2011 au Laboratoire de Chimie des Polymères de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) pour présenter un séminaire sur la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP, « atom transfer radical polymerization »), technique qu'il a inventée en 1995 et qui modifie considérablement le domaine des matériaux polymères. Nous avons profité de cette visite pour nous entretenir avec lui afin de mieux le connaître et d'entendre les réflexions que lui inspire son expérience.

Krzysztof Matyjaszewski : Je souhaite d'abord dire combien je suis honoré d'avoir reçu le Prix franco-polonais. Je me sens en effet particulièrement proche de votre pays, partagé en fait, en ce qui concerne ma vie professionnelle, entre les États-Unis, la Pologne et la France où je fais des séjours au laboratoire de l'UPMC depuis 1983 ainsi qu'à Strasbourg.

Paul Rigny : *L'ATRP que vous avez proposée en 1995 et développée, et qui est encore le thème principal de vos recherches, a-t-elle démodé toutes les autres méthodes sophistiquées de synthèse des polymères ?*

C'est une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) qui permet d'obtenir des polymères de masse, de distribution et d'architecture très précisément définies, comme le permettent également deux autres techniques faisant intervenir soit les nitroxydes (NMP, « nitroxide-mediated polymerization »), soit des processus de transfert dégénératif (par ex. RAFT, « reversible addition fragmentation chain transfer »). Le succès de l'ATRP vient de sa grande simplicité de mise en œuvre. Autrefois, avant l'ATRP, on utilisait la polymérisation anionique « vivante », et c'était passablement compliqué : il fallait procéder à de nombreuses synthèses intermédiaires, et disposer de la disponibilité d'un souffleur de verre (pendant plusieurs mois pour fabriquer les copolymères blocs). Mais les chimistes sont parfois un peu paresseux, d'où le succès de l'ATRP, basée sur des composés que l'on peut se procurer dans le commerce et applicable à une grande diversité de composés, des homopolymères aux architectures moléculaires complexes.

Le résultat est un développement considérable du domaine des polymères, dû à la très grande variété de macromolécules précisément contrôlées au sens de leurs masses molaires, de leurs distributions et de leurs architectures, et qui sont désormais aisément accessibles. C'est une démarche de recherche exemplaire. Au niveau de la technique ATRP, peut-on la considérer comme achevée ?

La technique s'est en effet imposée. Notre fierté est aussi de voir que des physiciens, voire des théoriciens s'intéressent maintenant à son utilisation. Mais en ce qui concerne la démarche scientifique, il faut bien rappeler qu'on ne sait jamais si une recherche est terminée : on commence par un certain système et on l'optimise, il est devenu très satisfaisant. On continue à l'utiliser et on s'aperçoit qu'il est améliorable, on identifie des perfectionnements possibles. Dans le cas de l'ATRP par exemple, on voit des moyens de diminuer – et considérablement – la quantité de catalyseur. Nouveau sujet d'étude : on a réussi à la diminuer d'un facteur mille, de quoi révolutionner l'utilisation pratique ! Puis d'autres perspectives apparaissent, par exemple l'utilisation de monomères inspirés de molécules biologiques et la réalisation d'analogues de biopolymères.

À votre sens, est-on parvenu aujourd'hui à une compréhension suffisante des techniques ATRP ? Peut-on les considérer comme complètement mûres ou identifie-t-on des motivations pour de nouvelles recherches, même après tous vos succès ?

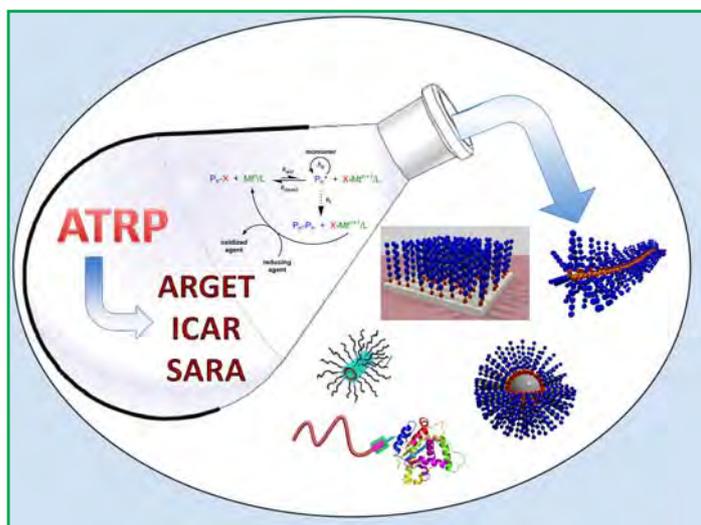
En fait, les deux propositions sont vraies. La chimie a toujours à gagner de nouvelles recherches fondamentales ; une meilleure

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)

Les méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) sont toutes basées sur la formation intermittente de l'espèce active qui implique une désactivation réversible de l'extrémité radicalaire de la chaîne conduisant à des espèces « dormantes » en équilibre avec les espèces actives. Cet équilibre est très déplacé vers l'espèce dormante, et la durée d'« activité » de l'espèce radicalaire est alors suffisamment courte pour limiter, voire effacer les processus irréversibles (terminaison, transfert). Les trois techniques essentielles (NMP, ATRP, RAFT) s'appuient néanmoins sur des principes et des processus réactionnels ayant des différences marquées et leur efficacité dépend des systèmes étudiés, par exemple selon la nature des monomères. L'ATRP apparaît comme la méthode la plus flexible, la plus précise, de mise en œuvre simple, et autorisant un très large spectre d'applications.

Pour en savoir plus sur l'ATRP et la PRC en général, on pourra consulter :

- Coessens V.M.C., Matyjaszewski K., Fundamentals of atom transfer radical polymerization, *J. Chem. Educ.*, **2010**, 87(9), p. 916-919.
- Matyjaszewski K., Radical polymerization (chap. 3), *Controlled and Living Polymerization: From Mechanisms to Applications*, A.H.E. Müller, K. Matyjaszewski (eds), Wiley-VCH, **2009**, p. 103-166.
- Matyjaszewski K., Controlled Radical Polymerization: State of the Art in 2008 (chap. 1), *ACS Symposium Series*, **2009**, 1023, p. 3-13.
- Braunecker W.A., Matyjaszewski K., Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, p. 93-146.



L'ATRP illustrée par K. Matyjaszewski, DR.

compréhension des mécanismes de réaction de la cinétique ou de la structure des états de transition est toujours importante. Elle peut conduire à de nouvelles possibilités qui ouvrent le champ des applications possibles, de nouveaux monomères, de nouvelles conditions sur les facteurs extérieurs (pressions, nature des solvants etc.). L'objectif de populariser cette méthode, de la rendre, selon l'expression américaine, « idiot proof » reste noble : il s'agit de permettre l'épanouissement du domaine.

Mais vous êtes déjà fort avancé dans cette direction. Vous confirmez bien que la technique est largement utilisée, même par des laboratoires qui n'ont pas été associés directement à votre travail ?

Des milliers d'articles ont été publiés autour de l'ATRP – j'avais évalué une moyenne de trois par jour ! Et les sujets traités vont bien au-delà de la polymérisation proprement dite ; ils touchent les nanocomposites, les bioconjugués, l'ingénierie des tissus, les matériaux pour l'optoélectronique etc. Le succès vient de ce que ces copolymères, souvent très faciles à fabriquer, combinent les propriétés des polymères synthétiques et celles de molécules ou composés technologiques très sophistiqués. On a toujours reconnu que la richesse des inventions et des propriétés intervenait aux interfaces : on en a ici un cas d'école.

Vous fabriquez et permettez, grâce aux techniques ATRP, la fabrication d'une étonnante variété d'objets chimiques : des brosses, des rubans, des films, des tresses, etc. à l'échelle moléculaire. En chimistes, nous les trouvons admirables. Mais de surcroît, vous cherchez des utilisations pratiques à ces objets ; vous leur cherchez des applications. Comment conciliez-vous ces deux attitudes : créer par la science et identifier des utilisations pratiques ?

Voilà de nouveau une vaste question, sur la définition de la mission du chercheur d'aujourd'hui. La clé est dans la culture de contacts entre secteurs différents : entre scientifiques de disciplines différentes, entre chercheurs académiques et industriels. *A priori*, les chimistes sont comblés de voir que leurs créations sont suivies d'applications et apportent quelque chose à la société. Mais ils ne prennent pas de risques dans une telle démarche. Les industriels sont dans une situation plus complexe car ils prennent vite des risques, des risques financiers. Nous avons ouvert des relations industrielles depuis très longtemps dans le cadre d'un consortium de quarante compagnies entre lesquelles nous faisons circuler l'information, ce qui nous permet d'identifier parmi nos possibilités celles qui peuvent avoir un avenir commercial. Nous pouvons maintenant nous honorer

d'avoir quatorze licences en phase d'exploitation – au Japon, en Europe ou aux États-Unis.

N'avez-vous jamais été tenté d'aller vous-même vers l'exploitation industrielle de vos brevets ?

Je considère que chacun doit jouer son rôle à sa place. Ma passion est de comprendre scientifiquement les relations qu'il y a entre d'une part la nature et la structure des composés et d'autre part leurs propriétés. Cela suffit à ma satisfaction. Personnellement, je ne serais pas un bon « businessman ». Tant mieux si nous pouvons aider des personnes compétentes dans ce domaine.

Tout de même, s'il advenait une très grande application, commercialement parlant, seriez-vous « riche » ou simplement « renommé » ?

J'ai une philosophie : il ne faut pas désirer au-delà de son bonheur, mais savoir profiter de ce que l'on fait tout en cherchant à être utile. Il n'est pas sain d'être obsédé – que ce soit par l'argent ou par la réputation. On peut trouver un parallèle avec la tâche de formation des étudiants : vous les formez trop spécialisés, ils peuvent se faire embaucher dans une grande entreprise, mais celle-ci se modifie-t-elle, vous les voyez perdus. Il faut avoir une culture large, mais simultanément creuser un domaine où vous êtes « the best in the world ». À l'occasion de nos réunions semestrielles, je vois des ingénieurs expérimentés venir solliciter des jeunes doctorants : « Comment fais-tu cela ? » La fierté de ces étudiants est une récompense.

Votre activité d'enseignant s'introduit dans notre conversation. Apparemment, elle vous est très chère. Vous prend-elle beaucoup de votre temps ?



© Carnegie Mellon University

Krzysztof Matyjaszewski est né en Pologne en 1950. Il a obtenu son doctorat en 1976 au Centre de Recherches Moléculaires et Macromoléculaires de l'Académie Polonaise des Sciences à Lodz. Après un an et demi passés comme chercheur puis professeur associé à l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, il est nommé en 1985 à l'Université Carnegie-Mellon de Pittsburg où il occupe la chaire J.C. Warner

Professor of Natural Sciences et dirige le Centre d'Ingénierie Macromoléculaire. Il anime actuellement un groupe de recherche comprenant une centaine de doctorants et autant de post-doctorants. Sa spécialité scientifique, depuis le début de sa carrière, est centrée sur la compréhension des mécanismes et cinétiques des réactions de polymérisations ioniques et radicalaires. Depuis une vingtaine d'années, ses centres d'intérêt principaux se sont focalisés sur la polymérisation radicalaire dite « contrôlée/vivante » (PRC) ainsi que sur la catalyse, la chimie environnementale et la synthèse de matériaux avancés pour applications optoélectroniques et biomédicales. Sa réputation scientifique, vite établie dès le début de sa carrière, s'est universellement développée avec la compréhension et le développement de la polymérisation par transfert d'atome (ATRP), une technique qui a révolutionné la polymérisation radicalaire et qu'il a conduite jusqu'au développement industriel.

Ce chercheur de très grande envergure a produit plus de mille contributions scientifiques, incluant publications, livres/chapitres de livres et brevets, qui lui ont valu plus de 50 000 citations avec un indice d'impact exceptionnel ($h = 114$). Depuis 2004, il est constamment classé parmi les dix premiers chimistes mondiaux, et peut être considéré comme le premier des chimistes actuels des polymères. Il a été récompensé par une trentaine de prix parmi les plus prestigieux, nationaux et internationaux, dont le Prix Wolf pour la chimie en 2011. Il est Docteur HC d'universités ou organismes de recherche de cinq pays, dont la France avec laquelle il maintient des relations fusionnelles (UPMC et ESPCI ParisTech).

Travaillant à l'université, j'ai une charge de cours obligatoire, mais elle n'est pas très lourde : un cours par semestre. Et mon privilège de professeur d'université est que je peux enseigner ce que je veux. L'enseignement est un moyen de se maintenir en forme intellectuelle, face à des exigences toujours renouvelées ; chaque année, on améliore, on fait différemment, un peu mieux.

À vous entendre, ce n'est pas une activité accessoire pour vous mais essentielle.

Interagir avec les étudiants est très gratifiant. Amener quelqu'un d'« ordinaire » – pas spécialement surdoué – à être le meilleur dans un domaine est difficile ; il faut le conduire habilement, sans le surcharger, passer du temps avec lui. C'est un peu comme l'éducation des enfants.

Si vous n'êtes pas vous-même un entrepreneur né, comme vous nous l'avez dit, n'avez-vous pas été amené à aider, par vos conseils ou vos efforts, un collaborateur ou un étudiant à le devenir ?

Non, décidément, je ne suis pas un homme d'argent. Si je dirigeais une entreprise, elle ferait sûrement faillite. Il existe bien une entreprise « ATRP solutions » que j'ai fondée, mais en dehors d'en être le fondateur, je n'ai jamais rien fait pour elle. D'autres sont bien meilleurs que moi.

Votre double expérience des laboratoires français et américains est précieuse pour nous aider à nous comprendre nous-mêmes. Quelles remarques de comparaisons vous viendraient à l'esprit ?

Il faut une mise en perspective, car les situations sont évolutives. Quand je suis arrivé aux États-Unis, en 1985, c'était un endroit rêvé pour les jeunes scientifiques. Vous aviez pratiquement les mêmes droits et devoirs que les seniors, fussent-ils prix Nobel. Enseignement léger – un cours par semestre, comme les seniors – et un fort soutien sur les projets de recherche – parfois même meilleur que pour les seniors. D'un autre côté, la pression pour les soutiens de recherche est extrêmement forte aux États-Unis, mais rédiger des projets peut aussi être très stimulant ; ça oblige à formuler et expliquer clairement ce que l'on veut faire. Après quelques décennies de recherche, la motivation peut s'atténuer : le professeur est alors confiné à l'enseignement. Par comparaison, le professeur français continue à bénéficier de sa réputation passée. Les jeunes professeurs sont mieux traités aux États-Unis, les moins jeunes mieux en France.

Cela ressemble à la démocratie contre l'aristocratie... mais quelle est aujourd'hui la situation humaine de la recherche aux États-Unis. La photo de votre groupe, que vous avez projetée durant votre séminaire, faisait apparaître beaucoup de faciès asiatiques. S'agit-il d'immigrés ?

En l'occurrence, non, il s'agit principalement d'Américains issus de la deuxième génération d'immigrants. Ils poussent beaucoup leurs enfants vers les études supérieures et ceux-ci vont souvent vers la science alors que les Américains ambitionnent plus de « danser avec les stars » – de la finance ou du business – loin des laboratoires. Nous avons environ le tiers de Chinois parmi nos

chercheurs. Mais là aussi, il faut noter un changement sociologique : eux aussi se mettent à vouloir « danser avec les stars ».

Ils s'occidentalisent... Et comment évolue le soutien de la recherche aux États-Unis ?

On peut noter des évolutions des crédits entre les agences. Le NIH⁽²⁾, si riche il y a peu, laisse plus de place aux organismes liés à l'énergie (DOE⁽²⁾) ou à la protection environnementale (EPA, EC⁽²⁾) dont les objectifs sont apparemment plus à la mode. Mais la vraie difficulté à souligner est l'incohérence croissante. Les crédits sont donnés sans planification : vous pouvez avoir un bon soutien sur un projet de trois ans, mais aucune perspective sur la suite. Comme si on pouvait avoir toutes les bonnes idées une année et plus rien ensuite. C'est extrêmement nocif pour le travail ; ça nous rapproche des caricatures des sociétés africaines d'antan qui passaient de l'abondance à la famine, sans prévisions.

La NSF⁽²⁾ n'est-elle pas chargée de cette planification ?

Elle reste minoritaire dans les financements et n'empêche pas l'incohérence globale. Je rêve de mes premières années aux États-Unis où la Navy, qui me soutenait, m'avait donné « carte blanche » : « On apprécie votre façon de travailler : demandez ce que vous voulez, on vous soutiendra. » C'était le début de mes travaux sur l'ATRP. Aujourd'hui, on ne voit plus de soutien d'initiatives vraiment novatrices en recherche. En France – ou en Europe –, j'observe que la situation n'est pas raisonnable non plus : on soutient des projets à cinquante collaborateurs ; il est pourtant évident que ces gens ne pourront jamais collaborer. On soutient plutôt les secrétaires qui organisent des réunions...

On considère souvent en France que les universités américaines sont riches et soutiennent largement les laboratoires. Pourtant vous n'en dites rien.

C'est que la réalité est bien différente. Les universités sont là pour l'enseignement et tirent leurs ressources des frais de scolarité, des placements éventuels de leurs richesses et, d'une façon très importante pour les grandes universités, des contributions des anciens élèves (« alumni »). Mais loin de leur coûter, la recherche leur apporte un « overhead » important (le tiers des contrats de recherche des laboratoires). Pour être juste, il faut tout de même dire qu'elles interviennent généreusement sur les crédits de première installation des nouveaux arrivants et sur le maintien des surfaces de laboratoires, poste évidemment très couteux, en particulier en zone urbaine.

Merci, professeur Matyjaszewski, de nous avoir éclairés sur l'ATRP et d'avoir tempéré nos opinions les plus idéalistes sur la recherche américaine.

La rédaction remercie Jean-Pierre Vairon qui a orchestré cette rencontre et rédigé les deux encadrés qui complètent cet interview.

(1) voir *L'Act. Chim.*, 2011, 355, p. 61.

(2) DOE : Office of Science, US Department of Energy ; EC : Environmental Clean-up, US Department of Energy ; EPA : US Environmental Protection Agency ; NIH : US National Institute of Health ; NSF : US National Science Foundation.



Photo : L'Actualité Chimique/P. Rigny, DR.

Krzysztof Matyjaszewski, lauréat du Prix franco-polonais 2011, effectuera une tournée de conférences du 23 au 27 avril 2012 (Paris, Lyon, Strasbourg). Plus de détails sur www.societechimiquedefrance.fr

Des médicaments et des hommes

R. Agnès Jacquesy

© aldan - Fotolia.com.



Le médicament, qu'est-ce que c'est ? Depuis des siècles, voire des millénaires, c'est un produit plus ou moins magique qui rendra la santé au malheureux qui l'a perdue : souvent une plante, magique bien sûr, un minéral (le Moyen Âge a été un fervent partisan de la vertu des pierres précieuses, de l'or et de nombreux minerais), mais aussi des potions variées, des élixirs, contenant de l'urine, des excréments divers, des extraits de crapauds, des toiles d'araignées, et quelques autres emplâtres.

De nombreux grimoires, puis des livres de conseils aux riches ou aux pauvres, ont popularisé cette médecine pragmatique qui pouvait également faire appel aux prières, aux exorcismes et autres approches « psycho-quelque chose ».

Malgré des effets secondaires fréquents, souvent indésirables et parfois mortels, cette pharmacopée a joui d'une confiance aveugle dans les populations du monde entier. Confiance davantage liée peut-être à l'espoir qu'on mettait en elle plutôt qu'à son efficacité intrinsèque, ce qu'on appelle désormais « effet de contexte », autrefois dénommé effet placebo. En n'oubliant pas les effets de mode, comme la consommation de suppléments alimentaires riches en ceci ou cela, les régimes machin ou truc... La lecture de l'excellent ouvrage de Georges Vigarello, *Histoire des pratiques de santé. Le sain et le malsain depuis le Moyen Âge** est vivement recommandée.

La notion de médicament est précisément définie en France par l'article L5111-1 du Code de la santé publique : « On entend par médicament toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique

ou métabolique. Sont notamment considérés comme des médicaments les produits diététiques qui renferment dans leur composition des substances chimiques ou biologiques ne constituant pas elles-mêmes des aliments, mais dont la présence confère à ces produits, soit des propriétés spéciales recherchées en thérapeutique diététique, soit des propriétés de repas d'épreuve. Les produits utilisés pour la désinfection des locaux et pour la prothèse dentaire ne sont pas considérés comme des médicaments. Lorsque, eu égard à l'ensemble de ses caractéristiques, un produit est susceptible de répondre à la fois à la définition du médicament prévue au premier alinéa et à celle d'autres catégories de produits régies par le droit communautaire ou national, il est, en cas de doute, considéré comme un médicament. »

Depuis la fin du XIX^e siècle, les progrès de la chimie, dans toutes ses déclinaisons – synthèse, chimie physique, analytique, biochimie et biophysique... –, ont renouvelé cette confiance en lui assurant une base scientifique propre à rassurer le consommateur de médicaments. Il peut être, comme il le fut toujours, soit un malade véritable, soit une personne en recherche de mieux-être, ou même d'une nouvelle vigueur. On a même cru pouvoir construire *a priori* la molécule qui traiterait spécifiquement de telle ou telle maladie : une forme d'arrogance prométhéenne que la complexité des interactions biologiques (et de fait chimiques) à l'intérieur du corps vivant s'est chargée de décourager.

Depuis quelques décennies, ce complexe de Prométhée à la sauce Gaston Bachelard a fait place, grâce aux médias et à quelques autoproclamés « lanceurs d'alerte », à une méfiance systématique vis-à-vis de tout ce qui incarne « le progrès ». Cette tentation sournoise de punir l'Homme pour sauver la Terre (selon Pascal Bruckner) génère et alimente le divorce entre science et société, alors que personne n'est prêt à se priver aussi bien de téléphone portable que de voiture ou autres « facilités ». Elle impacte particulièrement la chimie dans sa dimension applications industrielles vis-à-vis desquelles la suspicion est systématique : pour faire de l'argent, « on » (essentiellement les multinationales) est prêt à tout et surtout à nous empoisonner.

Il est exact que l'industrie pharmaceutique ne s'est pas toujours montrée aussi rigoureuse qu'on pouvait l'exiger. Mais certains médicaments, lorsqu'ils furent mis sur le marché, l'ont été de bonne foi et ont été retirés dès que leur dangerosité a été observée. D'autres, par contre, ont continué à être source de bénéfices pendant de trop longues années... Voici quelques exemples pour illustrer ce propos.

L'Isoméride® et autre Mediator®

La recherche d'un physique « idéal », synonyme de jeunesse, de séduction, de pouvoir (à moi, docteur Faustus !) contribue au succès, voire à l'abus de l'usage de

médicaments à propriétés anorexigènes (coupe-faim), moins contraignants que les prescriptions de bon sens comme manger léger, boire modérément et bouger... S'empêcher de manger quand on a faim serait, selon le philosophe René Girard, une maladie contagieuse du désir mimétique, d'un désir de maîtriser sa vie et son corps par le jeûne, et les anorexiques seraient les championnes de cette compétition dangereuse !

Ces médicaments agissent généralement sur les terminaisons nerveuses centrales régulant le comportement alimentaire par le biais de la sérotonine. Or, tous les anorexigènes peuvent être considérés comme des phényléthylamines substituées, chimiquement dérivées des deux amphétamines naturelles que sont l'éphédrine et l'adrénaline. Les amphétamines, de synthèse ou naturelles, sont des substances réglementées apparentées aux stupéfiants.

Quelques dizaines de spécialités pharmaceutiques, aux noms très évocateurs, ont ainsi été mises sur le marché, avec un succès commercial indéniable. Depuis 1960, lorsque des effets secondaires sévères ont commencé à être mis en évidence, entraînant l'interdiction de certaines de ces substances, on a activement recherché des composés de substitution avec l'idée de séparer les effets anorexigènes recherchés des effets stimulants du système nerveux central qui sont ceux de l'amphétamine. Des dérivés amphétaminiques possédant un groupe CF_3 en *mé*ta du cycle aromatique ont semblé prometteurs.

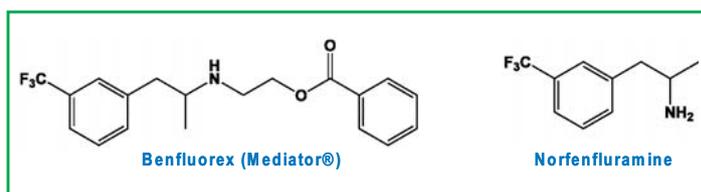
Le premier effet indésirable de ces substances fluorées a été l'émergence rapide d'une maladie rare, l'hypertension pulmonaire primitive (HTAP), qui régressait ou même disparaissait lors de l'arrêt de la prise du médicament. Des cas isolés furent déclarés en Europe et aux États-Unis dès 1981 mettant en cause la fenfluramine (Pondéral®), mélange racémique, puis à partir de 1992, la dexfenfluramine (Isoméride® et Redux®), isomère dextrogyre du précédent, supposé moins toxique. L'effet principal des fenfluramines résulte d'une inhibition de la recapture de la sérotonine par les terminaisons nerveuses et de la stimulation des récepteurs sérotoninergiques, les récepteurs centraux pour l'effet anorexigène, au niveau de l'artère pulmonaire pour la HTAP.

Un autre effet, avéré plus tardivement, est lié à un épaississement des valves aortique et mitrale. C'est au début des années 2000 que la relation fenfluramine-valvulopathie a été établie sur la base d'une étiologie médicamenteuse de type agoniste sérotoninergique. La susceptibilité individuelle est très importante, expliquant que les patients qui développent une HTAP ne montrent pas nécessairement une valvulopathie associée et réciproquement. L'Isoméride® et le Pondéral®, médicaments prescrits comme anorexigènes, ont été retirés du marché français en 1997. Ils ont été vendus dans 65 pays – le premier aura été prescrit à 7 millions de patients – entre 1985 et 1997, date à laquelle ils sont pour la première fois retirés du marché en Europe, puis aux États-Unis et au Canada.

Puisqu'il semblait difficile de continuer à miser sur les propriétés anorexigènes de ce type de composés fluorés, une autre prescription sera proposée : le Mediator® (chlorhydrate de benfluorex), qui sera commercialisé en France de 1976 à 2009 comme simple adjuvant, à la fois au traitement des hypertriglycéridémies et au régime des diabétiques en surcharge pondérale, mais jamais officiellement comme anorexique, ce qu'il était essentiellement de fait, et utilisé comme tel par de très nombreux prescripteurs. Il a été prescrit à 5 millions de patients durant cette période, alors que

les bénéfices thérapeutiques étaient déjà considérés comme peu convaincants.

De très nombreux prescripteurs ne s'y sont pas trompés puisque le Mediator®, bien que non qualifié (officiellement) d'anorexique, l'a été. De fait, le métabolite actif principal du benfluorex, comme des autres fenfluramines, est la 3-trifluorométhyl amphétamine ou norfenfluramine, l'amine de base qui a servi de modèle pour le développement des autres composés. Le benfluorex lui-même est, par exemple, complètement métabolisé et n'est pas détectable dans le plasma, contrairement à la norfenfluramine dont la demi-vie est relativement longue (20 h). Cette identité du médiateur dans les trois cas avait déjà été établie (puis oubliée ?) en 1974, bien avant la mise sur le marché du Mediator®. Curieusement d'ailleurs, les doses thérapeutiques prescrites pour chacune d'entre elles (450 mg/j pour le benfluorex, entre 30 et 60 mg/j pour les deux autres) correspondent à des concentrations plasmatiques quasi identiques de norfenfluramine, celles nécessaires pour obtenir le même effet anorexigène !



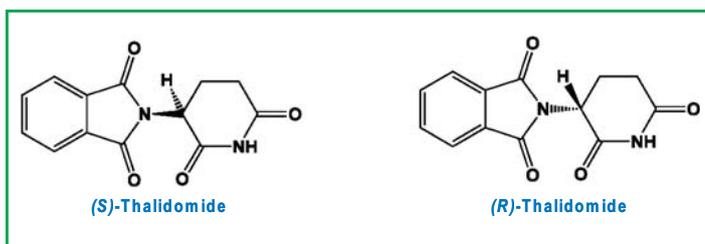
Il a fallu les avertissements de plusieurs scientifiques réclamant une pharmacovigilance renforcée et l'obstination de pharmacologues et de médecins comme le D^r Irène Frachon, pour que ces médicaments soient interdits et des actions judiciaires entreprises, notamment grâce aux « class-actions » autorisées dans les pays anglo-saxons.

La fréquence des complications (HTAP et valvulopathies) est restée limitée au regard des millions de patients traités, et encore davantage si on compte en millions de mois de traitement. Mais la gravité des effets secondaires notifiés et le rapport risque/bénéfice particulièrement élevé font plus que justifier les décisions prises.

L'Isoméride® (ou ses avatars) d'abord, puis le Mediator®, ont été des succès commerciaux remarquables. Mais pourquoi ? Parce que les « patients », qui en l'occurrence ne sont certainement pas tous des malades, font pression sur les praticiens ? Parce que les laboratoires pharmaceutiques font pression sur les prescripteurs et passent sous silence les informations « déplaisantes » ? Parce que les employeurs exigent des collaborateurs au physique convaincant, c'est-à-dire minces, alertes et donc supposés efficaces ? Parce que les médias font obligation des mêmes qualités pour être socialement acceptables ?

Le thalidomide

Cas exemplaire, qui a conduit à la mise en place dans les pays développés de législations adaptées : la directive européenne de janvier 1965 a été la première à traiter des médicaments. Les tests de toxicité chronique sur l'animal (plusieurs lignées de lapins, souris, rates, hamsters et poules) ainsi que les essais cliniques effectués sur l'homme en 1956 n'avaient montré ni toxicité particulière, ni effets secondaires. Le thalidomide fut d'abord autorisé pour toute une série de problèmes : irritabilité, trac, éjaculation précoce, etc. et même grippe et tuberculose. Considéré comme décidément sans



danger, il sera recommandé, sous divers noms déposés, tout particulièrement aux femmes enceintes dans de nombreux pays pour lutter contre les nausées matinales.

En 1960, puis 1961, des neurologues feront état de neuropathies périphériques en relation possible avec la prise de Contergan®, dont le chiffre d'affaires est divisé par 50 lorsque l'hebdomadaire *Der Spiegel* publie, en août 1961, un article sur le sujet. Mais le pire était à venir. Courant 1961, les cas observés de malformations congénitales commencent à se multiplier. En octobre 1961, Widukind Lenz fait un premier exposé lors d'un congrès de pédiatrie à Düsseldorf, suivi d'un communiqué des autorités de la région décidant de supprimer l'autorisation de vente du Contergan® à cause de risques tératogènes.

Le processus s'accélère, et la parution d'un article de *Welt am Sonntag* entraîne l'annonce, dès le lendemain, par la société Grünenthal qui le commercialise du retrait du Contergan® du marché... En décembre 1961, *The Lancet* publie une lettre intitulée « Thalidomide and congenital abnormalities » que lui a adressée William McBride, un obstétricien australien.

Malgré cette remarquable réactivité (on est loin de ce qui a été observé pour d'autres médicaments), le thalidomide mis sur le marché le 1^{er} octobre 1957 dans une cinquantaine de pays, sous une quarantaine de noms différents, entraîna des ravages considérables. Un seul comprimé pris au début de la grossesse suffisait à causer des dommages irréversibles aux embryons. Environ 15 000 fœtus ont été affectés par le thalidomide, parmi lesquels 12 000 dans 46 pays sont nés avec des défauts congénitaux (3 000 victimes pour l'Allemagne, très peu en France où le médicament n'était pas encore commercialisé, grâce soit rendue à la lenteur administrative).

On sait maintenant que le thalidomide, gravement tératogène dans sa forme D, mais dont la forme L soulage les nausées, se racémise *in vivo*. La tératogénicité semble induite par la capacité du médicament à inhiber l'angiogenèse, en interférant avec le développement des vaisseaux sanguins du fœtus, surtout en cas de prise au cours des 25 à 50 premiers jours de la grossesse, la molécule ayant un effet d'intercalation dans les molécules d'ADN. Au niveau moléculaire, le thalidomide se fixe sur une protéine, le cœbrone (CRBN) qui forme un complexe avec d'autres protéines (DDB1 et Cul4A), intervenant dans la croissance des membres, comme vient de le montrer une équipe japonaise : des animaux privés de la protéine cœbrone ne sont pas sensibles au thalidomide. Les effets tératogènes du thalidomide furent testés sur des rates gravides. Or les rongeurs ne sont pas sensibles à ce médicament, probablement parce que les processus métaboliques sont sensiblement différents entre les rongeurs et les autres mammifères.

Exemplaire le cas de la thalidomide ? Certainement. Les modèles animaux n'ont pas permis de déceler le risque et la réactivité des acteurs (corps médical, relais journalistiques, retrait par l'industriel...) a été effectivement exemplaire. Et pourtant, la violence de l'effet tératogène, toujours objet d'études, a causé des dégâts irréparables et détruit des milliers de vies.

Qu'il s'agisse d'effets positifs ou négatifs, les résultats des modèles animaux, et *a fortiori* leurs substituts *in vitro*, sont à traiter avec prudence : la physiologie et le métabolisme d'une rate gravide ne seront jamais identiques à ceux d'une femme enceinte.

D'autres cas dramatiques de médicaments ayant entraîné des malformations sur une ou même deux générations, comme le Distilbène utilisé par des millions de femmes présentant des risques réels ou potentiels d'accouchement prématuré, sont bien connus et décrits.

Doit-on en conclure que les médicaments sont plus dangereux que la maladie ? Ou plutôt que l'usage des médicaments doit être absolument réservé au traitement de pathologies ? Les risques inhérents à l'utilisation de composés, actifs par définition, sont réels, avec la possibilité d'effets secondaires dont la gravité doit être comparée et pesée au bénéfice apporté.

Enfin, il faut toujours garder en mémoire que deux phénomènes peuvent apparaître simultanément sans qu'existe une relation de cause à effet, comme l'illustre la fable de la puce. Un chercheur attrape une puce, lui arrache une patte puis lui dit « saute », et la puce saute. Le chercheur arrache une deuxième, puis une troisième patte, et à l'injonction « saute », la puce saute, mais de plus en plus difficilement. Lorsque le chercheur lui a arraché quatre puis cinq pattes, la puce se refuse à sauter. Doit-il en conclure que quand on lui arrache les pattes, la puce devient sourde ?

*Point Histoire, Éditions du Seuil, 1999.

Cet article est basé sur la rubrique « Produit du jour » proposée tout au long de l'année 2011 sur le site de la Société Chimique de France et coordonnée par Jean-Claude Bernier, Rose Agnès Jacquesy, Igor Tkatchenko et Marie-Claude Vitorge (www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/thalidomide_isomere-et-mediator).

**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 de l'aviation, des navires, des applications automobiles et de l'éclairage de secours.
- Le premier fabricant mondial de piles au lithium primaire pour l'industrie de l'aéronautique 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

SAFT

Jeux de foie gras

La chimie évite un petit mal, et, mieux, fait de ce petit mal un grand bien

Hervé This

La digression est souvent considérée comme une faute, qui égare les interlocuteurs, mais n'est-ce pas aussi l'art des conteurs que de savoir la mettre en œuvre ? Shérazade n'a-t-elle pas, par la digression érigée en méthode, sauvé sa vie ? Certes, les revues scientifiques, dont la place est comptée, ne semblent pas pouvoir se laisser aller à de tels jeux littéraires... mais ne doit-on pas craindre que *L'Actualité Chimique* ne perde ses lecteurs si elle devenait trop « sèche » ? Ne devons-nous pas la rendre aimable, par des sourires ? C'est ce qu'a accepté le Comité éditorial, dans sa grande sagesse. Et, mieux encore, ceux qui aiment vraiment la chimie n'ont-ils pas le devoir d'en montrer toutes les beautés à ceux qui ne les voient pas aussi bien qu'eux ? Il me semble que c'est un devoir absolu. C'est ce qui me décide, aujourd'hui, à braver l'académisme, à faire confiance dans la Rédaction de notre journal, en proposant un article tout de digressions. Il s'agira de systèmes colloïdaux nouveaux, à base de foie gras, mais nous ferons des détours.

Première digression : à propos de « gras ». Oui, nous considérons ici le foie gras, lequel est composé de beaucoup de « matière grasse », laquelle semble être un fléau moderne. Matière grasse ? Il est amusant de consulter cette référence des sciences et des technologies des aliments qu'est le *Food Chemistry*, car on y lit que tombent dans cette catégorie les composés des aliments qui ne sont pas hydrosolubles. Certes, la définition est un art difficile, mais la cellulose, qui est insoluble dans l'eau, n'est pas une matière grasse ! Alors ? Alors, à la définition par « compréhension » s'oppose la définition par « extension », où l'on fait la liste des catégories de composés susceptibles de figurer parmi les matières grasses ; par exemple, les triglycérides, les phospholipides, les cires, le cholestérol et ses cousins...

Deuxième digression, à propos des acides gras : je propose de cesser de dire, d'enseigner parfois, que les triglycérides sont faits de glycérol et d'acides gras. Il y a là la même question qu'à propos des protéines, dont je propose de ne pas dire qu'elles sont des enchaînements d'acides aminés. Pourquoi ? Considérons d'abord le cas des protéines, qui sont effectivement constituées, lors de leur biosynthèse, par enchaînement d'acides aminés. Une fois constituées, les atomes constitutifs des acides aminés initiaux ont été réorganisés, certains ont été éliminés, lors de la formation des liaisons peptidiques, et si notre esprit a la tentation de retrouver des parties d'acides aminés dans la chaîne polypeptidique, ces acides aminés n'y sont plus, *stricto sensu*. De même, il serait bien étrange de voir du dioxygène et du dihydrogène dans des molécules d'eau, non ?

Ne devons-nous donc pas militer pour bien expliquer que les protéines, si elles sont constituées par l'enchaînement

d'acides aminés, ne sont pas des enchaînements d'acides aminés, mais plutôt des enchaînements de résidus d'acides aminés ? D'ailleurs, une « cuisson » des protéines peut, parfois, engendrer des acides aminés, mais, parfois aussi, conduire à une fragmentation toute différente.

La même discussion vaut pour les triglycérides, et je reste ému par la discussion avec un collègue (physicien, certes) qui, endoctriné par les réclames, croyait que l'huile contenait des acides gras ! Oui, la réaction du glycérol avec des acides gras peut conduire à la formation de triglycérides, mais il n'y a que peu d'acides gras libres dans de l'huile. Oméga 3 ou oméga 6 ! Pour les triglycérides, donc, il y a un résidu de glycérol, si nous voulons le reconnaître, et des résidus d'acides gras, mais ni glycérol ni acide gras. D'ailleurs, la fragmentation ultérieure d'un triglycéride ne conduit pas toujours à récupérer du glycérol et des acides gras.

Troisième digression, à propos de pinaillage : ces considérations « linguistiques » sont-elles déplacées ? Inutiles ? Dans le dernier numéro de *L'Actualité Chimique*, je discutais, dans le courrier des lecteurs, de la question de la signification de la chimie, et je demandais s'il s'agissait d'une science ou d'une technologie. Des collègues me reprochent régulièrement de perdre mon temps à ces discussions... mais comment ne pas être ému que des étudiants très engagés dans les études supérieures (Master 2 !) ne sachent ni ce qu'est la science, ni ce qu'est la technologie ? Le grand Antoine-Laurent de Lavoisier a rénové la chimie par les mots, notamment, et nous ne pourrions faire grandir notre discipline que par les mots, car les mots sont les pensées, disait Lavoisier. Autrement dit, je maintiens très énergiquement ici que, malgré la nécessaire rencontre des scientifiques et des ingénieurs passionnés par les réarrangements d'atomes que sont les « réactions », nous n'avons pas intérêt à confondre l'activité scientifique et l'activité technologique. À quelle activité donnerons-nous le nom « chimie » ?

Notre quatrième digression sera un retour au foie gras : d'accord pour nous éloigner, mais toujours à condition d'y revenir, sans quoi nous serions accusés d'avoir trompé le lecteur, avec un titre alléchant. Cette fois, il sera question de santé, car il reste vrai que les composés que nous absorbons, quand nous mangeons, peuvent avoir un effet sur l'organisme.

Contrairement à ce que l'on croit, manger s'apprend : à défaut de savoir ce qui est « bon pour la santé », il faut savoir éviter le plus mauvais. La ciguë, les conserves contaminées par *Clostridium botulinum*, les confitures ayant séjourné dans des bassines en cuivre, les récipients en plomb, le dioxyde de soufre à haute dose... D'ailleurs, le mot « dose » ayant été prononcé, il faut rappeler que Paracelse disait

assez justement (mais, digression oblige, je propose sans tarder de chercher en quoi il se trompait) que « *tout est poison, rien n'est poison, et c'est la dose qui fait que quelque chose n'est pas poison.* »

Oui, l'eau peut tuer, par un choc osmotique, surtout si elle est pure parce que produite par fonte de la neige. Oui, nous ne devons pas abuser du basilic ou de l'estragon, puisqu'ils contiennent de l'estragole ni de la noix de muscade, puisqu'elle contient de la myristicine, mais, inversement, pourquoi s'en priver, quand ils sont à petites doses, puisqu'ils donnent un « goût » que nous apprécions ? Si nous nous privions de tout ce qui est « mauvais », nous ne mangerions plus rien... et mourrions aussi sûrement qu'en consommant trop de ces composés. Bref, les Grecs avaient raison de penser que l'excès est une des plus grandes fautes, de prôner de la mesure en toute chose.

Ce qui nous conduit à une cinquième digression, à propos d'hygiénisme. Certes, il y a un travail utile à la collectivité, d'éducation, d'enseignement autour du fait alimentaire, mais ne devons-nous pas craindre que des règles, pourtant fondées sur la bonne volonté de protéger les plus « faibles », ne conduisent à une prohibition tout aussi délétère que les abus ? Et puis, devons-nous faire de l'éducation ou de l'enseignement ? Éducation vient de *educere*, conduire en dehors du chemin. De quel droit pouvons-nous faire sortir nos amis de leur chemin ? Après tout, pour les Romains, les Barbares étaient ceux qui mangeaient différemment, et l'histoire de l'humanité est pleine de ces conquérants qui ont toujours commencé par imposer aux conquis leur propre façon de manger. Ne devons-nous pas nous méfier de ceux qui veulent changer notre régime alimentaire « pour notre bien » ? Il faudra, pour accepter des changements, que la science nutritionnelle ait progressé, qu'elle soit en mesure de nous dire si, oui ou non, l'estragon peut être consommé, alors que l'estragole a été reconnu comme cancérigène et tératogène, même à petites doses. N'oublions pas que le pain fut proscrit, il y a quelques décennies, puis le vin, les charcuteries... Aurait-on suivi les prescriptions diététiques que l'on aurait tourné en bourrique.

Allons, soyons plus positifs, car l'hygiénisme est une maladie qui n'a pas, heureusement, gagné toute la France : malgré les avancées des défenseurs d'un certain « droit des animaux », le foie gras reste un délice dont la production et la consommation sont autorisées ; malgré le spectre de l'alcoolisme, régulièrement brandi par des buveurs d'eau, le vin (d'Alsace, de Sauternes, du Jura...) avec lequel on accompagne la consommation du foie gras reste licite.

Licite, mais coûteuse, ce qui justifie notre sixième digression, à propos d'« économie domestique », une notion au nom désuet, mais qui s'impose à une époque financièrement morose (la « crise »). L'économie domestique, cela consiste d'abord à observer que les systèmes de cuisson les plus classiques (pour ne pas dire « anciens ») gaspillent jusqu'à 80 % de l'énergie consommée. Du gaz, de l'électricité pour une bonne grosse plaque en fonte chauffée par une résistance... Allons, surtout quand nous ne sommes pas riches, passons sans attendre à l'induction ou aux micro-ondes, dont les rendements sont bien supérieurs, à des fours à la norme européenne « verte », bien thermostatés, sans oublier que les grands écarts de température (entre les 20 °C ambiants et les 200 °C que l'on pratique couramment lors de rôtissages) sont



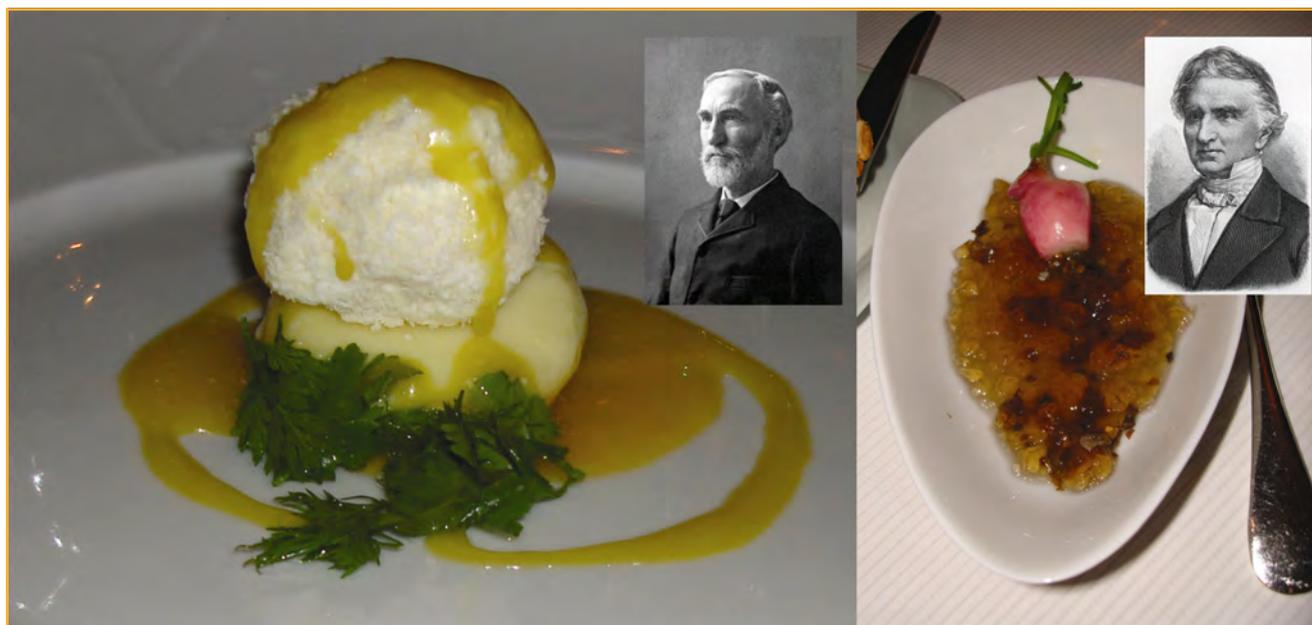
© pass - Fotolia.com

plus « coûteux », en termes d'énergie libre, que les petits écarts qui sont mis en œuvre dans la « cuisson à basse température », que nous avons considérée dans cette rubrique, à propos de la cuisson des œufs [1].

L'économie domestique, désuète ? Jamais elle ne s'est imposée autant qu'aujourd'hui, non seulement à propos d'énergie, mais aussi à propos d'eau ou d'aliments. La perspective de trois crises (neuf milliards d'êtres humains à nourrir, une crise de l'eau, un épuisement des réserves de combustibles fossiles) doit, sans attendre, nous conduire à réfléchir à nos pratiques culinaires, afin d'enseigner des techniques plus éclairées que le gaspillage de l'après-guerre. L'école a un rôle essentiel à jouer, car n'est-ce pas elle qui donne aux jeunes citoyens des capacités de mieux vivre en société ?

C'est la connaissance qui permet de faire bon usage des ingrédients que nos budgets nous autorisent à utiliser. N'avons-nous les moyens que pour des lentilles et une viande peu coûteuse parce que naturellement dure ? Nous avons vu dans le dernier numéro qu'un peu de bicarbonate, plus une connaissance des pectines présentes dans les tissus végétaux, évitent de consommer de petits cailloux [2], et nous verrons une autre fois comment la connaissance de l'hydrolyse du tissu collagénique fait des viandes merveilleusement tendres et parfaitement sapides (d'ailleurs, je propose de considérer que les collagènes sont l'homologue animal des pectines, puisque dans le premier cas, les pectines font le ciment intercellulaire, dans la paroi végétale, et dans le second cas, les collagènes solidarisent les fibres musculaires).

Bref, c'est surtout quand les budgets sont serrés qu'il importe de ne pas jeter les fanes des radis, mais de savoir en faire un potage, qu'il importe de ne pas jeter le pain rassis, mais d'apprendre à le valoriser pour une terrine de poisson, qu'il importe de ne pas jeter les carapaces des crevettes, mais de savoir les faire revenir dans de l'huile pour pyrolyser les merveilleux chitosanes que renferment ces carapaces, afin, par une extraction à l'eau ultérieure, de préparer une délicieuse bisque. On dit que l'ouverture d'une école ferme une prison, mais ne devrions-nous pas, aussi, clamer que la réintroduction de la cuisine à l'école permet de bien combattre la pandémie d'obésité qui frappe le monde du XXI^e siècle ? Pour manger, il faut savoir manger, et pour savoir manger, il faut savoir cuisiner. De même que l'école forme des citoyens qui savent lire, écrire, compter, elle ne peut livrer des enfants à une industrie alimentaire qui n'a pas vocation à l'éduquer nutritionnellement, mais à vendre – légitimement ; je ne fais pas le procès de l'industrie – des produits. D'ailleurs, ne voit-on



Quand Gibbs et Liebig inspirent la cuisine...

pas aujourd'hui, dans la mode des émissions de télévision consacrées à la cuisine, dans le développement explosif des cours de cuisine, l'effet de la suppression des activités culinaires à l'école ? L'éducation nationale en a pris conscience, puisque les *Ateliers Expérimentaux du Goût* sont à l'école primaire (pas encore suffisamment), et les *Ateliers Science & Cuisine* aux programmes des collèges et des lycées (pas encore suffisamment non plus...).

Tout va donc bien dans le meilleur des mondes possible, dira l'optimiste, qui voudra fêter cela avec du foie gras. Il l'achète cru, mais, se souvenant que l'on cuit notamment pour tuer les micro-organismes pathogènes qui nous environnent, sachant que la cuisson – disons le traitement thermique, de façon plus académique – change la consistance et donne au foie gras une tenue en bouche plus ferme que celle du foie cru, il décide de cuire le foie gras avant de le manger.

S'il est chimiste, il est tenté de considérer le foie gras cru comme un réactif, et le foie gras cuit comme un produit. Entre les deux, il y a la réaction, qui justifie la chimie, cette science qui explore les mécanismes des réarrangements d'atomes... mais je n'insiste pas, sans quoi nous reviendrions à la troisième digression.

Il cuit donc, enfin... et voit sortir du foie une graisse qui, en refroidissant, forme une masse jaune inélégante. Piètre résultat ! Aurait-on pu l'éviter ? Peut-on en tirer parti ? Cette fois, il s'agit de technologie, c'est-à-dire d'amélioration de la technique à l'aide de connaissances. On n'est plus dans la digression, mais au cœur du sujet annoncé dans le titre...

Sauf que nous n'aurons de réponse à notre question que si nous faisons un nouveau détour, une septième digression, en analysant la « bérézina » culinaire précédente. Ne devons-nous pas penser, d'abord, qu'un foie gras est un tissu vivant, qui contient beaucoup de matière grasse ? Cette matière grasse est partiellement à l'état liquide, partiellement à l'état solide, parce qu'elle est composée de triglycérides de divers types, avec des résidus d'acides gras particuliers, qui déterminent la température de fusion de chaque type. Autrement dit, dans un mélange de

triglycérides, il y a un quasi continuum de températures de fusion, entre la température où tous les triglycérides sont à l'état solide et celle où ils sont à l'état liquide.

Quand on chauffe, la proportion de triglycérides à l'état liquide augmente... et la matière grasse se dilate. Ne peut-on considérer que le suintement de graisse du foie gras, à la cuisson, soit notamment dû à cette dilatation ? Ce n'est certainement pas le seul phénomène, car des collègues de l'INRA ont bien montré que les foies transformés « à chaud », c'est-à-dire juste après l'abattage des oies, perdent moins de graisse à la cuisson que ceux transformés « à froid », c'est-à-dire après avoir attendu : les cellules des foies se dégradent rapidement. Certes, également, les pratiques de gavage ont une influence sur la libération de graisses, mais le cuisinier, ignorant de la « qualité » de l'ingrédient qu'il a acquis, ne doit-il pas trouver le moyen de faire le meilleur usage des ingrédients dont il dispose ? La première décision semble être de limiter la température, afin de réduire la dilatation thermique des graisses, et ainsi d'éviter le suintement.

Ce qui nous conduit maintenant au sujet proprement dit de l'article. Imaginons que, malgré une cuisson à faible température, des graisses sortent du morceau de foie. Bien sûr, on peut les récupérer pour les utiliser ultérieurement, mais ne pouvons-nous pas faire mieux ? L'idée, le cœur de la proposition qui fonde cet article, c'est la production de deux sortes de foies gras artificiels : des « liebig » et des « gibbs » de foie gras.

Artificiels ? Une certain penchant un peu naïf pour la « nature » fait penser que la nature est bonne (la ciguë !) et que l'artificiel est mauvais, mais ne devons-nous pas répéter que l'artificiel est, comme l'art, ce qui nous fait humain ? Je propose de ne pas nous engager dans une huitième digression, à ce propos, et de mettre en œuvre l'idée annoncée : faire d'un petit mal un grand bien. Oui, les foies gras perdent de la matière grasse, et cela est considéré comme un mal... mais si nous pensions à mieux transformer les foies, au lieu de subir leur naturalité, ne pourrions-nous pas faire de ce mal un grand bien ?

Le foie gras contient de la matière grasse, notamment, et cette matière dissout des composés odorants remarquables. En revanche, la graisse du foie gras, pure, n'a pas la « mâche » d'un foie gras bien transformé, où les protéines du tissu animal ont coagulé, donnant une fermeté qui maintient la matière grasse. Autrement dit, d'un point de vue « colloïdal », le foie gras cuit est une dispersion de matière grasse à l'état liquide ou solide dans un réseau solide, un gel.

Une dispersion de matière grasse liquide ou solide dans un gel ? Cela n'est pas bien difficile à produire ! Par exemple, on obtient des systèmes que j'ai nommés des « liebig » (évidemment en l'honneur du chimiste allemand Justus Liebig) en fouettant de l'huile dans une solution aqueuse, tiédie, de gélatine : lors de l'émulsification, l'huile est divisée en gouttelettes qui sont tapissées par les molécules de protéine ; puis lors du refroidissement, les protéines s'associent, piégeant les gouttelettes d'huile dans un gel physique.

Autre exemple, les « gibbs », qui sont le pendant « chimique » des liebig, et que l'on obtient en fouettant de l'huile dans du blanc d'œuf, solution aqueuse contenant 10 % de protéines susceptibles de coaguler, contrairement à la gélatine. L'émulsification forme une émulsion, les gouttelettes d'huile étant tapissées par les protéines du blanc. Puis un traitement de l'émulsion au four à micro-ondes, pendant quelques secondes (jusqu'à ce que le chauffage fasse gonfler le système, preuve que l'eau est évaporée et que la température de 100 °C est atteinte, garantie de coagulation des protéines), conduit à une émulsion piégée de façon permanente dans un gel chimique. Pourquoi gibbs ? Évidemment par rapport au physico-chimiste américain Josiah Willard Gibbs, et à sa contribution à la thermodynamique...

Ce qui nous conduit à cette nouvelle digression, à propos de l'enseignement des sciences. Il est notoire que les étudiants ont des difficultés avec la thermodynamique, et notamment avec le concept d'entropie. Pourquoi ? Je me demande si l'introduction tardive de la notion, pourtant familière puisqu'elle quantifie le désordre, n'est pas à l'origine de la difficulté.

Dans l'enseignement élémentaire des sciences, en effet, on parle d'énergie, travail mécanique, énergie cinétique, énergie potentielle, puis chaleur, plus tardivement. Les élèves sont habitués à penser en termes de ces formes d'énergie, et l'enseignement du deuxième principe de la thermodynamique n'arrive que tardivement, de sorte que les étudiants restent souvent habitués à ne considérer que le premier terme de l'énergie ou de l'enthalpie libre, ce qui n'explique pas bien des phénomènes !

Pourquoi le sel mis sur les routes gelées fait-il fondre la glace ? Si l'on se limite à considérer l'énergie libre, le mécanisme est mystérieux. Pourquoi l'huile ne se dissout-elle pas dans l'eau ? Là encore, l'incompréhension est légitime sans le facteur entropique, car enfin, l'introduction d'un triglycéride dans l'eau ne s'accompagne-t-elle pas de l'établissement de liaisons faibles, de van der Waals ? Autrement dit, du point de vue de la seule énergie interne, l'huile devrait se dissoudre dans l'eau. En réalité, c'est parce que l'huile placée dans l'eau organise les molécules d'eau, autour de chaque triglycéride, que l'entropie diminue (ordre augmenté), de sorte que le facteur - TS s'oppose à l'énergie interne. Les calculs montrent que le facteur entropique est

bien supérieur à l'énergie interne, pour le cas habituel de triglycéride et d'eau dans les conditions ambiantes : à certaines températures, au moins, l'huile ne se dissout pas dans l'eau, parce que la configuration dissoute est énergétiquement défavorisée. Énergétiquement, au sens de l'énergie libre ! Gibbs méritait bien un mets à son nom.

Pour en terminer avec toute cette histoire en détours, il faut en arriver à des recettes, et, mieux, des recettes au foie gras. Des recettes ? Puisque le foie gras que nous avons acquis n'est pas, de façon certaine, capable de conserver sa graisse à la cuisson, même en nous y prenant bien (température de cuisson réduite, pour éviter la dilatation des graisses et leur suintement), alors faisons-nous un foie gras sur mesure en broyant le foie gras, ce qui libérera entièrement la graisse. Faisons-la fondre doucement, et ajoutons-la à du Porto réduit où l'on aura dissous une feuille de gélatine. Nous obtiendrons une émulsion de foie gras, puis, au refroidissement, un liebig de foie gras. Toute la graisse aura été utilisée, rien n'aura été perdu, et, mieux, nous aurons « assaisonné » la matière première, avec le Porto, surtout si celui-ci a été poivré, salé, etc.

Voulons-nous une consistance plus ferme ? Pas bien difficile : comme précédemment, broyons le foie gras, faisons-le fondre doucement en chauffant, puis, quand il est entièrement à l'état liquide, en prenant garde que sa température reste inférieure au 61 °C qui marque le début de la coagulation du blanc d'œuf, ajoutons le foie fondu à du blanc d'œuf, en fouettant. Nous obtenons à nouveau une émulsion de foie gras, mais cette fois, si nous passons la préparation au four à micro-ondes, nous obtenons un gel chimique qui piège l'émulsion : un gibbs de foie gras.

Évidemment, on a compris que la science des aliments conduit à l'innovation, puisqu'elle donne bien d'autres solutions techniques au même problème initial. Par exemple, si nous broyons la chair de l'oie dont nous avons tiré le foie, nous libérons les protéines et l'eau, avec lesquelles on peut faire une émulsion, par dispersion de la matière grasse fondue. En choisissant bien les protéines coagulantes, ainsi que leur proportion, on fait ainsi des gibbs plus ou moins fermes. Il y en aura pour tous les goûts, raison pour laquelle je crois pouvoir dire que l'artificiel est préférable au naturel...

... mais ce serait là une digression supplémentaire, qui serait vraiment excessive. Nous sommes dans un journal sérieux, enfin !

[1] This H., L'œuf dur : un festin de réactions chimiques, *L'Act. Chim.*, **2008**, p. 5.

[2] This H., Jeux de bicarbonate... et enseignement, *L'Act. Chim.*, **2012**, p. 78.



Hervé This

est professeur consultant à AgroParisTech, chimiste à l'INRA* et directeur scientifique de la Fondation « Science & Culture Alimentaire » (Académie des sciences).

* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 1145, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, F-75005 Paris.
Courriel : herve.this@paris.inra.fr

Les phosphures de métaux

Une renaissance à l'échelle nanométrique

Sophie Carenco, Cédric Boissière, Nicolas Mézailles et Clément Sanchez

Résumé

La famille des phosphures de métaux (alliages M_xP_y), pourtant à la portée du chimiste depuis la Révolution française, demeure mal connue et peu utilisée. Cet article revient sur les causes historiques de cette désaffection et illustre comment le domaine des semi-conducteurs en a pourtant tiré parti à la fin du XX^e siècle. Aujourd'hui, les nanosciences offrent aux phosphures de métaux le théâtre idéal pour démontrer leur intérêt fondamental et applicatif. Non seulement les effets quantiques, liés à l'échelle nanométrique, permettent de développer des luminophores accordables en fréquence à partir de semi-conducteurs comme InP et GaP, mais aussi de nouvelles applications dans le domaine de la catalyse mettent en exergue des propriétés inattendues, par exemple en matière de résistance au soufre ou de sélectivité. Une voie synthétique originale pour les nanoparticules de phosphures de métaux est ensuite exposée. Elle repose sur la réaction d'un précurseur de phosphore très réactif, le phosphore blanc, sur des nanoparticules métalliques. De façon avantageuse, on obtient ainsi des phosphures de métaux nanométriques (Ni_2P , InP, Pb_2P , Zn_3P_2) dans des conditions plus douces que par les méthodes traditionnelles, avec un bon contrôle de la composition, de la taille et de la forme des nanoparticules. Enfin, l'attrait des nanoparticules de Ni_2P pour la catalyse homogène est souligné : contrairement aux nanoparticules de nickel, ces catalyseurs permettent l'hydrogénation sélective des alcynes en alcènes dans un contexte de chimie fine.

Mots-clés

Nanoparticules, phosphures de métaux, phosphore de nickel, phosphore blanc, nanocatalyse, hydrogénation des alcynes.

Abstract

Metal phosphides: a revival at the nanoscale

The metal phosphide family (M_xP_y alloys) has been available for centuries. Yet it remained largely ignored, though it was exploited in the second half of the XXth century in the field of semi-conductors. Nowadays, the "nano" hype offers an ideal background to metal phosphides to demonstrate their fundamental and applicative potential. On the one hand, quantum effect at the nanoscale in InP and GaP semi-conductors allowed the development of tunable inorganic dyes (quantum dots). On the other hand, metal phosphides have found relevant applications in industrial catalysis because of their exceptional sulfur resistance and unexpected selectivities in certain reactions. Herein, an original synthetic route to metal phosphide nanoparticles is proposed. It relies on the reaction of a highly reactive phosphorus species, white phosphorus, on metal nanoparticles. Interestingly, this reaction yields metal phosphide nanoparticles (Ni_2P , InP, Pb_2P , Zn_3P_2) in soft conditions, compared with traditional routes, and allows an excellent control on composition, size and shape of the resulting objects. Lastly, Ni_2P nanoparticles are highlighted as an advantageous catalyst in alkyne hydrogenation: while the nickel nanoparticles yield the alkanes, the Ni_2P ones show a very good selectivity for the alkenes for a large scope of substrates.

Keywords

Nanoparticles, metal phosphides, nickel phosphide, white phosphorus, nanocatalysis, alkyne hydrogenation.

À la mémoire de Pascal Le Floch.

Dans la nomenclature établie par G. de Morveau, A. Lavoisier, C. Berthollet et A. de Foucroy [1], les « phosphures de métaux » désignent les corps mixtes composés de phosphore et de métal ; ils ont pour formule générale M_xP_y . De nos jours, des phosphures binaires (contenant un seul métal et du phosphore) ont été décrits pour la plupart des métaux (ex. : InP, Cu_3P , Eu_4P_3) [2]. Plusieurs stœchiométries sont souvent possibles (Ni_3P , Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 ...) et des alliages ternaires sont stables (ex. : $MnCoP_4$), ce qui génère une famille riche en composition et en propriétés.

Ces caractéristiques proviennent d'une part de la forte covalence de la liaison métal-phosphore dans ces matériaux, et d'autre part de la grande tolérance du phosphore quant à son état d'oxydation formel (P(-III) à P(+III)). Malgré ce panel de qualités, les phosphures de métaux furent largement inusités depuis leur découverte jusque dans les années 1960, où on les employait comme semi-conducteurs. Parce que l'on sait désormais les préparer sous forme de nanoparticules, ils suscitent aujourd'hui un vif intérêt dans les domaines de la catalyse, du biomédical et de l'énergie. Dans le présent article, les grandes étapes de la découverte des phosphures de métaux à l'échelle macroscopique seront décrites, ainsi que leur préparation en tant que nanomatériaux. Une voie originale de synthèse des nanoparticules de

phosphures de métaux, à partir d'une source très réactive de phosphore (le phosphore blanc), sera ensuite présentée et comparée aux autres méthodes disponibles. Le phosphure de nickel nanométrique (Ni_2P) pour l'hydrogénation sélective des alcynes (réaction d'intérêt industriel) sera enfin proposé comme substitut aux catalyseurs contenant des métaux nobles.

Genèse des phosphures de métaux

Les phosphures de métaux, d'origine synthétique, sont à plus d'un titre d'authentiques produits de la chimie moderne. En pleine période révolutionnaire, et selon les préceptes de la chimie naissante du XVIII^e siècle, Bertrand Pelletier (1761-1797), pharmacien à Paris, s'y intéressa. Il prépara une vingtaine de phosphures de métaux par la combinaison des éléments purs correspondants, notamment par ajout de copeaux de phosphore blanc sur le métal porté à son point de fusion, et détermina par pesée le rapport métal/phosphore du matériau obtenu (*figure 1*) [3-4]. Les propriétés macroscopiques de ces composés synthétiques (ex. : Ni_2P , Ag_2P), comme le point de fusion ou la dureté, ou l'aspect, différaient significativement de celles des métaux correspondants. Néanmoins, aucune application significative ne fut développée à l'époque, et ces matériaux restèrent des curiosités de laboratoire.

Années 1960-2000 : la suprématie des semi-conducteurs

Au cours du XX^e siècle, de nouvelles phases de phosphures de métaux furent décrites et le développement de la cristallographie permit de déterminer leurs structures à l'échelle atomique [2]. Les propriétés cristallines des phosphures de métaux, mais aussi leurs structures en tant que matériaux vitreux [5], ont été largement étudiées à cette période et ont contribué à une meilleure compréhension de l'état solide. De plus, de très nombreux phosphures de métaux sont semi-conducteurs [2]. Deux d'entre eux attirèrent l'attention dans les années 1960 : les phosphures d'indium (InP) et de gallium (GaP) (*figure 2*). Suite aux travaux de H. Welker qui souligna leur potentiel pour l'électronique dès 1952 [7], ils furent utilisés sous forme de films minces multicouches, intercalés avec d'autres composés III-V comme GaAs , notamment pour la réalisation de diodes [8]. Des voies de synthèse hydrothermales ou par CVD furent alors développées afin de permettre des dépôts contrôlés [9]. L'usage de sources de phosphore comme PH_3 et $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ [10] se répandit pour répondre aux besoins technologiques de l'industrie. On notera ici la très haute toxicité de PH_3 , gaz mortel à des concentrations de l'ordre de 10 ppm, ce qui limite très fortement son utilisation au laboratoire.

Dès la fin des années 1980, la fabrication de nanoparticules de semi-conducteurs comme Cd_3P_2 ou InP montra qu'on pouvait ajuster la bande interdite du matériau (autrement appelée gap) en faisant varier le diamètre des nanoparticules [11]. L'origine de cet effet est quantique. En effet, dans un semi-conducteur macroscopique, le gap est fixe, car il représente l'écart entre la bande de valence (peuplée d'électrons) et la bande de conduction (non

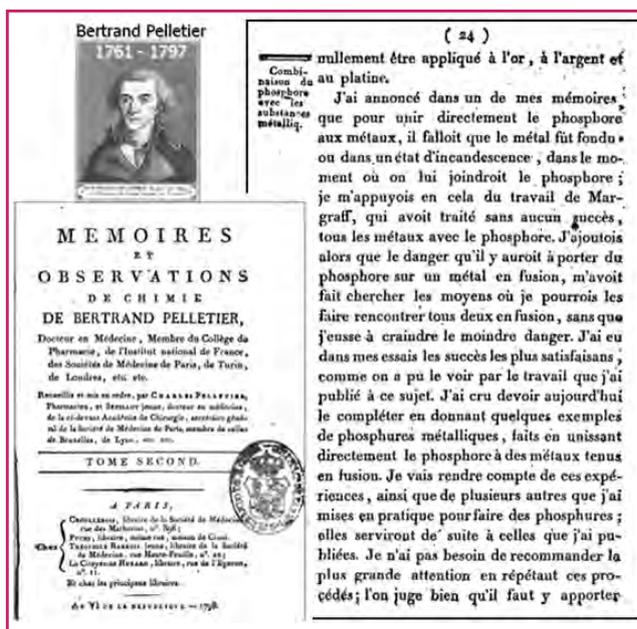


Figure 1 - Couverture et une page représentative des travaux de Bertrand Pelletier [3].

Le texte, datant de 1798, est d'une modernité déconcertante et se lit avec autant d'aisance qu'un cahier de laboratoire.

peuplée). Mais lorsque la taille des cristaux diminue, une levée de dégénérescence se produit, et les bandes se transforment en niveaux énergétiques discrets, de plus en plus espacés en allant vers les petites tailles de cristaux : cela entraîne un décalage vers les hautes longueurs d'onde (du rouge au bleu). Ainsi, contrôler le diamètre des nanoparticules revient à contrôler directement leur fréquence d'émission ! La relation forte entre structure (à l'échelle nanométrique) et propriétés (la fluorescence) est immédiate. Les phosphures de métaux sont intéressants dans ce contexte, car les nanoparticules d' InP , de GaP et de Cd_3P_2 font partie de la famille des « quantum dots » (ou boîtes quantiques), au même titre que les plus classiques CdS ou CdSe . Ces nanoparticules émettant dans le visible sont des matériaux prometteurs en tant que lumino-phore pour le marquage en biologie. D'autre part, comme leur gap peut être ajusté pour permettre une absorption optimale de l'énergie solaire, notamment dans l'infrarouge et le visible, elles apportent des solutions nouvelles pour la filière photovoltaïque.

On l'aura compris : bien contrôler la taille des nanocristaux est désormais crucial, afin d'exploiter au mieux leurs

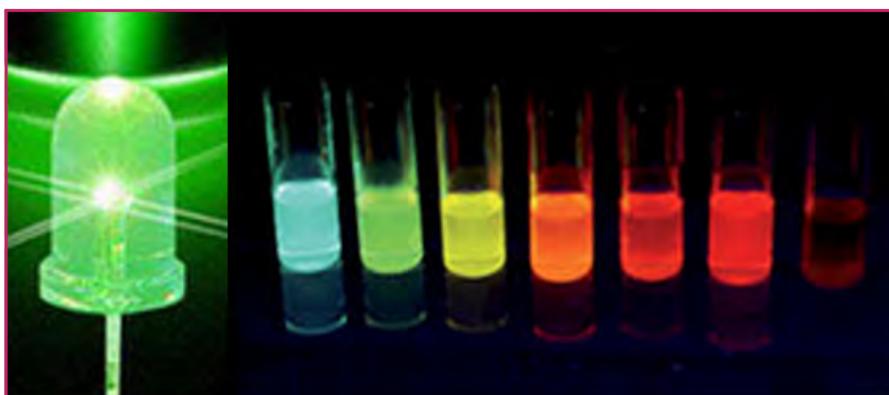


Figure 2 - Diode verte de GaP massif émettant à 555 nm (gauche) et nanoparticules luminescentes d' InP-ZnS (droite) [6], pour lesquelles la longueur d'émission dépend de la taille des nanoparticules.

propriétés. La demande technologique a ainsi suscité un renouveau d'intérêt pour les nanoparticules de phosphures de métaux depuis les années 1990. Mais celui-ci s'est restreint principalement à InP et GaP. Au contraire, les nouvelles applications des phosphures de métaux en catalyse ont permis une renaissance plus large de cette famille exotique.

Nanoparticules de phosphures de métaux en catalyse

Historiquement, la première application des phosphures en catalyse concernait l'hydrogénation du nitrobenzène, une réaction décrite en 1958 et utilisant une poudre de Ni_2P comme catalyseur [12]. Il fallut ensuite attendre les années 1990 pour que d'autres travaux précurseurs révèlent le potentiel du phosphore en tant qu'additif dans les catalyseurs métalliques. Des « poudres ultrafines » [13] (*i.e.* des nanoparticules, d'après la terminologie moderne) et amorphes de Co-P et Ni-P furent alors déposées sur de la silice, pour hydrogéner des alcènes [14]. Peu à peu, la composition des catalyseurs fut étudiée en détail, montrant le rôle électro-attracteur du phosphore sur le centre métallique (*i.e.* sa capacité à accepter une partie de la densité électronique du métal) [15], et les métaux impliqués se diversifièrent (Ni, Fe, Co, Pd, B), pour hydrogéner d'autres substrats (nitrobenzène, furfural, cyclopentadiène) [16].

La plupart des alliages utilisés comportait alors un faible taux de phosphore (quelques % en masse), car on voulait conserver leur caractère amorphe et éviter toute cristallisation : le phosphore était considéré comme un modificateur de surface, empoisonnant les sites les plus actifs et améliorant ainsi la sélectivité des réactions. La cristallisation était évitée autant que possible en limitant les températures de réaction. En effet, parce qu'elle rendait inhomogène la répartition du phosphore sur sa surface, elle conduisait à une dégradation des performances du catalyseur.

Un changement de paradigme intervint au début des années 1990, lorsque plusieurs groupes constatèrent qu'un taux de phosphore plus élevé conférait une excellente résistance des catalyseurs vis-à-vis de l'empoisonnement au soufre [15]. Cette propriété inattendue ouvrit la voie à l'emploi de nanoparticules de phosphures de métaux pour les procédés d'hydrotraitements, incontournables dans la chimie du pétrole. Ces réactions consistent à traiter les coupes pétrolières sous H_2 , en présence d'un catalyseur, pour éliminer les éléments indésirables présents dans des composés organiques : chlore (hydrodéchloruration), oxygène (hydrodéoxygénation), soufre (hydrodésulfuration), etc. Ce dernier élément, présent à l'état natif de la coupe sous diverses formes (thiol, thiophène...), est particulièrement nocif pour deux raisons : non seulement les rejets soufrés des moteurs à essence sont une source majeure de pollution, mais surtout le soufre désactive les catalyseurs métalliques. Des nanoparticules de phosphures de métaux (FeP, CoP, MoP, WP, Ni_2P) déposées sur les supports classiques de la catalyse hétérogène (silice, alumine, carbone) ont montré des activités très prometteuses, même pour la désulfuration de substrats très encombrés comme le dibenzothiophène (DBT) (*figure 3*) [17]. De plus, comme mentionné précédemment, ces catalyseurs ne sont pas désactivés par le soufre, contrairement au nickel qui forme les sulfures Ni_2S et NiS.

L'origine de cette résistance au soufre a été élucidée, et directement reliée à la structure très particulière des phosphures. Contrairement aux oxydes de métaux, ces matériaux sont de nature covalente. À titre d'exemple, la structure du

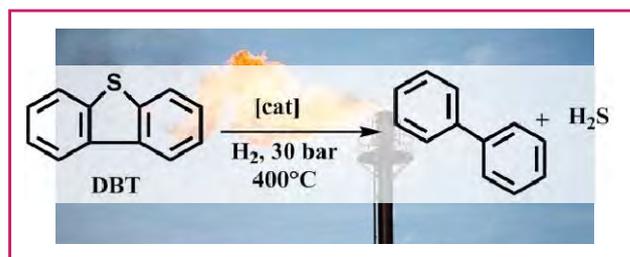


Figure 3 - Désulfuration du dibenzothiophène, l'un des substrats les plus coriaces rencontrés dans les coupes pétrolières. Les phosphures de métaux sont très actifs pour cette réaction. Par activité croissante : FeP < CoP < MoP < WP < Ni_2P [17].

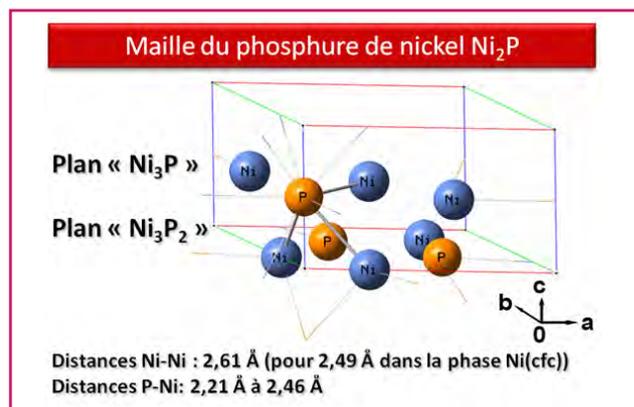


Figure 4 - Structure cristallographique du phosphore de nickel Ni_2P ($a = b = 0,5859$ nm, $c = 0,3382$ nm, structure hexagonale, groupe d'espace).

phosphore de nickel est présentée sur la *figure 4* : Ni_2P est composé d'une succession de plans Ni_3P_2 et Ni_3P , où les liaisons Ni-Ni et Ni-P sont covalentes et courtes. Seul le plan Ni_3P_2 est actif pour l'hydrodésulfuration, et il se transforme *in situ* en Ni_3PS par substitution de surface [18]. La sulfuration ne peut pas progresser à cause de la présence du phosphore, et le catalyseur reste actif.

Dans l'ensemble, la majeure partie des travaux de la dernière décennie ont porté sur les procédés d'hydrotraitement. L'utilisation de phosphures de métaux à l'échelle nanométrique a permis d'augmenter considérablement la surface spécifique des catalyseurs, donc leur activité. Alliée à la thématique des semi-conducteurs nanométriques mentionnée plus haut, elle a provoqué un renouveau d'intérêt pour ces matériaux exotiques.

Désormais, le défi pour la communauté des chimistes consiste à proposer de nouvelles voies de synthèse, transposables si possible à l'industrie dans un second temps, mais qui permettent avant tout un contrôle simultané de la morphologie des nanoparticules (taille et forme), de leur composition (rapport métal/phosphore) et de leur état de surface (tensioactifs et/ou ligands coordonnés).

Une voie originale de synthèse : l'utilisation de phosphore blanc en solution

C'est dans ce contexte qu'en 2008, nous avons proposé le phosphore blanc (P_4), une molécule très réactive, comme

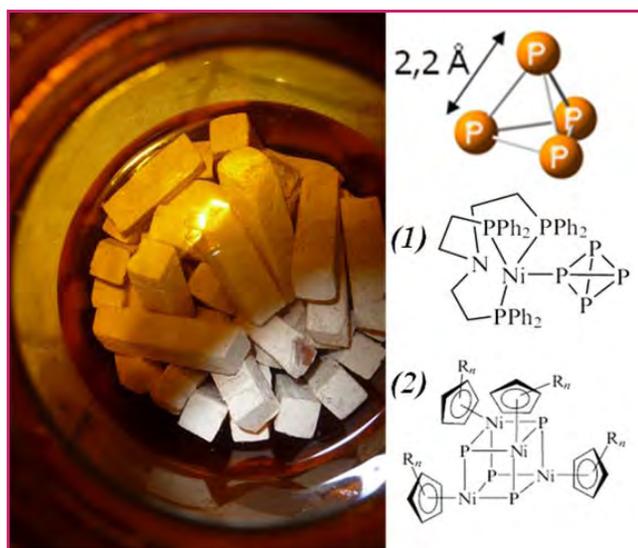


Figure 5 - Le phosphore blanc (P_4) est conservé dans un bocal d'eau, sur la paille (gauche). Le tétraèdre de P_4 présente des paires libres au phosphore permettant une coordination de type phosphine sur des complexes organométalliques (complexe 1). Par ailleurs, la liaison P-P est facile à activer et permet de former des complexes intégrant un ou plusieurs fragments P_1 à P_8 (complexe 2, incorporant quatre fragments P_1) [24].

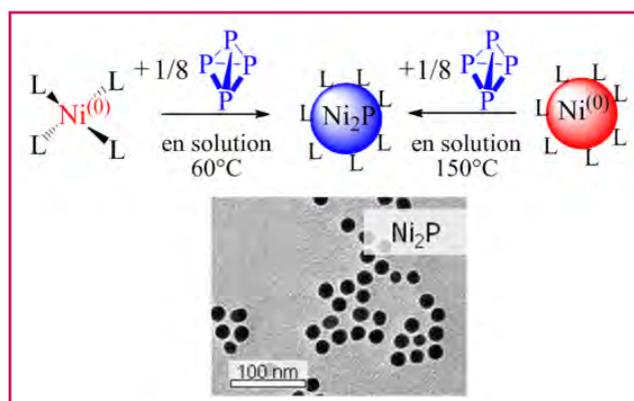


Figure 6 - La réaction d'une source de $P(0)$ sur une source de $Ni(0)$ (complexe organométallique ou nanoparticules) conduit à la formation de nanoparticules de Ni_2P [19]. Cette réaction est effectuée sous atmosphère inerte.

donner stœchiométrique d'atomes de « $P(0)$ » à basse température (à partir de 25 °C) [19]. En effet, les travaux les plus prometteurs proposaient jusqu' alors de décomposer à haute température (350 °C) une source de phosphore peu réactive, comme la tri-n-octylphosphine (TOP) [20], ou encore d'hydrolyser (le plus souvent en milieu acide) $P(SiMe_3)_3$, une phosphine relativement toxique et coûteuse [21-22]. Ces approches sont efficaces mais comportent un certain nombre d'inconvénients. Dans le premier cas, la décomposition de la source de phosphore est très incomplète, si bien que la phosphine est ajoutée en grand excès et la composition finale des nanoparticules ne peut être corrélée à la stœchiométrie des précurseurs. De plus, la TOP joue également le rôle de ligand stabilisant les nanoparticules : elle influe donc à la fois sur la morphologie et le rapport M/P. Dans le second cas, la phosphine est aussi utilisée en excès, sur de très petites quantités du fait de sa toxicité, et ses mécanismes de décomposition

sont encore mal compris : la réaction est efficace mais empirique et difficilement transposable à l'échelle industrielle.

Notre approche consiste à utiliser le phosphore blanc comme source de phosphore pour la synthèse de nanoparticules de phosphures de métaux. P_4 présente en effet deux atouts importants : c'est une matière première bon marché utilisée à l'échelle industrielle pour la préparation des composés organophosphorés, et c'est une molécule réactive que l'on peut manipuler en solution. Sa réactivité sur les métaux provient de leur capacité à ouvrir facilement la liaison P-P, peu énergétique comparée à une liaison P-C (dans la TOP par exemple), comme illustré sur la figure 5 [23].

Dans le phosphore blanc, « P » est au degré d'oxydation 0 : nous avons donc postulé qu'il devrait former les composés M_xP_y par réaction sur des sources de métaux(0), qu'il s'agisse de complexes organométalliques ou de nanoparticules métalliques.

Dans le cas du nickel, deux voies sont envisageables car il existe des complexes de $M(0)$ stables comme $Ni(COD)_2$ (COD : 1,5-cyclooctadiène). Les deux voies réactionnelles présentées sur la figure 6 donnent accès à des nanoparticules de phosphure de nickel [19]. La preuve de concept fonctionne bien : ces réactions sont effectuées de façon stœchiométrique car tout le phosphore de P_4 est incorporé au matériau final sans formation de sous-produits. De plus, on les réalise à l'échelle moléculaire et en solution, ce qui permet l'usage de conditions particulièrement douces, par rapport aux réactions avec la TOP ou $P(SiMe_3)_3$.

Par la suite, nous avons cherché à généraliser cette réaction à d'autres métaux. Plus particulièrement, nous avons étudié le cas de métaux pour lesquels aucun complexe organométallique au degré d'oxydation 0 n'est accessible : l'utilisation de petites nanoparticules métalliques (présentant un fort rapport surface/volume) est alors la seule voie possible. Dans le cas de l'indium et du zinc, la réaction conduite dans le tétrahydrofurane (THF), et à température ambiante, donne effectivement accès aux nanoparticules de phosphures de métaux correspondantes (InP et Zn_3P_2) (figure 7). Ces particules sont amorphes, d'une taille comprise entre 1 et 5 nm, et ont été caractérisées par microscopie électronique

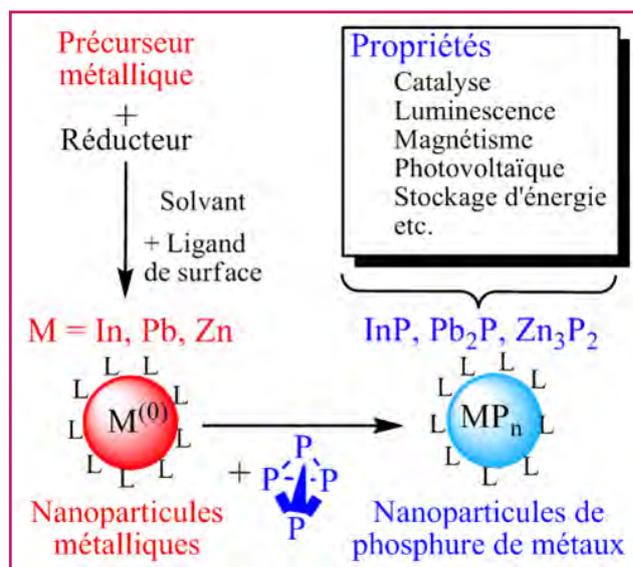


Figure 7 - La réaction de phosphore blanc sur des nanoparticules de plomb, d'indium et de zinc, conduit aux nanoparticules de phosphures de métaux, généralisant ainsi la voie ouverte dans l'exemple du nickel.

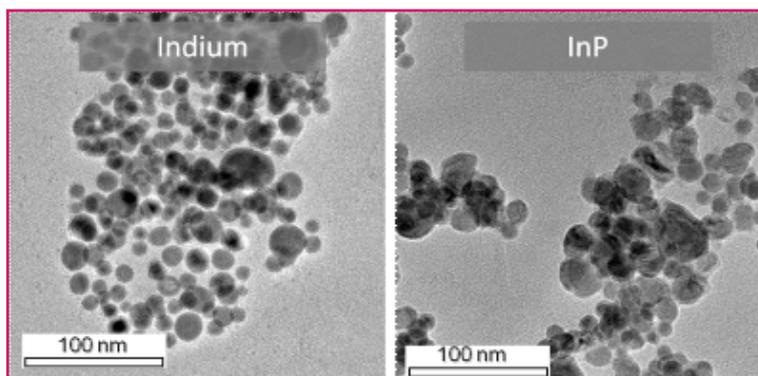


Figure 8 - Nanoparticules d'indium (gauche) et de phosphore d'indium (droite) obtenues par réaction de $\frac{1}{4} P_4$ sur les nanoparticules d'indium.

température ambiante. Un chauffage modéré de la solution (180 °C pour l'indium, 150 °C pour le plomb) permet une réaction complète.

Les nanoparticules de phosphore d'indium et de plomb ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission (figure 8) et analyse dispersive en énergie (EDS). De plus, les nanoparticules de phosphore d'indium ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre, technique qui renseigne sur la structure et les paramètres de maille. Ces particules présentent la phase attendue (InP) et sont monocristallines. Dans le cas du plomb, on obtient également la stœchiométrie attendue (Pb_2P) (figure 7) [25].

Un phénomène nouveau : la ségrégation de phase induite par l'échelle nanométrique

Afin de mieux comprendre le mécanisme associé à la réaction du phosphore sur les nanoparticules, une étude a été menée sur des nanoparticules modèles de nickel, très bien calibrées en taille (diamètre : 25 nm) [26]. On a ainsi pu montrer que les nanoparticules de phosphore de nickel obtenues par l'addition de $\frac{1}{8} P_4$ présentaient le même diamètre : une incorporation directe des atomes de phosphore a lieu à travers la surface de la nanoparticule initiale [27]. Il en résulte la formation d'une particule amorphe de rapport Ni/P = 2, qui recristallise ensuite, lorsqu'elle est chauffée à 150 °C ou plus, pour former un monocristal de Ni_2P (figure 9). Aucune dilatation de taille n'est observée car, comme mentionné plus haut, le composé Ni_2P est fortement covalent et sa densité est voisine de celle du nickel.

Puisque l'on disposait, avec P_4 , d'une source rigoureusement stœchiométrique de phosphore agissant à basse température (fait inédit), il était alors tentant de chercher à fabriquer d'autres phases connues à l'échelle macroscopique et décrites dans le diagramme de phase Ni-P, comme Ni_3P .

À notre grande surprise, la réaction des nanoparticules de nickel avec $\frac{1}{12}$ de P_4 n'a jamais conduit à cette phase Ni_3P nanométrique, même en mélange avec d'autres composés. En fait, en l'absence de chauffage, les particules amorphes ont bien une composition Ni/P = 3. Mais lorsqu'elles sont chauffées pour être recristallisées, une ségrégation de phase se produit à l'intérieur de chaque nanoparticule (!), si bien qu'un cœur de Ni_2P cristallise, laissant à l'abandon une quantité significative de nickel qui se retrouve expulsé vers les bords [27]. C'est pourquoi l'on observe une morphologie « cœur-coquille » en microscopie électronique (figure 10). Sous un chauffage prolongé (2 h), la coquille

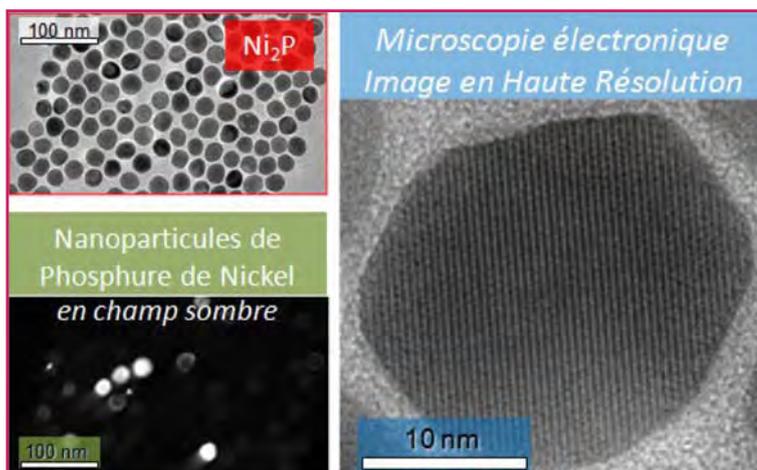


Figure 9 - Nanoparticules de Ni_2P résultant de la réaction de $\frac{1}{8}$ de P_4 sur des nanoparticules de nickel en solution.

Chaque nanoparticule est un monocristal parfaitement ordonné, comme l'illustrent les plans atomiques observés sur la photo de droite.

en transmission et analyse dispersive en énergie (EDS, qui donne accès à la composition élémentaire des particules) [25].

Nous avons ensuite cherché à vérifier si l'activation des liaisons P-P, à l'échelle moléculaire et à la surface des nanoparticules, pouvait aussi fonctionner avec des nanoparticules présentant de plus faibles rapports surface/volume. Des nanoparticules de plomb et d'indium ont été préparées (5-20 nm) et mises en présence de P_4 . La réaction, suivie par résonance magnétique nucléaire du ^{31}P en solution, montre une persistance du signal attribué à P_4 (- 521 ppm) à

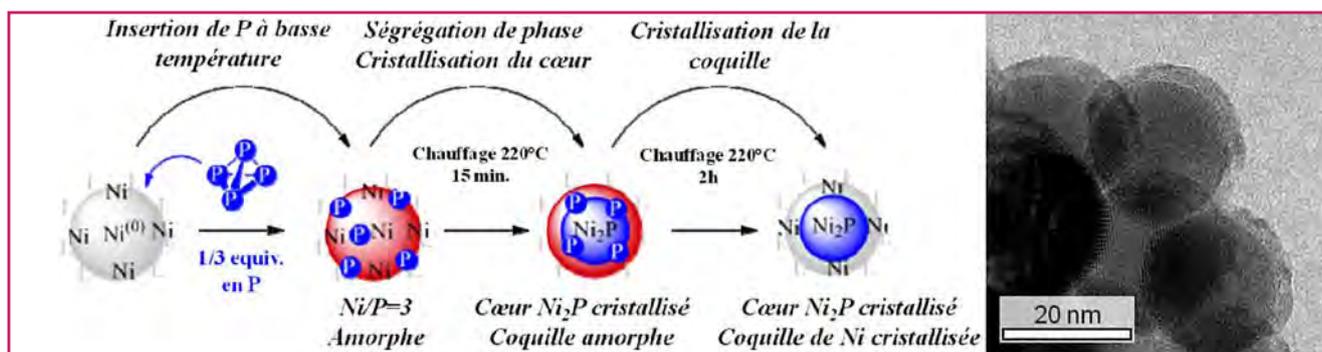


Figure 10 - Mécanisme de ségrégation de phase induite par l'échelle nanométrique, produisant des nanoparticules cœur-coquille Ni_2P -Ni [27].

contenant le nickel restant cristallise et récupère les propriétés d'aimantation que l'on attend du nickel. De façon plus générale, si le rapport Ni/P est supérieur à 2, alors on forme ces nanoparticules cœurs-coquilles. Plus la quantité de phosphore est faible, plus la coquille est épaisse par rapport au cœur, et plus l'aimantation des particules résultantes (due au nickel de la coquille) est importante.

La réaction de P_4 sur des objets nanométriques a mis en lumière une propriété particulièrement intéressante liée à cette échelle. Dans un cristal infini (un solide massif), on aurait obtenu la phase attendue Ni_3P , bien décrite dans la littérature et stable jusqu'à 800 °C à l'échelle macroscopique, alors qu'ici la taille nanométrique des particules exalte les contributions de l'énergie de surface et de la mobilité des atomes dans le réseau : la nanoparticule, contenant seulement quelques milliers d'atomes, explore plus facilement sa « surface de potentiel » et forme immédiatement la phase thermodynamique du système Ni-P : Ni_2P . On observe ainsi une ségrégation de phase entre le Ni_2P formé par cristallisation du cœur et le Ni restant : elle est directement induite par l'échelle nanométrique des particules qui réagissent.

Au-delà du traitement des coupes pétrolières, et vers la chimie fine

Quid des applications en catalyse de ces nano-objets ? Nous avons décrit précédemment que les métaux dopés par du phosphore avaient été utilisés, dans les années 1980-1990, pour plusieurs réactions d'hydrogénation. Cependant, les conditions expérimentales, relativement dures (quelques dizaines de bars et quelques centaines de degrés), ne permettaient pas l'utilisation de molécules polyfonctionnelles peu robustes. D'autre part, les nanoparticules en jeu étaient assez mal connues et amorphes, ce qui compliquait toute étude mécanistique des réactions. Les nanoparticules cristallisées (Ni_2P , FeP) ont été, quant à elles, réservées aux réactions d'hydrotraitements dans la décennie 2000-2010.

Dans un travail préliminaire, et à des fins mécanistiques, nous avons cherché à réaliser des réactions d'hydrogénation sur des échantillons de nanoparticules bien définies en taille (25 nm), en composition (Ni, Ni_2P ou cœur-coquille) et en chimie de surface (la TOP est le ligand de surface majoritaire) [28]. Nous avons ainsi montré le potentiel des phosphures de métaux dans l'hydrogénation sélective des alcynes en *cis*-alcènes dans des conditions douces (figure 11). Alors que le nickel est peu sélectif dans cette réaction et forme les alcanes, le Ni_2P permet d'arrêter la réaction à l'alcène, beaucoup plus intéressant sur le plan fonctionnel. Il faut noter que la comparaison a été faite avec des nanoparticules de même diamètre et de même état de surface, soulignant le

rôle prépondérant de la phase de phosphore sur la sélectivité du catalyseur. Ces travaux ouvrent la voie à d'autres applications des phosphures de métaux peu coûteux comme Ni_2P , en substitution de catalyseurs traditionnels à base de métaux nobles, comme le catalyseur de Lindlar.

Conclusion

Dans cet article, nous avons exposé les propriétés et potentialités d'une famille de matériaux peu connue des chimistes (malgré son origine synthétique) et proposé une « chimie douce du phosphore » comme voie d'accès moléculaire, à basse température, aux nanoparticules de phosphure de métaux, avec un excellent contrôle de la morphologie des objets formés. Cette étude a permis une discussion autour de la taille nanométrique et de ses conséquences en termes de stabilité des phases cristallines. Nous avons ainsi découvert un accès original aux nanoparticules de morphologie cœur-coquille.

Souhaitons désormais que les chimistes se réapproprient ces matériaux exotiques et exploitent de la façon la plus astucieuse leurs particularités pour répondre aux défis énergétiques de notre siècle, que ce soit dans les filières du photovoltaïque, des batteries au lithium [29], ou encore de la catalyse, pierre de touche de la « chimie verte » au sens le plus large.

Les auteurs remercient l'UPMC, le CNRS, le Collège de France, l'École Polytechnique et la DGA pour leur soutien financier. Sophie Carencio remercie également Céline Carencio pour la relecture de cet article.

Notes et références

- [1] de Morveau G., Lavoisier A., Berthollet C., de Fourcroy A., *Méthode de nomenclature chimique*, Cuchet, Paris, 1787.
- [2] von Schnering H.G., Hoenle W., *Chem. Rev.*, **1988**, 88, p. 243.
- [3] Pelletier B., Pelletier C., Sédillot J., *Mémoires et observations de chimie (vol. 2)*, Croullerois, Paris, 1798. Le texte de B. Pelletier mentionnant les travaux sur les phosphures de métaux date de 1792. L'ouvrage publié en 1798 correspond à un recueil posthume, assemblé par C. Pelletier et J. Sédillot. Cet ouvrage est librement consultable sur Internet.
- [4] À la même période, Andreas Marggraf (1709-1782), découvreur du zinc, prépara également le phosphure de zinc. Ses publications originales étaient d'ailleurs rédigées en français. Par la suite, l'ensemble fut traduit en allemand : Marggraf A., *Chymische Schriften*, Berlin, 1761.
- [5] Sadoc J.F., Dixmier J., *Mater. Sci. Eng.*, **1976**, 23, p. 187.
- [6] Xu S., Ziegler J., Nann T., *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, p. 2653.
- [7] Welker H., *Z. Naturforsch.*, **1952**, 7a, p. 744.
- [8] Harrison B.C., Tompkins E.H., *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, p. 951.
- [9] Yan P., Xie Y., Wang W., Liu F., Qian Y., *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, p. 1831.
- [10] Wells R.L., Aubuchon S.R., Kher S.S., Lube M.S., White P.S., *Chem. Mater.*, **1995**, 7, p. 793.
- [11] Buhro W.E., *Polyhedron*, **1994**, 13, p. 1131.
- [12] Sweeny N., Rohrer C., Brown O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, p. 799.
- [13] Chen Y., *Catal. Today*, **1998**, 44, p. 3.
- [14] Deng J.-F., Zhang X., *Solid State Ionics*, **1989**, 32-33, p. 1006.
- [15] Li H., Dai W.L., Wang W., Fang Z., Deng J.F., *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, 152, p. 25.
- [16] Deng J.-F., Li H., Wang W., *Catal. Today*, **1999**, 51, p. 113.
- [17] Oyama S.T., Gott T., Zhao H., Lee Y.-K., *Catal. Today*, **2009**, 143, p. 94.
- [18] Fuks D., Vingurt D., Landau M.V., Herskowitz M., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, p. 13313.
- [19] Carencio S., Resa I., Le Goff X., Le Floch P., Mézailles N., *Chem. Commun.*, **2008**, p. 2568.
- [20] a) Park J.-G., Park J., Koo B., Yoon K.Y., Hwang Y., Kang M., Hyeon T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 8433 ; b) Henkes A.E., Vasquez Y., Schaak R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 1896.
- [21] a) Xie R., Battaglia D., Peng X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 15432-3 ; b) Li L., Reiss P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 11588.

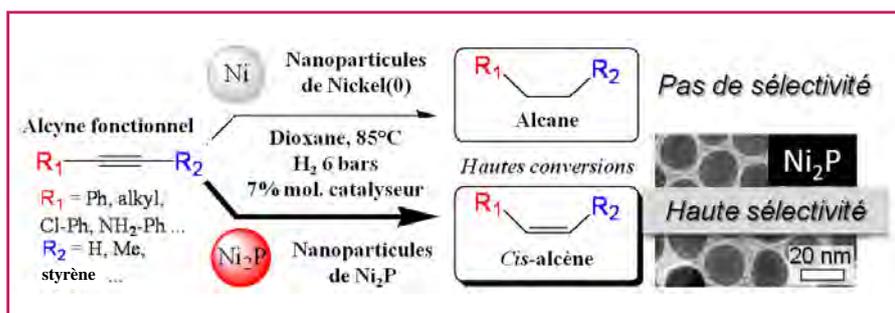


Figure 11 - Hydrogénation chemosélective des alcynes catalysée par des nanoparticules de Ni ou de Ni_2P de 25 nm de diamètre [28].

- [22] Ojo W.-S., Xu S., Delpéch F., Nayral C., Chaudret B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *51*, p. 738.
- [23] Ordre de grandeur des enthalpies de liaison : P-P = 50 kcal/mol (210 kJ/mol), P-C = 70 kcal/mol (290 kJ/mol). Ces enthalpies sont susceptibles de varier fortement lors d'une interaction de coordination avec un métal de transition.
- [24] a) Dapporto P., Midollini S., Sacconi L., *Angew. Chem.*, **1979**, *91*, p. 510 ; b) Dapporto P., Sacconi L., Stoppioni P., Zanobini F., *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, p. 3834.
- [25] Carencó S., Demange M., Shi J., Boissière C., Sanchez C., Le Floch P., Mézailles N., *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, p. 5578.
- [26] Carencó S., Boissière C., Nicole L., Sanchez C., Le Floch P., Mézailles N., *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, p. 1340.
- [27] Carencó S., Le Goff X.F., Shi J., Roiban L., Ersen O., Boissière C., Sanchez C., Mézailles N., *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, p. 2270.
- [28] Carencó S., Leyva-Pérez A., Concepción P., Boissière C., Mézailles N., Sanchez C., Corma A., *Nano Today*, **2012**, *7*, p. 21.
- [29] a) Souza D.C.S., Pralong V., Jacobson A.J., Nazar L.F., *Science*, **2002**, *296*, p. 2012 ; b) Gillot F., Boyanov S., Dupont L., Doublet M.-L., Morcrette M., Monconduit L., Tarascon J.-M., *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, p. 6327 ; c) Carencó S., Surcin C., Morcrette M., Larcher D., Mézailles N., Boissière C., Sanchez C., *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, p. 688.



S. Carencó



C. Boissière



N. Mézailles



C. Sanchez

Sophie Carencó¹ est post-doctorante, **Cédric Boissière**², chargé de recherche, **Nicolas Mézailles**³, directeur de recherche, et **Clément Sanchez** (*auteur correspondant*) professeur au Collège de France et directeur du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP)².

¹ Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA (États-Unis).
Courriel : scarenco@lbl.gov

² Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Collège de France, UPMC, CNRS UMR 7574, 11 place Marcelin Berthelot, F-75231 Paris Cedex.
Courriel : clement.sanchez@upmc.fr

³ Laboratoire Hétéroéléments et Coordination, École Polytechnique, CNRS UMR7 653, Route de Saclay, F-91128 Palaiseau Cedex.
Courriel : nicolas.mezailles@polytechnique.edu



Le Groupe Français des Glucides change de nom ! Il devient désormais le Groupe Français des Glycosciences.



Le GFG rassemble l'ensemble de la communauté des glycochimistes et des glycobiochimistes et constitue le cadre idéal d'échanges sur des projets interdisciplinaires en lien avec la santé, les matériaux, les nanotechnologies, les biotechnologies, les ressources renouvelables (vertes ou bleues).

Du 21 au 25 Mai 2012, le GFG organise, avec les soutiens de la Société Chimique de France et de la Société Française de Biochimie et de Biologie Moléculaire, ses 24^{èmes} journées scientifiques au Domaine du Valjoly. La parole sera donnée autant à des chercheurs de niveau international qu'à de jeunes débutants dans le domaine. Le lieu et l'esprit du congrès seront propices à des discussions fructueuses.



Pour rejoindre le Groupe Français des Glycosciences : <http://gfg.univ-lyon1.fr>

Pour vous inscrire aux 24^{èmes} Journées du GFG : <http://gfg2012univ-lille1.fr>

Électrodes transparentes souples

Chimie et nanos pour le futur

Céline Mayousse, Caroline Celle, Alexandre Carella et Jean-Pierre Simonato

Résumé	La fabrication d'électrodes transparentes connaît une évolution majeure en raison des limitations des techniques actuelles au regard des besoins futurs. Les électrodes transparentes sont des matériaux qui possèdent une combinaison remarquable en termes de conductivité électrique et de transparence optique (essentiellement dans le domaine du visible). Ces matériaux sont très utilisés pour des applications variées telles que les cellules photovoltaïques, les écrans tactiles, les écrans à cristaux liquides ou OLED... C'est un marché en plein essor, qui ne peut plus se contenter des techniques actuelles car de nouvelles contraintes se font jour pour les dispositifs de demain : flexibilité, très bas coût, contrainte de diffusion de la lumière... Pour répondre à ces besoins, de nouvelles techniques sont à l'étude ; les plus prometteuses font appel à la chimie et aux nanomatériaux.
Mots-clés	Électrodes, transparence, nanomatériaux, souple, flexible, polymères, nanotechnologies, électronique.
Abstract	Flexible transparent electrodes: chemistry and nanomaterials for the future The fabrication of transparent electrodes needs some significant improvement due to major limitations of current techniques with regard to future needs. The transparent electrodes are materials that possess a remarkable combination in terms of electrical conductivity and optical transparency (mainly in the visible range). These materials are expected to be widely used for various applications such as solar cells, touch screens, LCD or OLED displays... This market cannot be satisfied with the current technologies as new constraints are emerging for future devices: flexibility, low cost, light diffusion... To meet these needs, new techniques are being studied. The most promising are based on chemistry and nanomaterials.
Keywords	Electrodes, transparency, nanomaterials, flexibility, polymers, nanotechnologies, electronics.

Enjeux des électrodes transparentes

Les matériaux conducteurs transparents sont une partie essentielle de très nombreux dispositifs optoélectroniques, c'est-à-dire faisant intervenir au sens large les domaines de l'optique et de l'électronique. Ce sont des matériaux qui possèdent une conductivité électronique élevée, combinée à une transparence optique maximum, très généralement dans la région des longueurs d'ondes perceptibles par l'œil humain.

Ces matériaux sont très largement utilisés dans l'industrie, pour des applications variées. Ils sont par exemple nécessaires dans la fabrication des écrans tactiles (téléphones, tablettes PC, GPS, consoles de jeux, billetteries automatiques...), des cellules photovoltaïques, des écrans LCD (à cristaux liquides) ou OLED (« organic light emitting diode »), etc.

Traditionnellement, ces matériaux sont obtenus sous forme de couches minces préparées à partir d'oxydes métalliques, les TCO (« transparent conductive oxides »). Ceux-ci sont connus depuis plus d'un siècle ; la première référence faisant état de couche fine conductrice transparente à base d'oxyde de cadmium remonte à 1907, quand Badeker observa qu'un film évaporé de cadmium oxydé à l'air conservait ses propriétés conductrices [1]. Le premier brevet sur l'utilisation d'oxyde d'étain date de 1931 [2] et la première application connue a été le dégivrage des fenêtres de cockpit de bombardiers durant la Seconde Guerre mondiale [3].

Depuis, les évolutions ont été immenses, tant sur les matériaux utilisés que sur les applications industrielles. Les recherches sont toujours très actives dans ce domaine, par exemple sur l'utilisation d'oxydes de zinc dopés – AZO (oxyde de zinc dopé aluminium)/GZO (oxyde de zinc dopé gallium) – ou sur des systèmes permettant la réalisation de TCO par des techniques de dépôt en solution [4]. Les principaux TCO utilisés depuis bien longtemps sont ceux à base d'étain, notamment dopés au fluor, et bien sûr le fameux ITO (oxyde d'indium-étain) qui reste « la » référence. Ces composés continuent de dominer le marché des électrodes transparentes, mais de nouvelles contraintes économiques et techniques viennent perturber leur domination.

D'une part le prix de l'indium est soumis à des variations très significatives depuis environ dix ans, notamment en raison de sa disponibilité limitée, et il est donc difficile de prédire quelle sera l'évolution de son prix sur les marchés dans les années à venir, ce qui est un handicap notable dans le choix d'une technologie qui reste relativement coûteuse. Par exemple, l'écran constitue la pièce la plus onéreuse dans la fabrication d'un iPhone 4 (28,5 \$, soit 15,2 % du prix de revient total) [5].

Une nouvelle contrainte pour les électrodes transparentes provient de l'évolution des technologies qui connaissent pour certaines applications une « mutation » vers les substrats souples. Grâce aux progrès de l'électronique organique, des techniques d'impression et simplement pour répondre à la demande des consommateurs, une tendance nette se



Figure 1 - Exemples de dispositifs souples.

Sources (de gauche à droite) : www.konarka.com/media/pdf/konarka_20series_bagpanel.pdf ; www.ecranflexible.com/commercialisation-premier-ecran-flexible-2012-112.php ; www.sony.net/SonyInfo/News/Press/201005/10-070E.

dessine pour la réalisation de dispositifs flexibles. Nombre d'entre eux ont déjà été présentés, par exemple pour des écrans enroulables, des sacs contenant des cellules photovoltaïques pour recharger les téléphones portables, des téléphones à écrans souples... (figure 1).

Pour toutes ces applications, les TCO présentent l'inconvénient majeur d'être fragiles à la contrainte mécanique. Ils supportent très mal les flexions, pliures et déformations en tous genres qui induisent des détériorations irréversibles. De plus, les dépôts de TCO nécessitent des recuits thermiques et parfois des conditions de vide lors du dépôt qui sont incompatibles avec des procédés bas coût, sur plastique et à très grand débit. Une étude récente prévoit une croissance extrêmement rapide de ce marché des électrodes flexibles avec un chiffre d'affaires estimé à plus de 3 milliards de dollars en 2020 [6].

Pour répondre à cette demande, de nouvelles technologies sont en cours d'étude. Certaines devraient très probablement passer au stade industriel dans un futur proche. Parmi les techniques envisagées, on peut retenir essentiellement quatre grandes familles : les grilles métalliques, les matériaux carbonés, les polymères conducteurs et les nanofils métalliques (voir tableau I).

Les grilles métalliques imprimées

Une alternative crédible aux TCO pour la fabrication d'électrodes transparentes consiste en la réalisation de grilles imprimées possédant des motifs conducteurs les plus fins possibles. Il convient ainsi de pouvoir réaliser un quadrillage avec des lignes conductrices très fines afin d'optimiser au mieux la transmittance du matériau (figure 2). Par exemple, des électrodes d'or de 40 nm d'épaisseur et de 120 nm de large espacées de 580 nm ont une transmittance moyenne de 81 %, alors qu'un film d'or de la même épaisseur non mis en forme conduit à une transmittance de moins de 7 % [7].

Bien que séduisante, cette technique est confrontée à des limitations technologiques significatives. Le procédé est une approche « top-down » qui requiert des moyens de

Tableau I - Types d'électrodes transparentes souples en cours de développement.

Photos de microscopie électronique à balayage (LITEN/CEA), DR.

Grilles métalliques (métaux)		Contrairement aux méthodes présentées ci-dessous, cette méthode est dite « top-down », c'est-à-dire qu'elle consiste à partir d'un matériau de taille macroscopique à réduire au maximum la taille des fils de la grille en augmentant la résolution de diverses
Matériaux carbonés (nanotubes de carbone, graphène)		Ces nanomatériaux sont composés uniquement d'atomes de carbone. Le graphène est un matériau plan ; les nanotubes de carbone peuvent être vus comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même (photo : réseau de nanotubes de carbone).
Polymères conducteurs (à base de polythiophènes et polyaniline essentiellement)		La famille de polymères conducteurs la plus connue est sans doute celle des PEDOT:PSS, qui désigne un mélange de deux polymères, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et le poly(styrène-sulfonate) de sodium. Avec l'adjonction de solvants ou d'additifs, la conductivité du PEDOT:PSS peut augmenter très significativement.
Nanofils métalliques (à base d'argent essentiellement)		Les nanofils les plus utilisés à ce jour sont ceux à base d'argent, qui est intrinsèquement un excellent conducteur électrique. Ces fils sont synthétisés directement en solution à partir de sels métalliques.

fabrication à très haute résolution. Les performances obtenues sont globalement moyennes en termes de couple transmittance optique/résistivité électrique. Plusieurs techniques de fabrication sont envisageables, dont celle développée récemment en roll-to-roll (au rouleau) par la start-up allemande PolyIC (figure 3) [8]. Les performances mesurées dans notre laboratoire (45 ohm.sq⁻¹ à 90 % de transmittance) démontrent que la technique est relativement performante, mais il est à noter que si cette technique est sans doute pertinente pour des applications telles que les écrans tactiles, son maillage relativement large la rend moins adaptée pour des dispositifs nécessitant une surface conductrice pleine couche et homogène en vue d'une collecte optimale

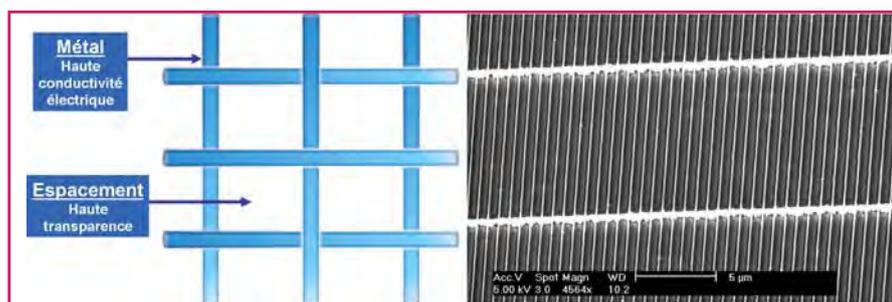


Figure 2 - Principe de la grille métallique et image au microscope électronique à balayage d'une réalisation par nano-impression [7].



Figure 3 - Fabrication roll-to-roll. © PolyIC press picture.

des charges à l'interface entre le matériau actif et l'électrode (application photovoltaïque par exemple).

Les polymères conducteurs

Les polymères, largement utilisés pour la fabrication de plastiques aux propriétés isolantes, peuvent dans certains cas posséder des propriétés de conduction électrique remarquables se situant entre celles des semiconducteurs et des métaux. Les recherches dans ce domaine ont notamment été récompensées en 2000 par l'attribution du prix Nobel de chimie à Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa pour la découverte et le développement de polymères conducteurs (de type polyacétylène). De nombreux polymères présentant des propriétés de conduction électrique intéressantes ont été étudiés, mais des limitations en termes de stabilité et de processabilité ont restreint le champ des possibles à quelques rares familles de polymères conducteurs. Les meilleures performances sont obtenues par des dérivés

du thiophène de type PEDOT:PSS (voir *tableau 1* pour la structure), nécessairement dopés par des espèces de différentes natures (acides sulfoniques essentiellement, mais aussi d'autres composés organiques et inorganiques) afin de présenter des propriétés de conduction satisfaisantes.

Un inconvénient majeur de ce type de matériau provient de leur stabilité intrinsèque généralement limitée sous différents types de stress (thermique, chimique, UV...), et parfois de l'obtention d'une légère teinte bleue. Néanmoins ces composés présentent un intérêt certain ; ils sont disponibles dans le commerce [9] et continuent à être très étudiés.

Les nanomatériaux carbonés

En premier abord, il peut sembler surprenant d'utiliser des composés carbonés comme les nanotubes de carbone ou le graphène pour fabriquer des matériaux transparents car leur forte absorption dans le spectre visible leur confère une couleur noire... Néanmoins, ces espèces présentent des propriétés de conduction électronique qui en font des pré-curseurs parfaitement plausibles pour la réalisation d'électrodes transparentes. En effet, la très petite quantité de matériaux nécessaire à la réalisation d'électrodes permet de limiter très fortement le phénomène d'absorption et donc d'obtenir des couches très fines, conductrices et très perméables à la lumière [10].

Le graphène

Le graphène consiste en un simple feuillet en deux dimensions, composé d'atomes de carbone arrangés selon un motif hexagonal. Il paraît *a priori* bien adapté car sa conductivité intrinsèque (sans présence de défauts) est remarquablement élevée – la mobilité des porteurs de charge peut excéder $15\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [11]. Son utilisation est sensiblement plus récente que celle des nanotubes décrits ci-après, mais la difficulté d'obtention de monofeuillets de graphène de bonne qualité et en quantité suffisante reste à ce jour un défi à relever. Un film transparent à base de graphène est d'autant plus conducteur que le graphène est sans défaut et que le nombre de feuillets de graphène est important. L'absorption du graphène dans le visible est d'environ 2,3 % par feuillet [12], ce qui limite très fortement le nombre de couches potentiellement superposables pour avoir des électrodes très transparentes.

Des résultats intéressants ont été rapportés pour du graphène obtenu par CVD (« chemical vapor deposition ») ; néanmoins, les performances sont du même ordre que celles obtenues à base de nanotubes de carbone et restent encore insuffisantes pour des applications requérant des films à très basse résistance électrique [13].

Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des tubes – donc creux en leur milieu – dont les parois sont constituées d'une couche monoatomique d'atomes de carbone. Ils sont très largement étudiés pour leurs propriétés mécaniques, électriques, thermiques, optiques... Ces nano-objets sont très conducteurs et certains d'entre eux peuvent être obtenus

avec un diamètre très petit, de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire environ 100 000 fois plus fin qu'un cheveu (ce sont les nanotubes dits « monoparoi »).

L'utilisation de nanotubes de carbone pour la fabrication d'électrodes transparentes a été largement étudiée ces dernières années et celles-ci ont été intégrées avec succès dans des dispositifs fonctionnels [14]. Des feuilles conductrices à base de nanotubes de carbone sont même commercialisées depuis peu [15]. La nature des nanotubes de carbone utilisés est également en soi un facteur de performance essentiel. Les nanotubes multiparois possèdent des diamètres relativement grands (5-100 nm) et sont difficilement compatibles avec le couple transmittance optique-conductance électrique visée. De préférence, ce sont donc les nanotubes de carbone monoparois qui sont utilisés. Ceux-ci sont fabriqués classiquement sous la forme d'un mélange de nanotubes semi-conducteurs et métalliques difficilement séparables. Néanmoins, certaines techniques permettent maintenant d'obtenir de petites quantités de tubes triés et donc de pouvoir utiliser des nanotubes monoparois métalliques uniquement [16].

Outre la nature intrinsèque des nanotubes, il est également possible de réaliser certains dopages améliorant de façon significative la conduction du système. Typiquement, une résistance carrée⁽¹⁾ d'environ quelques centaines d'ohm.sq⁻¹ est obtenue pour une transmittance d'environ 90 %. Ces résultats sont assez similaires à ceux obtenus avec le graphène aujourd'hui, ce qui en fait une possibilité intéressante pouvant satisfaire un certain nombre d'applications pour lesquelles une très basse résistance électrique n'est pas cruciale.

Les nanofils métalliques

Les études sur les nanofils métalliques sont plus récentes et encore relativement peu nombreuses. Il est possible de les synthétiser en solution directement à partir de sels métalliques. La synthèse de ces nano-objets quasi unidimensionnels la plus développée est à base de sels d'argent. La très bonne conductivité électrique de l'argent ($63 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$), couplée à des facteurs de forme (rapport longueur/diamètre) de plus de 100 permet d'obtenir des réseaux de nanofils peu denses qui présentent une bonne transparence ainsi qu'une bonne conductivité électrique. Celle-ci est obtenue par la réalisation d'un système percolant (voir encadré).

La quantité extrêmement faible de métal nécessaire pour obtenir ce réseau rend cette alternative économiquement pertinente ; l'utilisation d'un métal noble n'est donc pas en soi un verrou économique pour cette technologie. Les performances obtenues sont généralement très bonnes, du même ordre que celles des TCO, à savoir quelques dizaines d'ohm.sq⁻¹ à 90 % de transmittance dans le visible. À cela s'ajoute le caractère souple de l'électrode lorsque les nanofils sont déposés sur un plastique ou insérés dans une matrice polymère ; dans ce cas, les performances sont maintenues même avec des petits rayons de courbures (figure 4) et après plusieurs centaines de flexions du substrat.

Néanmoins, il faut relever que l'intégration de ces nanofils dans des dispositifs fonctionnels nécessite de bien maîtriser la rugosité de

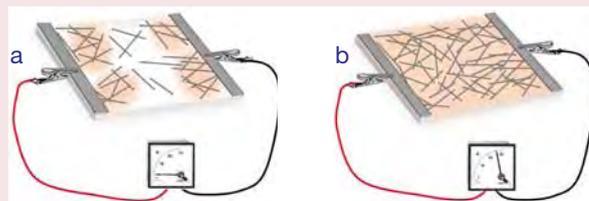
Qu'est-ce que la percolation ?

Ce phénomène a été étudié pour la première fois en 1957 par le mathématicien anglais J.M. Hammersley. Le terme de percolation vient du latin *percolare* : couler à travers. La percolation consiste à faire passer lentement un solvant à travers un lit immobile afin d'en extraire un ou plusieurs constituants solubles. Ce concept s'est étendu à de nombreux domaines.

En effet, la percolation exprime la capacité à transmettre une information d'un site à un autre par le biais de liens. C'est un phénomène critique : si la proportion de liaisons actives est supérieure à un certain seuil, l'information « percole », c'est-à-dire qu'elle est transmise à grande distance. À l'inverse, en dessous de la valeur seuil, l'information reste confinée en son site de création. La notion de percolation est par exemple utilisée pour parler de la propagation d'un feu de forêt ou d'une épidémie.

Dans notre cas, les nanofils métalliques sont les liens qui permettent au courant de circuler d'un point à un autre de l'électrode. Si le réseau de nanofils n'est pas assez dense, aucun chemin de conduction n'est possible et l'électrode n'est pas conductrice, comme le montre la figure a. À l'inverse, à partir d'une certaine densité de fils, le réseau devient percolant (figure b) et les porteurs de charge peuvent être transportés sur toute la surface de l'électrode.

La conductivité des électrodes étant améliorée avec la densité de nanofils présents (au détriment de la transparence), la conception de celles-ci repose donc sur un compromis transparence/conductivité.



Réseaux de nanofils : a) non percolant, b) percolant.

la couche déposée, sous réserve de percer certaines couches et de créer des courts-circuits ou des résistances parasites. Afin de limiter cet effet indésirable, plusieurs techniques ont été proposées. L'inclusion de nanofils dans une matrice polymère, ou à sa surface, permet de limiter significativement ce problème. Ainsi, il a récemment été rapporté la réalisation de diodes organiques luminescentes souples ou la fabrication de cellules photovoltaïques ayant des performances identiques à celles réalisées avec de l'ITO [17-18].

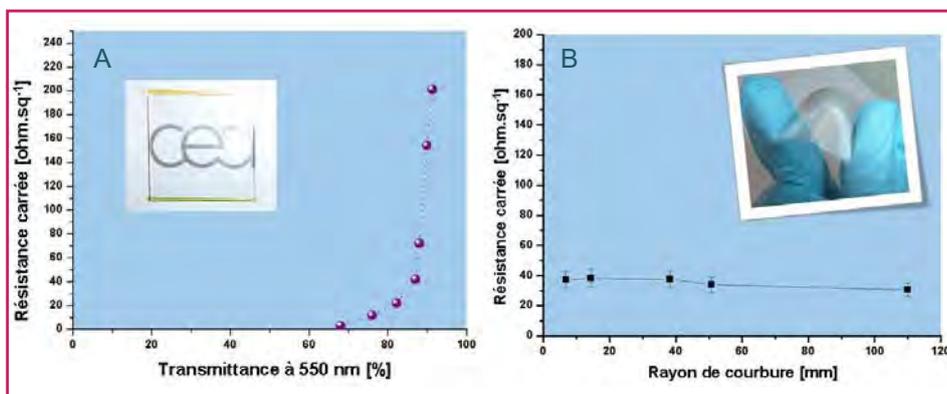


Figure 4 - Évolution de la résistance carrée en fonction A) de la transmittance (insert : électrode transparente déposée sur motif imprimé) et B) de l'angle de courbure pour une électrode sur PEN (polyéthylène-naphtalate) (insert : électrode transparente souple).

Tableau II - Comparatif entre plusieurs techniques d'électrodes souples transparentes.

ITO : oxyde d'indium-étain ; PEDOT:PSS : polymère conducteur dérivé du thiophène ; NCT : nanotubes de carbone.

	ITO	PEDOT:PSS	NCT	Graphène	Nanofils d'argent
Conductivité électrique @ T_{550nm} 90 %	+	-	-	-	+
Stabilité chimique	++	-	+	+	?
Flexibilité	-	++	++	++	++
Coût des matériaux	-	++	+	-	++

Nous travaillons actuellement avec les différents matériaux mentionnés ici, et à ce jour, les résultats obtenus avec les nanofils métalliques nous semblent particulièrement prometteurs. Mais il est nécessaire d'avoir plus de recul pour comparer de façon objective les avantages et inconvénients des technologies concurrentes. En résumé, des parties précédemment présentées, nous proposons dans le *tableau II* une comparaison qualitative basée sur notre expérience pour la fabrication d'électrodes transparentes souples à partir de ces matériaux.

Conclusion et perspectives

Les limitations des technologies actuelles pour la réalisation d'électrodes transparentes souples à bas coût ont stimulé la créativité des chercheurs pour le développement de matériaux variés et innovants. Bien entendu, ces nouvelles possibilités techniques étant encore très récentes, il convient d'être prudent et de valider la pertinence de chacune d'entre elles au regard des applications visées, notamment en réalisant des études plus approfondies sur le vieillissement des matériaux, l'amélioration des techniques de dépôt (rapidité, débit, résolution...) ou encore le coût global. Il est également nécessaire de ne pas s'arrêter à l'amélioration des propriétés intrinsèques des électrodes, mais aussi de valider le passage vers des dispositifs fonctionnels. Cette intégration est particulièrement importante car l'empilement de couches peut se révéler délicat pour diverses raisons (incompatibilité chimique, démouillage...). Le choix de la « bonne » électrode transparente dépend avant tout des besoins identifiés pour le dispositif à fabriquer.

Les chimistes et les spécialistes des matériaux travaillent à l'élaboration d'une large palette de techniques ; parions que d'autres apparaîtront prochainement, et que certaines d'entre elles trouveront des applications à grande échelle dans très peu de temps.

Note et références

- (1) La *résistance carrée* traduit la capacité d'un plan à conduire l'électricité indépendamment de ses dimensions.
- [1] Badeker K., Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds, *Ann. Phys.*, **1907**, 22, p. 749.
- [2] Littleton J.T., Brevet US (Corning) 2,118,795 (priorité 1931).
- [3] Gordon R.G., Criteria for choosing transparent conductors, *MRS Bulletin*, **2000**, 25, p. 52.
- [4] Pasquarelli R.M., Ginley D.S., O'Hayre R., Solution processing of transparent conductors: from flask to film, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 5406.
- [5] *Les Échos, High-Tech & Médias*, 6 juillet **2011**, p. 24.
- [6] Reuter S., Das R., *Transparent conductive films for flexible electronics 2010-2020*, IDTechEx Reports, Cambridge, **2010**.
- [7] Kang M.G., Guo L.J., Nanoimprinted semitransparent metal electrode and its application in OLED, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, p. 1391.
- [8] www.polyic.com/poly-tc.php
- [9] www.clevios.com
- [10] Roth S., Park H.J., Nanocarbonic transparent conductive films, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, p. 2477.
- [11] Geim A.K., Novoselov K.S., The rise of graphene, *Nature Materials*, **2007**, 6, p. 183.
- [12] Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Booth T.J., Stauber T., Peres N.M.R., Geim A.K., Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, **2008**, 320, p. 1308.
- [13] Kim K.S., Zhao Y., Jang H., Lee S.Y., Kim J.M., Kim K.S., Ahn J.-H., Kim P., Choi J.-Y., Hong B.H., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*, **2009**, 457, p. 706.
- [14] Yang S.B., Kong B.-S., Jung D.-H., Baek Y.-K., Han C.-S., Oh S.-K., Jung H.-T., Recent advances in hybrids of carbon nanotube network films and nanomaterials for their potential applications as transparent conducting films, *Nanoscale*, **2011**, 3, p. 1361.
- [15] www.unidym.com/products/transparent.html
- [16] Liu J., Hersam M.C.H., Recent developments in carbon nanotube sorting and selective growth, *MRS Bulletin*, **2010**, 35, p. 315.
- [17] Gaynor W., Burkhard G.F., McGehee M.D., Peumans P., Smooth nanowire/polymer composite transparent electrodes, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, p. 2905.
- [18] Yu Z., Zhang Q., Li L., Chen Q., Niu X., Liu J., Pei Q., Highly flexible silver nanowire electrodes for shape-memory polymer light-emitting diodes, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, p. 664.



C. Mayousse



C. Celle



A. Carella



J.-P. Simonato

Céline Mayousse est doctorante, Caroline Celle et Alexandre Carella, chercheurs, au Département des Technologies des nanomatériaux du LITEN au CEA-Grenoble* ; Jean-Pierre Simonato y est responsable du groupe CAN (Chimie Appliquée aux Nanoobjets).

* Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, LITEN/DTNM/LCRE, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9.
Courriel : jean-pierre.simonato@cea.fr

Je suis membre de la Société Chimique de France, et vous ?

Rejoignez le réseau des chimistes : votre association !
www.societechimiquedefrance.fr

Société Chimique de France

Assemblages polyoxométallates-porphyrines pour la photocatalyse solaire

Delphine Schaming et Laurent Ruhlmann

Résumé Les polyoxométallates (POM) sont des oxydes métalliques solubles absorbant dans l'UV et reconnus pour leurs propriétés photocatalytiques remarquables, par exemple envers la réduction de cations de métaux lourds ou la dégradation de polluants organiques. Ils pourraient de ce fait avoir des applications importantes dans le domaine environnemental, notamment pour la dépollution des eaux ou de l'air. Afin de les rendre actifs également sous rayonnement solaire, principalement visible, nous avons associé les POM, dans divers assemblages hybrides, à des photosensibilisateurs absorbant dans le visible et servant d'« antennes relais d'électrons », comme les porphyrines. Les tests photocatalytiques ont été menés sur un système modèle, la réduction d'ions Ag^+ , dans le but de comprendre le mécanisme mis en jeu. Celui-ci est fondé sur l'existence d'un transfert électronique entre les porphyrines excitées et les POM.

Mots-clés Polyoxométallates, porphyrines, photocatalyse, nanoparticules d'argent, transfert d'électrons, dépollution.

Abstract Polyoxometalates-porphyrins systems as solar photocatalysts

Polyoxometalates (POM) are UV-absorbing metal-oxygen clusters well-known for their photocatalytic properties, for instance for the reduction of toxic metals or the degradation of organic pollutants. Consequently, they could have significant applications in the environmental field, in particular for water or air depollution. In order to make them efficient under solar light, principally in the visible region, we have combined POM with photosensitizers absorbing in the visible domain and acting as electron relays such as porphyrins. Photocatalytic tests have been performed onto a model system, namely the reduction of Ag^+ ions, in order to understand the mechanism. This one relies on an electron transfer from the excited porphyrins to the POM.

Keywords Polyoxometalates, porphyrins, photocatalysis, silver nanoparticles, electrons transfer, depollution.

A lors que la pollution environnementale est devenue un sujet d'actualité brûlant, le développement de nouveaux moyens permettant d'éliminer les produits toxiques présents dans les eaux ou dans l'air semble primordial. Les procédés photocatalytiques permettant la dégradation de polluants sont en particulier en pleine expansion.

Les polyoxométallates (*encadré 1*), couramment abrégés par POM, apparaissent comme des photocatalyseurs prometteurs. Un photocatalyseur est un système qui est capable à la fois d'absorber des photons et d'oxyder ou réduire, sous sa forme excitée, des molécules en étant lui-même régénéré réversiblement à son état initial, assurant ainsi de multiples cycles. En effet, plusieurs études ont permis de mettre en évidence la potentialité des POM pour des applications photocatalytiques à portée environnementale. Il a été montré par exemple qu'ils pouvaient conduire par photocatalyse à la dégradation oxydante de polluants organiques (dégradation de pesticides [1], dérivés chlorés du phénol [2], colorants azoïques [3-4]...). Une minéralisation totale est souvent observée, c'est-à-dire que ces composés organiques sont décomposés en de petites molécules minérales (CO_2 , H_2O , NH_4^+ , Cl^- ...). D'autres études ont porté sur l'activité photocatalytique réductrice des POM envers des cations de métaux lourds particulièrement toxiques tels que Hg^{II} [5] et Cr^{VI} [6]. Ainsi, les ions Hg^{II} conduisent directement

à la formation de nanoparticules métalliques (Hg^0_n) qui précipitent dans le milieu, tandis que les ions Cr^{VI} peuvent être réduits en Cr^{III} , cent fois moins toxiques que les ions initiaux, et conduisant facilement à $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ qui précipite là encore dans le milieu, permettant ainsi leur élimination par simple filtration.

Cependant, l'inconvénient majeur des POM pour leur utilisation en photocatalyse est que ces composés absorbent essentiellement dans le domaine de l'ultraviolet (UV). Or le spectre solaire ne possède que 4 à 5 % de rayonnements UV. Pour de futures applications industrielles, il est donc nécessaire que les procédés photocatalytiques développés soient actifs sous rayonnements visibles du Soleil et soient ainsi efficaces à moindre coût. Une solution consiste donc à associer aux POM des photosensibilisateurs absorbant dans le visible et servant d'« antennes relais d'électrons » vers les POM. Nous avons ainsi développé des systèmes de type POM-photosensibilisateurs, en choisissant comme photosensibilisateurs des macrocycles organiques du type porphyrines (*encadré 2*), et étudié leur mécanisme catalytique.

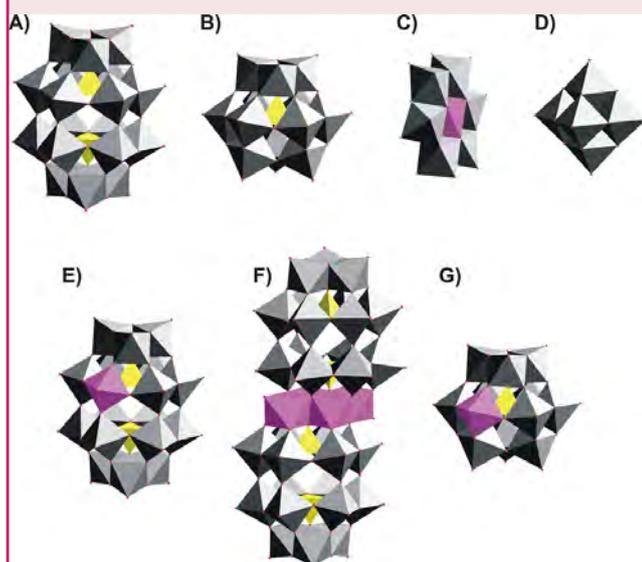
Complexes électrostatiques POM-porphyrines

Les POM étant des polyanions, nous avons envisagé la conception de systèmes hybrides photosensibilisés de type

Encadré 1

Les polyoxométallates (POM)

Les POM sont des composés inorganiques anioniques du type métal-oxygène, dont les premiers ont été découverts en 1820 [i]. Ces polyanions résultent de la condensation en milieu acide d'ions MO_4^{2-} , M représentant un ion métallique ($M = \text{W}^{\text{VI}}, \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{V}^{\text{V}} \dots$). Ces éléments métalliques M se trouvent dans un environnement quasi octaédrique d'atomes d'oxygène, et par conséquent possèdent un degré d'oxydation élevé (souvent de configuration d^0). Cette condensation d'ions métalliques peut éventuellement se faire autour d'un ou plusieurs hétéroatomes X ($X = \text{P}, \text{Si} \dots$) qui sont coordonnés, quant à eux, sous forme tétraédrique. Ces éléments M et X peuvent s'agencer de multiples façons, conduisant à de nombreuses structures différentes de POM. Les principales sont les structures dites de type Dawson, Keggin, Anderson et Lindqvist. Malgré leur apparente complexité structurale, la formation de ces « Lego® moléculaires » peut être parfaitement contrôlée par un choix judicieux de la concentration des réactifs utilisés ainsi que de la température et du pH auxquels les synthèses sont réalisées. Il est également possible d'obtenir des POM dits lacunaires, c'est-à-dire dont il manque une ou plusieurs « briques » octaédriques M. Ces lacunes peuvent alors être comblées par des ions de métaux de transition M' ($M' = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}} \dots$), ce qui permet de moduler à souhait les propriétés des POM. Si ces quelques exemples constituent les structures les plus couramment rencontrées, la chimie des POM semble néanmoins n'avoir aucune limite, les synthèses de POM de structures toujours plus originales et de tailles toujours plus grandes sont régulièrement reportées dans la littérature scientifique [ii].



Représentation de quelques POM.

Les ions métalliques M sont représentés par des octaèdres gris, les hétéroatomes X par des tétraèdres jaunes, les ions de métaux de transition M' par des octaèdres violets, et les atomes d'oxygène sont au sommet de chaque octaèdre et tétraèdre. A) POM Dawson $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$; B) POM Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$; C) POM Anderson $[\text{M}'\text{M}_6\text{O}_{24}]^{n-}$; D) POM Lindqvist $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$; E) POM Dawson mixte $[\text{M}'\text{X}_2\text{M}_{17}\text{O}_{61}]^{n-}$; F) POM Dawson de type sandwich $[\text{M}'_4(\text{X}_2\text{M}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$; G) POM Keggin mixte $[\text{M}'\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$.

Si les chercheurs s'intéressent autant à cette famille de composés, c'est parce qu'ils possèdent de nombreuses applications dans divers domaines, tels qu'en analyse chimique (détection, dosage et extraction sélectifs d'hétéroatomes ou de cations...), en biochimie (dosage de protéines...), en médecine (propriétés antitumorales vis-à-vis de certains cancers et antivirales envers le virus de l'immunodéficience humaine impliqué dans le sida), en chimie des matériaux [i]... Mais le domaine dans lequel ils sont les plus répandus reste sans aucun

(suite encadré 1)

doute celui de la catalyse, aussi bien pour des réactions de chimie organique (réactions d'estérification, d'oxydation d'alcènes en alcool, aldéhydes, cétones ou époxydes...) que de chimie minérale (oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, réduction des nitrites...) [i]. Cet article est néanmoins consacré à un domaine particulier de catalyse, la photocatalyse, c'est-à-dire que les réactions font intervenir des POM dans un de leurs états excités, obtenu par irradiation lumineuse dans un domaine spectral bien déterminé.

Leurs propriétés catalytiques, et photocatalytiques en particulier, reposent sur le fait que les POM sont capables d'échanger de manière rapide et réversible un grand nombre d'électrons. Par ailleurs, l'obtention de POM dans un état excité, en vue d'applications photocatalytiques, ne peut se faire que par irradiation lumineuse dans un domaine spectral dans lequel ils absorbent. Or les POM ne possèdent qu'une bande d'absorption dans l'UV, correspondant à un processus du type LMCT (« ligand to metal charge transfer ») entre les orbitales $2p$ des oxygènes et les orbitales $3, 4$ ou $5d$ des métaux.

[i] Numéro spécial sur la chimie des polyoxométallates (coord. : C.L. Hill), *Chem. Rev.*, **1998**, 98(1).

[ii] Gouzerh P., Che M., From Scheele and Berzelius to Müller: Polyoxometalates (POMs) revisited and the "missing link" between the bottom up and top down approaches, *L'Act. Chim.*, **2006**, 298, p. 9.

Encadré 2

Les porphyrines

Les porphyrines sont des macrocycles organiques aromatiques constitués de quatre cycles pyrroliques reliés entre eux par quatre ponts méthines. Il est possible de distinguer deux types de porphyrines, qui diffèrent dans l'occupation de la région centrale du macrocycle : les porphyrines bases libres, pour lesquelles le centre du macrocycle est occupé par deux protons, et les métalloporphyrines, pour lesquelles la région centrale est occupée par un cation métallique.

Les porphyrines sont présentes dans de nombreux systèmes biologiques et jouent un rôle essentiel dans la vie des mondes animal et végétal. Nous les retrouvons par exemple dans le processus de transport et de stockage du dioxygène dans le sang (hémoglobine et myoglobine), dans les processus de transferts d'électrons se produisant au sein de la chaîne respiratoire (cytochrome c), ou encore dans le processus de photosynthèse (chlorophylle).

Si les porphyrines sont très présentes dans la nature, il n'en demeure pas moins qu'elles peuvent être obtenues également facilement par synthèse, ce qui en fait des composés couramment utilisés pour différentes applications. Elles sont en particulier fréquemment employées en qualité de photosensibilisateurs, aussi bien pour des applications dans le domaine de la photocatalyse, du photovoltaïsme, de la photothérapie, de l'optoélectronique... Ces applications reposent sur leur spectre d'absorption caractéristique qui présente plusieurs bandes d'absorption dans le visible : une bande intense, nommée bande de Soret, entre 400 et 450 nm, et plusieurs bandes de moindre intensité, nommées bandes Q, entre 500 et 700 nm.

POM-porphyrines reposant sur des interactions électrostatiques entre des porphyrines cationiques et des POM [7].

Mise en évidence de la formation des complexes

Au cours d'ajouts progressifs de POM Dawson de type sandwich (encadré 1) à des solutions de porphyrine

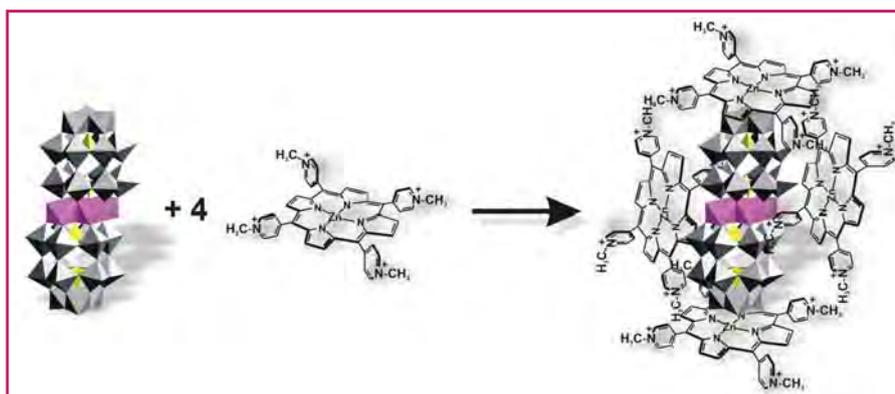


Figure 1 - Représentation schématique proposée du complexe électrostatique 1:4 formé entre le POM $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}, 16\text{Na}^+$ et la *méso*-tétrakis(*N*-méthyl-4-pyridinium)porphyrine de zinc ($\text{ZnTMPyP}^{4+}, 4\text{Cl}^-$).

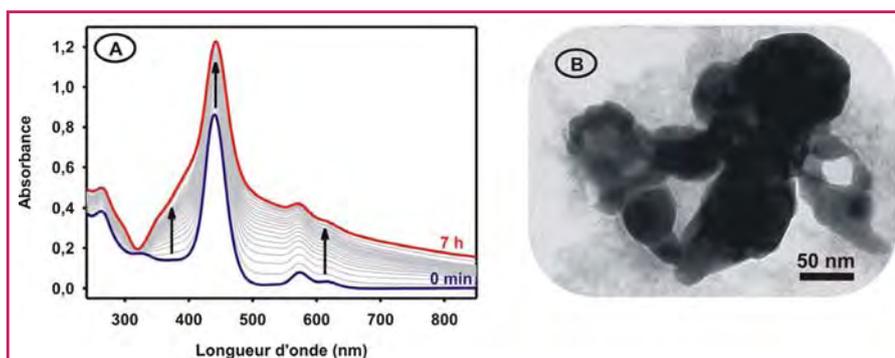


Figure 2 - (A) Spectres d'absorption UV-visible mesurés au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse désaérée contenant $2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ du complexe $\{[\text{ZnTMPyP}^{4+}]_4[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}\}$, $80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de propan-2-ol. (B) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent obtenues.

tétracationique, les spectres d'absorption successifs mesurés ne correspondent pas à la somme des spectres des deux composés POM et porphyrines. Ce résultat démontre la présence d'interactions fortes entre les entités POM et porphyrines. Grâce à la méthode de Job⁽¹⁾, la stœchiométrie des complexes formés a été trouvée de 1:4 (1 POM à 16 charges négatives pour 4 porphyrines à 4 charges positives, *figure 1*). Les constantes globales de complexation sont de l'ordre de 10^{30} . Par ailleurs, un fort piégeage de la fluorescence des porphyrines (parfois total selon la porphyrine utilisée) est observé en présence de 0,25 équivalent en POM, indiquant un piégeage au sein de ces complexes de l'état excité singulet S_1 des porphyrines par transfert électronique vers le POM.

Application photocatalytique

Alors que les POM sont connus pour photocatalyser des réactions d'oxydation ou de réduction de nombreux substrats, nous nous sommes focalisés sur les réactions de réduction de cations métalliques, précisément sur un système modèle simple, la réduction monoélectronique d'ions Ag^+ en particules métalliques. Nous avons donc irradié sous rayonnement visible (lampe au xénon, $50 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$,

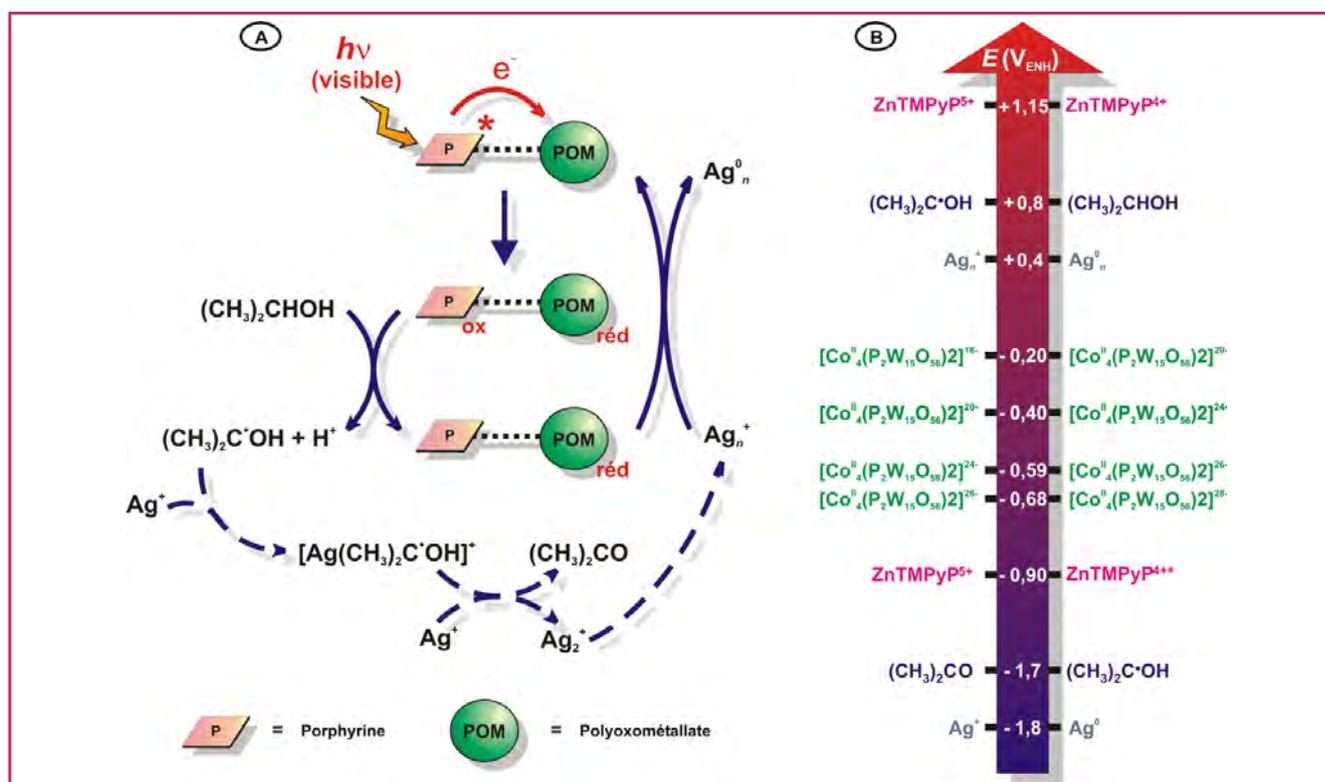


Figure 3 - (A) Schéma du mécanisme envisagé dans le cas de la photoréduction d'ions Ag^+ par un complexe électrostatique de type POM-porphyrine. (B) Échelle des potentiels redox des espèces impliquées dans les réactions mises en jeu dans le cas du complexe $\{[\text{ZnTMPyP}^{4+}]_4[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}\}$, dont douze atomes de tungstène peuvent être réduits, mais les valeurs restent proches dans le cas général d'autres POM et porphyrines.

longueur d'onde ≥ 400 nm) des solutions aqueuses contenant un complexe, 40 équivalents par complexe de Ag_2SO_4 et un grand excès de propan-2-ol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, utilisé en tant que réducteur sacrificiel pour régénérer la porphyrine. Afin de limiter les réactions parasites, et en particulier la réduction du dioxygène de l'air qui pourrait entrer en compétition avec la réduction des ions Ag^+ , les échantillons sont préalablement saturés en argon. La réaction de la formation de nanoparticules d'argent est ensuite suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible par le biais de leur bande de plasmon⁽²⁾ présentant un maximum autour de 400 nm. Celle-ci croît progressivement au cours de l'irradiation en s'étendant sur tout le domaine spectral (figure 2A). Cette bande élargie caractérise la formation d'agrégats d'argent de grande taille. Une analyse des échantillons par microscopie électronique en transmission en fin d'irradiation permet également de confirmer la réduction des ions Ag^+ , des agrégats de 100 à 400 nm étant observés (figure 2B).

Mécanisme photocatalytique

L'irradiation dans le visible permet de porter les porphyrines dans un état excité fortement réducteur (Porph^* , figure 3A).

Une étude électrochimique et photophysique nous a alors permis de montrer qu'un transfert électronique intramoléculaire depuis les porphyrines excitées vers les POM est thermodynamiquement favorable (figure 3A). Il conduit à l'oxydation des porphyrines (Porph_{ox}) et la réduction des POM ($\text{POM}_{\text{réd}}$). Les POM étant capables d'accepter successivement plusieurs électrons des donneurs Porph^* , $\text{POM}_{\text{réd}}$ symbolise ici les différents états de réduction du POM qui sont indiqués dans la figure 3B.

Les porphyrines oxydées sont ensuite régénérées par réaction avec le propan-2-ol (réducteur sacrificiel) pour conduire à la formation de radicaux de l'alcool ($(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}$, figure 3A). L'absorption des photons conduit donc à la formation de deux types d'espèces réductrices, $\text{POM}_{\text{réd}}$ et les radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}$, connus pour leur potentiel très réducteur (figure 3B).

Pour la compréhension de la suite du mécanisme et notamment les potentiels de réduction impliqués, il est nécessaire de faire appel à des travaux préalablement effectués dans notre laboratoire par Jacqueline Belloni sur la réduction d'ions métalliques par radiolyse impulsioneille [8]. En effet, il est depuis lors communément admis que la matière ultradivisée possède des caractéristiques qui lui sont propres. En particulier, les nanoparticules métalliques ont des propriétés physico-chimiques différentes de celles du métal massif. Les atomes d'argent notamment, qui sont les premières espèces produites dans la réaction, possèdent des potentiels de réduction bien plus négatifs que celui du métal massif [8]. Ainsi, le potentiel du couple Ag^+/Ag^0 , correspondant à un atome d'argent isolé, a été évalué à $-1,8 V_{\text{ENH}}$ [9] (figure 3B). Le potentiel du couple $\text{Ag}^+_n/\text{Ag}^0_n$ augmente au fur et à mesure de la nucléarité n de l'agrégat, jusqu'à tendre vers une valeur limite d'environ $+0,4 V_{\text{ENH}}$ (cette valeur est un peu inférieure à celle du potentiel électrochimique du couple ion isolé/métal massif ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}_{\text{mét}}} = +0,8 V_{\text{ENH}}$), du fait de l'énergie d'adsorption des ions sur le métal [8]).

De ce fait, il apparaît que le potentiel du couple Ag^+/Ag^0 est trop négatif pour que les ions Ag^+ isolés puissent être réduits directement par $\text{POM}_{\text{réd}}$ (les potentiels de réduction des intermédiaires réduits de $\text{POM}_{\text{réd}}$, mesurés par électrochimie, sont entre $-0,68$ et $-0,20 V_{\text{ENH}}$, figure 3B), ni même par les radicaux de l'alcool ($E_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}/(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}} = -1,7 V_{\text{ENH}}$ à pH naturel [10]).

Puisque la réduction de Ag^+ est observée, il semble donc qu'elle soit rendue possible grâce à un déplacement des potentiels de réduction vers des valeurs moins négatives par le biais notamment d'une complexation des ions Ag^+ avec les radicaux de l'alcool [11] (comme cela a été déjà observé dans le cas d'expériences de radiolyse [9]). S'ensuivent alors des processus rapides de coalescence des agrégats d'argent entraînant leur croissance progressive.

Finalement, comme le potentiel des agrégats croît avec n [8], à partir d'une certaine nucléarité, la réduction directe par $\text{POM}_{\text{réd}}$ ou par les radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}$ devient possible, contribuant ainsi aussi au processus de réduction et de croissance de ces agrégats d'argent (figure 3A).

Il est à noter que des tests photocatalytiques similaires ont pu être effectués en milieu aéré en présence de dioxygène. Le seul effet observé a été une diminution de la vitesse globale du processus (environ 1,5 fois plus lent), du fait d'une réduction compétitive du dioxygène par $\text{POM}_{\text{réd}}$ et les radicaux de l'alcool.

Il est à noter également que la régénération de la porphyrine dans le cycle est totale car les bandes d'absorption ne sont pas modifiées en fin de réaction.

Systèmes multicouches POM-porphyrines

Afin de pouvoir récupérer aisément le catalyseur en fin de réaction, nous avons développé des catalyseurs hétérogènes à base de POM et de porphyrines supportés sur quartz. Dans ce but, nous avons formé des systèmes multicouches par la technique dite « layer-by-layer », c'est-à-dire en effectuant des trempages successifs de plaques de quartz alternativement dans des solutions de porphyrine cationique et de POM [12]. Les films croissent de manière uniforme, comme en témoigne le suivi des trempages effectué par spectroscopie d'absorption UV-visible. Le nombre de trempages permet ainsi un contrôle de l'épaisseur du film déposé.

Plongés dans une solution aqueuse de Ag_2SO_4 contenant du propan-2-ol et irradiés par de la lumière visible,

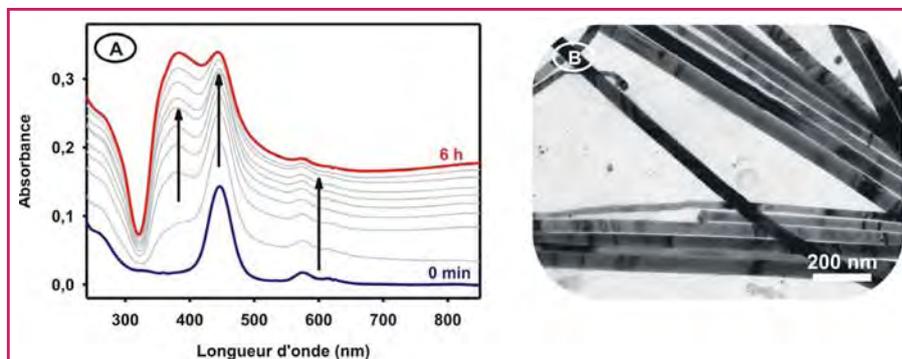


Figure 4 - (A) Spectres d'absorption UV-visible mesurés au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une plaque de quartz recouverte d'un film constitué de cinq bicouches de $\{\text{ZnTMPyP}^{4+}/[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}\}$ trempée dans une solution aqueuse désoxygénée contenant $80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de propan-2-ol. (B) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanofils d'argent obtenus.

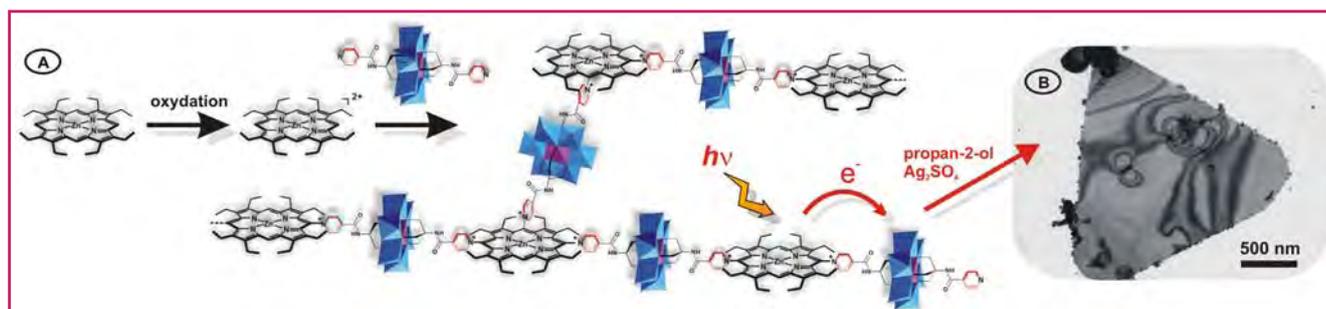


Figure 5 - (A) Copolymère formé par voie électrochimique entre une porphyrine et un POM de type Anderson ($[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{9-}$) substitué par deux groupes pyridyles pendants. (B) Les nanoparticules d'argent obtenues en photocatalyse sont de forme triangulaire, comme le montre ce cliché de microscopie électronique en transmission.

ces films conduisent aussi à la photoréduction des ions Ag^+ . Outre une augmentation de l'absorbance des agrégats au cours de l'irradiation lumineuse (figure 4A), les clichés de microscopie électronique en transmission effectués en fin de catalyse montrent la présence de longs nanofils d'argent, de longueur comprise entre 0,5 et 6 μm et d'épaisseur variant de 30 à 80 nm (figure 4B). La croissance des particules est donc influencée par l'interaction du système avec la surface. Le spectre plasmon des nanofils d'argent est bimodal (présence de deux directions principales de propagation) avec une bande vers 400 nm et un large étalement dans le rouge comme dans la figure 4A.

Obtention de copolymères POM-porphyrines

D'autres assemblages hybrides de type POM-porphyrines ont été également obtenus en changeant la nature des interactions entre les entités POM et porphyrines (complexes de coordination [13-14] ou composés covalents [15-16]).

Des copolymères POM-porphyrines ont notamment pu être synthétisés (figure 5A) [16]. En effet, nous avons montré que l'oxydation de porphyrines en présence de composés possédant deux groupes pyridyles entraîne la formation de polymères de porphyrines [17-18]. Cette méthode originale d'électropolymérisation de porphyrines est fondée sur le caractère électrophile des cations porphyriniques électrogénérés, qui peuvent alors subir des substitutions nucléophiles de pyridines par exemple. Pour l'obtention de ce copolymère, nous avons donc utilisé un POM substitué par deux groupes pyridyles pendants. Utilisé comme catalyseur hétérogène, ce polymère a également montré une bonne efficacité pour la réduction des ions Ag^+ (figure 5B).

Conclusion

Diverses stratégies, basées sur différents types d'interactions, ont ainsi pu être envisagées pour la formation d'assemblages photocatalyseurs hybrides de type POM-porphyrines. Certains d'entre eux consistent en des assemblages moléculaires solubles, pour la catalyse homogène, d'autres en des systèmes supportés, pour la catalyse hétérogène.

Les propriétés photocatalytiques ont été testées sur un système modèle, la réduction d'ions Ag^+ . Ces travaux sont les premiers, grâce à l'action photosensibilisatrice des

porphyrines, à étendre l'utilisation des propriétés catalytiques des POM sous lumière visible.

Le mécanisme réactionnel a pu être décomposé. Il repose sur l'existence d'abord d'un transfert électronique intramoléculaire depuis les porphyrines excitées vers les POM, puis d'une régénération des porphyrines oxydées par le propan-2-ol donnant un radical très réducteur.

Enfin, bien que tous les tests catalytiques aient été réalisés sur un système modèle simple, il est tout à fait envisageable d'étendre l'activité photocatalytique de ces systèmes hybrides à la photoréduction de cations de métaux lourds multivalents (Hg^{II} , Cr^{VI} , Pb^{II} , Cd^{II} ...) en vue d'applications environnementales, comme cela a déjà été fait via l'utilisation de POM seuls sous irradiation UV. Ce procédé catalytique pourrait également permettre la dégradation par voie oxydative de polluants organiques (pesticides, dérivés chlorés du phénol, colorants...), qui joueraient le rôle de donneur d'électrons à la place du propan-2-ol. L'utilisation de ce procédé à base de POM, qui serait bi-photocatalytique, pour partie réducteur ($\text{POM}_{\text{réd}}$) et pour partie oxydant (Porph_{ox}), pourrait être envisagée dans la dépollution des eaux.

Ces recherches ont été financées par le programme « Jeunes Chercheuses et Jeunes Chercheurs » de l'ANR (projet n° JC05_52437). Les auteurs souhaitent également remercier I. Lampre, S. Sorgues et C. Costa-Coquelard (Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud 11) ainsi que B. Hasenknopf et C. Allain (Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6) pour leurs contributions à ces travaux. Merci également à Jacqueline Belloni pour ses conseils avisés sur le manuscrit.

Notes et références

- (1) La méthode de Job s'appuie sur la détermination de l'écart de l'absorbance réelle du mélange par rapport à l'additivité normale des absorbances des composés en solution qui seraient hypothétiquement sans interaction mutuelle. La composition du mélange qui conduit à un écart maximal de l'absorbance par rapport à l'additivité normale des absorbances correspond à la stoechiométrie du complexe, tandis que la valeur de cet écart permet une estimation de la valeur de la constante de formation.
- (2) La résonance de plasmon est un phénomène propre aux nanoparticules métalliques. En effet, le nuage électronique (nommé plasmon de surface) à la surface des nanoparticules métalliques a la propriété d'entrer en résonance avec le champ électrique d'une radiation électromagnétique incidente (rayonnement lumineux par exemple). Ce processus d'interaction rayonnement-matière se produit seulement à une certaine fréquence du rayonnement électromagnétique, et il en résulte une oscillation (nommée résonance de plasmon de surface) collective et en phase de ces électrons de surface à cette même fréquence. Cette fréquence d'oscillation, ou fréquence de résonance, se situe en général dans la région spectrale de l'UV ou du visible (selon le métal, mais aussi selon la forme et la taille des nanoparticules). D'un point de vue spectral, ce phénomène de résonance conduit à l'apparition d'une bande d'absorption, nommée bande de plasmon, à cette fréquence de résonance.

- [1] Texier I., Giannotti C., Malato S., Richter C., Delaire J., Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate, *Catal. Today*, **1999**, *54*, p. 297.
- [2] Androulaki E., Hiskia A., Dimotikali D., Minero C., Calza P., Pelizzetti E. Papaconstantinou E., Light induced elimination of mono- and polychlorinated phenols from aqueous solutions by $PW_{12}O_{40}^{3-}$. The case of 2,4,6-trichlorophenol, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*(10), p. 2024.
- [3] Troupis A., Gkika E., Triantis T., Hiskia A., Papaconstantinou E., Photocatalytic reductive destruction of azo dyes by polyoxometallates: naphthol blue black, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, *188*, p. 272.
- [4] Troupis A., Triantis T. M., Gkika E., Hiskia A., Papaconstantinou A., Photocatalytic reductive-oxidative degradation of acid orange 7 by polyoxometallates, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**, *86*, p. 98.
- [5] Gkika E., Troupis A., Hiskia A., Papaconstantinou E., Photocatalytic reduction and recovery of mercury by polyoxometallates, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, *39*, p. 4242.
- [6] Gkika E., Troupis A., Hiskia A., Papaconstantinou E., Photocatalytic reduction of chromium and oxidation of organics by polyoxometallates, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, *62*, p. 28.
- [7] Schaming D., Costa-Coquelard C., Sorgues S., Ruhlmann L., Lampre I., Photocatalytic reduction of Ag_2SO_4 by electrostatic complexes formed by tetracationic zinc porphyrins and tetracobalt Dawson-derived sandwich polyanion, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2010**, *373*, p. 160.
- [8] Belloni J., Mostafavi M., Les agrégats, précurseurs des nanoparticules, *L'Act. Chim.*, **2011**, *348-349*, p. 13.
- [9] Henglein A., The reactivity of silver atoms in aqueous solutions (a γ -radiolysis study), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1977**, *81*, p. 556.
- [10] Schwarz H. A., Dodson R. W., Reduction potentials of CO_2^- and the alcohol radicals, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*(1), p. 409.
- [11] Costa-Coquelard C., Schaming D., Lampre I., Ruhlmann L., Photocatalytic reduction of Ag_2SO_4 by the Dawson anion $\alpha-[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ and tetracobalt sandwich complexes, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**, *84*, p. 835.
- [12] Schaming D., Farha R., Xu H., Goldmann M., Ruhlmann L., Formation and photocatalytic properties of nanocomposite films containing both tetracobalt Dawson-derived sandwich polyanions and tetracationic porphyrins, *Langmuir*, **2011**, *27*(1), p. 132.
- [13] Schaming D., Costa-Coquelard C., Lampre I., Sorgues S., Erard M., Liu X., Liu J., Sun L., Canny J., Thouvenot R., Ruhlmann L., Formation of a new hybrid complex via coordination interaction between 5,10,15-trityl-20-(4- and 3-pyridyl)porphyrin or 5,10,15-triphenyl-20-(4-pyridyl)porphyrin and the $\alpha-[MSiW_{11}O_{39}]^{6-}$ Keggin-type polyoxometalate (M = Co^{2+} and Ni^{2+}), *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, *363*, p. 2185.
- [14] Allain C., Favette S., Chamoreau L.-M., Vaissermann J., Ruhlmann L., Hasenknopf B., Hybrid organic-inorganic porphyrin-polyoxometalate complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, p. 3433.
- [15] Allain C., Schaming D., Karakostas N., Erard M., Sorgues S., Lampre I., Ruhlmann L., Hasenknopf B., Synthesis, electrochemical and photophysical properties of covalently linked porphyrin-polyoxometalates, article en préparation.
- [16] Schaming D., Allain C., Farha R., Goldmann M., Lobstein S., Giraudeau A., Hasenknopf B., Ruhlmann L., Synthesis and photocatalytic properties of mixed polyoxometalate-porphyrin copolymers obtained from Anderson-type polyoxomolybdates, *Langmuir*, **2010**, *26*(7), p. 5101.
- [17] Giraudeau A., Schaming D., Hao J., Farha R., Goldmann M., Ruhlmann L., A simple way for the electropolymerization of porphyrins, *J. Electroanal. Chem.*, **2010**, *638*, p. 70.
- [18] Schaming D., Ahmed I., Hao J., Alain-Rizzo V., Farha R., Goldmann M., Xu H., Giraudeau A., Audebert P., Ruhlmann L., Easy methods for the electropolymerization of porphyrins based on the oxidation of the macrocycles, *Electrochim. Acta*, **2011**, *56*, p. 10454.



D. Schaming



L. Ruhlmann

Delphine Schaming⁽¹⁾ a effectué sa thèse au Laboratoire de Chimie Physique* à l'Université Paris-Sud 11 et est actuellement chercheur post-doctoral à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse). Elle a reçu le **prix de thèse 2011 de la division de Chimie physique de la SCF**.

Laurent Ruhlmann, anciennement maître de conférences au Laboratoire de Chimie Physique* de l'Université Paris-Sud 11, est depuis septembre 2011 professeur à l'Institut de Chimie de Strasbourg**.

* Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000 CNRS/Université Paris-Sud 11, Bât. 349, F-91405 Orsay Cedex.

** Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, UMR 7177 CNRS/Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, F-67081 Strasbourg Cedex.

Courriel : lruhlmann@unistra.fr

(1) Courriel : delphine.schaming@gmail.com



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

Comment développer la compétitivité de la R & D européenne

II – La réponse des politiques

Régis Poisson

Résumé

La prise en compte de la complexité de l'innovation par les politiques est beaucoup plus récente qu'on ne l'imagine. Il a fallu attendre le milieu des années 2000 pour que cette prise de conscience soit effective et la rédaction du rapport Aho pour qu'un changement de cap radical s'effectue en préconisant une politique d'innovation tirée par la demande. On assiste depuis à une politique publique européenne qui peut s'articuler en trois directions : mise en place de politiques transversales, politique basées sur les entreprises, et clusters. Tout le monde apprécie les mesures d'encadrement du marché et l'encouragement de l'innovation. Le premier point noir est l'absence d'un brevet communautaire. Le second est le faible pourcentage (15 %) des dépenses de R & D financées par les fonds européens. Le troisième est la difficulté que rencontre l'ERA (European Research Area) à coordonner les actions de R & D venant des différents pays. À la suite de la crise, aussi bien les politiques que les entreprises ont enfin mesuré les menaces qui, en dehors de son endettement, pèsent sur l'Europe, son économie, son emploi et son cadre social. Ceci dit, l'Europe a encore de nombreux atouts sur lesquels il faut s'appuyer. Il faut continuer à consolider l'avantage concurrentiel des entreprises existantes et mettre tout en œuvre pour que se développent de nouvelles entreprises présentant des avantages concurrentiels pérennes. Ceci passe en priorité par l'innovation. Ce message a été entendu par les États et la Commission européenne, et cette dernière a lancé le programme 2020 dans lequel nous vivons.

Mots-clés

R & D, innovation, politique, Europe.

Abstract

How to foster the competitiveness of the European R&D. II - The answer of the politics

Politics took into account the complexity of innovation only recently. This awareness was effective in the middle of the 2000 years, when Aho report was published. It was at the origin of a radical change of direction advocating an innovation politic pulled by the demand. Since then, we witness a European public politic which articulates with three directions: implementation of transverse politics, politic based on companies, clusters. Everyone appreciates the market supporting measures and the incentive for innovation. The first black cloud is the absence of a unitary Community patent. The second one is the weakness of the percentage of R&D expenses (15%) funded by Europe. The great majority of public funding is coming directly from the countries for their own purpose. The third one is the difficulty met by ERA (European Research Area) to coordinate the R&D actions coming from the different countries. As a result of the crisis, both politics and companies were put in front of the existing threats that, outside of its debt, hang over Europe, its economy, its employment and its social framework. Nevertheless, Europe has still numerous true assets that can be relied on to draw alternative perspectives. We must keep on strengthening the competitive advantage of the existing companies and do everything that can be done to develop new companies with sustainable competitive advantages. This is going through innovation. This message has been heard by the States and the European Commission. The latter, following these recommendations, launched the 2020 program we are living in.

Keywords

R&D, innovation, politics, Europe.

Suite au traumatisme de la crise, ces dernières années, les industriels, les politiques et les universitaires se sont interrogés sur la situation dans le futur proche, l'attitude à avoir et les actions à entreprendre. L'interrogation majeure concerne l'évolution de notre positionnement concurrentiel au regard de l'évolution des pays en voie de développement et notamment les BRIC (Brésil, Russie, Inde et Chine).

Un des maillons de la compétitivité est l'innovation, elle-même sous-tendue notamment par la R & D. *L'Actualité Chimique*, à l'instar de la SCF, est très tournée vers la recherche et son paradigme. Nous nous sommes intéressés de plus près à la façon de développer la compétitivité de la

R & D européenne dans cette période de globalisation et d'émergence forte de nouvelles puissances.

Nous avons assisté à un certain nombre de réunions⁽¹⁾ sur le sujet et nous nous proposons à ce stade de faire état de l'analyse que l'on peut faire de la situation. Nous avons déjà évoqué la réponse des industriels dans le précédent numéro [1], voyons maintenant celle des politiques.

Les enquêtes communautaires sur l'innovation ont été mises en place au début des années 1990. Elles s'appuient au départ sur le *Manuel d'Oslo* (1992 et 1996) pour une approche harmonisée et précise du concept d'innovation [2].

Le nombre de données, provenant de plus en plus de pays, a permis d'affiner la perception de l'innovation et on considère que c'est le résultat du CIS4 (Fourth Community Innovation Survey) [3] en 2004 qui a conduit les politiques à percevoir que l'innovation ne se limitait pas au rapport dépenses de R & D sur production de brevets, mais relevait d'un processus beaucoup plus complexe. Sur cette base, le rapport Aho en 2006 préconise une politique de l'innovation tirée par la demande et constitue un changement de cap capital [4].

On assiste depuis à une politique publique qui peut s'articuler en trois directions : mise en place de politiques transversales, des politiques basées sur les entreprises, et les clusters, que nous allons discuter ici, avant d'aborder l'opinion des industriels et les perspectives d'avenir.

Le support à la capacité d'innovation des firmes, en général, par la mise en place de politiques transversales

Le rapport Aho indiquait que l'Europe se devait d'offrir à ses entreprises un marché favorable à l'innovation. Pour créer ce marché, il fallait prendre des mesures dans le domaine des réglementations, des normes, des marchés publics et des droits de propriété intellectuelle, et promouvoir une culture de l'innovation.

Ces recommandations ont été prises en compte :

- Les marchés publics représentent en Europe environ 15 % du PIB, c'est-à-dire un montant proche de 1 500 milliards d'euros. Les appels d'offre constituent une opportunité, non seulement pour le carnet de commandes des entreprises, mais aussi pour le développement de nouvelles technologies.
- En ce qui concerne la propriété industrielle, le brevet européen a été mis en place ; ceci est insuffisant car il s'assortit de dépôts nationaux. Le brevet unique couvrant toute l'Europe – comme c'est le cas par exemple aux États-Unis –, appelé communément le brevet communautaire, peine à se mettre en place mais devrait voir le jour bientôt.
- Des réglementations intégrant les valeurs morales, éthiques et sociétales (comme REACH par exemple) ont été mises en place. Dans un premier temps, elles coûtent du temps et de l'argent à tous les acteurs européens concernés, sans parler d'éventuelles délocalisations, mais elles sont susceptibles de créer des barrières à l'entrée du marché européen aux biens ne respectant pas la réglementation, et elles offrent des opportunités de créer, dans le futur, des avantages concurrentiels dans la mesure où ces réglementations s'étendront aux pays neufs.
- Le système européen de normes est déjà bien mis en place ; elles jouent pleinement leur rôle qui est de supprimer les barrières techniques empêchant les échanges dans le marché intérieur de l'Union européenne. Le marquage CE est un « passeport » pour une libre circulation dans les États membres, et ce label est normalement une garantie de qualité pour les citoyens européens. C'est d'autre part, *a priori*, une protection à l'entrée des produits importés.
- On assiste par ailleurs à la relance et au renforcement des instruments destinés à soutenir les capacités d'innovation des petites et moyennes entreprises à travers les programmes Eurostars d'EUREKA [5].
- Enfin, la mise en place de politiques fiscales incitatives se développe dans tous les États comme le CIR (crédit d'impôt recherche) en France [6].

Sous ces différents aspects, on peut considérer que les institutions européennes et les pays ont fait leur travail.

Des politiques basées sur les entreprises

On trouve en premier les plates-formes technologiques européennes (ETP) [7]. Démarrées en 2007, elles procurent un cadre où les entreprises peuvent établir collectivement des visions à long terme, des axes prioritaires de recherche et des plans d'actions (feuilles de route) sur un certain nombre de domaines technologiques où l'Europe peut trouver croissance, compétitivité et durabilité, au prix d'un sérieux effort de recherche et de développement technologique dans le moyen et le long terme.

Cinq domaines ont été définis : **énergie**, **TIC** (technologies de l'information et de la communication), **économie basée sur le bio**, **production et procédés**, **transport**, qui se déclinent en une quarantaine de plates-formes, dont *SusChem* (voir *tableau*). Trois de ces thèmes concernent la chimie d'une façon plus ou moins directe : énergie, production et procédés, économie basée sur le bio.

En **énergie**, on trouve sept plates-formes, dont toutes, à l'exception de la seconde, concernent la chimie : *Biofuels*, les combustibles d'origine bio [8] ; *Smart Grids*, les réseaux de distribution d'électricité intelligents [9] ; *TPWind*, les éoliennes [10] ; *Photovoltaics*, les panneaux solaires [11] ; *ZEP*, « Zero Emission fossil fuel Power plants », qui est centrée sur la Capture et le Stockage de CO₂ (CCS) [12] ; *SNETP*, « Sustainable Nuclear Energy Technology Platform », qui concerne les centrales nucléaires [13] ; et *RHC*, « Renewable Heating and Cooling », qui couvre la thermique solaire, le couple climatisation/chauffage et la géothermie [14].

Dans la partie **production et procédés**, on trouve les neuf plates-formes suivantes (dont *SusChem*), plus ou moins directement associés à la chimie : *ECTP*, « European Construction Technology Platform », qui a pour but de développer la compétitivité du secteur de la construction [15] ; *ESTEP*, « European Steel Technology Platform », idem pour la fabrication de l'acier [16] ; *ETP SMR*, « European Technology Platform on Sustainable Mineral Resources », pour moderniser et reformater un des piliers fondamentaux de l'économie européenne, à savoir le secteur de l'extraction et du traitement des minéraux [17] ; *Manufuture*, dont la mission est de proposer, développer et implémenter une stratégie basée sur la recherche et l'innovation capable d'accélérer la vitesse de transformation de l'industrie vers des produits, des procédés et des services de haute valeur ajoutée, assurant un emploi de haute qualification et gagnant

Énergie	TIC	Économie basée sur le bio	Production et procédés	Transport
Biofuels	ARTEMIS	FABRE TP	ECTP	ACARE
Smart Grids	ENIAC	Food	ESTEP	ERRAC
TPWind	ISI	GAH	ETP SMR	ERTRAC
Photovoltaics	Net!Works	NanoMedicine	Manufuture	Waterborne
ZEP	NEM	Plants	FTC	ESTP
SNETP	NESSI	Forestry	WSSTP	
RHC	EUROP		SusChem	
	EPoSS		EuMaT	
	Photonics21		Industrial Safety	

Les plates-formes technologiques européennes (ETP) (d'après [7b] ; dernière mise à jour : 01/06/11).

une part majeure de la production manufacturière mondiale dans la future économie dirigée par la connaissance [18]. Et oui ! ; *FTC*, « Future of Textiles for Clothing », qui concerne les textiles techniques [19] ; *WSSTP*, « ETP for water », qui concerne les technologies et le management de l'eau [20] ; *EuMaT*, « European Technology Platform for Advanced Engineering Materials and Technologies », qui constitue le barycentre des actions sur les matériaux, y compris sur les nanomatériaux [21] ; *Industrial Safety*, la sécurité pour une croissance durable de l'industrie européenne [22] ; et *SusChem*, pour une chimie durable avec ses quatre axes [23] : l'eau (apporter des solutions originales pour le management de l'eau), les matières premières (mieux utiliser les matières premières et développer le recyclage), des villes intelligentes (nouveau concepts et matériaux dans une construction durable), une utilisation efficace de nos ressources dans les procédés industriels.

L'économie basée sur le bio est aussi liée à la chimie : les êtres vivants sont tous des « usines chimiques » plus ou moins sophistiquées. Quatre plates-formes sont clairement impactées par la chimie : *NanoMedicine*, qui développe des nanotechnologies dans le domaine de la santé (détection, diagnostic, soins) ; *Food*, dans la mesure où tous les aliments sont des molécules chimiques ou sont constitués de molécules chimiques ; *Plants* et *Forestry*, pour la chimie et l'énergie d'origine végétale (pour les mauvais esprits français, *FABRE TP* n'a rien à voir avec les Laboratoires Pierre Fabre, mais est l'acronyme de « Farm Animal Breeding and REproduction Technology Platform »).

Six initiatives⁽²⁾, issues des réflexions pilotées par des entreprises dans ce cadre, se sont concrétisées dans le programme de coopération spécifique du programme cadre FP7 sous forme de partenariats public/privé intitulés les « Joint Technology Initiatives » (JTI) [24].

Par ailleurs, la Commission et des représentants des secteurs de l'automobile, de la construction et de l'industrie manufacturière se sont également mis d'accord pour soutenir spécifiquement trois projets sous forme de partenariats public/privé (PPP) (usines du futur, bâtiments économes en énergie, voitures vertes) [25].

Le dernier chantier, ouvert en 2008, concerne les grands défis sociétaux [26]. Sur proposition de la Commission, les États membres développent et mettent en place un agenda de recherche stratégique commun qui prend en compte les défis sociétaux majeurs. Trois « Joint Programming Initiatives » ont démarré de façon opérationnelle en 2010 dans les domaines suivants [27] : « Agriculture, Food Security and Climate Change », « Cultural Heritage and Global Change, a new challenge for Europe » et « A Healthy Diet for a Healthy Life ».

Les clusters

Dans le souci de favoriser l'innovation, le regroupement d'acteurs paraît un moyen de favoriser, par fertilisation croisée, les nouvelles idées, donc d'apporter des pistes d'innovation et de développer des PME. Les technopoles existent depuis les années 1960, par exemple Sophia Antipolis en France (devenue parc scientifique), mais aussi en Catalogne, au pays basque espagnol, etc.

Sur cette base, un certain nombre de régions européennes ont développé des avantages concurrentiels dans des activités spécifiques : les services financiers

(Londres), la pétrochimie (Anvers), les fleurs (Hollande), la biopharmacie (région frontalière Suède/Danemark).

La politique des clusters se généralise : en France, ce sont les **pôles de compétitivité**. Le nombre de pôles en Europe est impressionnant [28] : on compte plus de 150 pôles, 450 clusters managers [28], dont une cinquantaine de pôles en Europe sur le thème des nanotechnologies.

L'opinion des industriels

Tout le monde apprécie les mesures d'encadrement du marché et l'encouragement de l'innovation, mais il y a plusieurs points noirs. Le premier est l'absence d'un brevet communautaire. Mais aussi, compte tenu de la complexité des programmes européens, il est difficile de s'y retrouver, notamment pour les petites structures, et corollairement, la partie administrative et financière est très lourde.

Plus grave : même s'ils relèvent de bonnes intentions, ces programmes ne représentent *stricto sensu* que 15 % des dépenses publiques de R & D en Europe. La grande majorité des financements publics viennent directement des États pour leur propre usage [29].

Enfin, la coordination des actions de R & D venant des différents États peine à se mettre en place ; le fameux ERA (European Research Area) qui prône cette coordination n'arrive pas à vaincre l'individualisme des États [29].

Un exemple : le projet Quaero [30], créé lors de la conférence ministérielle franco-allemande d'avril 2005 ; la France et l'Allemagne se sont unies autour de ce programme (consortium) de recherche et développement sur les principes des moteurs de recherche. Une scission s'est faite assez vite (dès 2006). L'Allemagne, sous la houlette de SAP, a souhaité porter son propre projet, THESEUS, avec une approche sémantique sur les moteurs de recherche. La France est restée sur le projet Quaero, qui a été plus axé sur les multimédias et auquel participent quelques Allemands. Les projets restent, fort heureusement, complémentaires.

Par ailleurs, pour illustrer la complexité, THESEUS est aussi le nom d'un autre projet financé par l'Europe récemment démarré, sur les technologies innovantes pour la protection du réseau côtier dans le cadre du changement climatique [31] !

Personne ne conteste l'importance de la mise en place de clusters en Europe et le fait qu'ils soient à la source de croissance à long terme. Mais cela prend du temps et nécessite qu'ils aient une certaine taille. Le rêve est la mise en place de pôles mondiaux économiques et scientifiques comme Silicon Valley et Bangalore [32].

Le succès mitigé des clusters régionaux est dû au fait qu'ils oublient parfois de s'appuyer sur quelques grandes sociétés locales pour avoir un effet de levier. Par ailleurs, les sociétés ne sont pas forcément partie prenante d'une organisation ou d'un endroit, au seul motif de trouver un financement.

L'avenir

À la suite de la crise, aussi bien les politiques que les entreprises ont mesuré les menaces qui pèsent sur l'Europe, son économie et son cadre social. De nombreux contacts ont eu lieu entre des organisations *ad hoc* nationales (comme Futuris en France, voir *encadré 1*) ou européennes. C'est le cas notamment de l'ERT (European Round Table of Industrialists, voir *encadré 2*) [33], forum informel rassemblant les dirigeants des 45 principales entreprises multinationales

européennes, et couvrant un large spectre de secteurs industriels et technologiques. Son but : promouvoir la compétitivité et la croissance de l'Europe.

L'ERT a tiré un signal d'alarme sur la menace réelle de voir l'Europe perdre sa base industrielle et technologique, ce qui entraînerait de nombreuses pertes d'emplois. Il préconise la mise en place, de toute urgence, de politiques ambitieuses pour relever ces défis.

En dehors de la globalisation, et de la protection des personnes et de l'environnement, des tendances lourdes menacent l'économie de l'Europe. Le vieillissement de la population fait partie des problèmes. Nous rencontrons déjà une pénurie de talents. Le système de retraite public va être de plus en plus sous tension. Les systèmes de santé et le secteur des soins doivent être adaptés. Tout ceci est connu depuis des décades, mais peu a été fait.

S'ajoute à ceci une crise d'endettement. Il convient donc d'agir vite.

La priorité principale est de revenir à un système économique durable, permettant d'ajuster nos systèmes à la nouvelle structure de population. Une chose est claire : une partie importante de la réponse est de retrouver la croissance, mais pas seulement une croissance financière. Il faut une croissance qui soit pérenne, qui se renforce et qui permette la création d'une prospérité retrouvée. Ceci suppose d'avoir des entreprises présentant des avantages concurrentiels, et ceci passe en priorité par l'innovation.

Ce message a été entendu par les États et la Commission européenne. Cette dernière a lancé, suite à ces consultations, le **programme « Stratégie Europe 2020 »** dans lequel nous vivons (voir *encadré 3* page 44) [34].

Tous les acteurs souhaitent une meilleure cohérence des programmes régionaux, nationaux et européens. Notamment, **l'espace européen de recherche (ERA)**, qui a de la peine à se mettre en place, **doit être renforcé pour assurer la coordination des initiatives nationales.**

Conclusion et commentaires

L'Europe, qui a beaucoup œuvré sur le respect de la concurrence à l'intérieur de ses frontières, est consciente de la nécessité de développer maintenant des groupes puissants pour affronter la concurrence extérieure.

Les programmes européens sont des processus lourds qui sont assez bien ciblés pour que les grandes entreprises se développent, et au pire sauvent leur business.

Mais si quelque part ces programmes portent leurs fruits, c'est dans le domaine de l'invention, en aidant les entreprises à « sortir de la boîte ». Mais cela ne suffit pas. En effet, pour innover, il faut être à l'affût de la demande, parfaitement la cerner et savoir saisir les opportunités. Cette démarche demande des moyens humains importants et hautement qualifiés ; il faut s'assurer qu'ils existent et qu'ils sont mis en œuvre. Sinon l'objectif poursuivi n'est pas atteint. Dans la plupart des cas, ces moyens et cette démarche existent dans les grandes entreprises.

L'objectif reste aussi de développer de nouvelles entreprises sur des marchés en forte croissance. C'est la condition *sine qua non* pour créer des emplois en Europe. À cet égard, les start-up ou les PME s'inscrivant dans cette perspective bénéficient de l'aide à l'invention, et les pouvoirs publics et les investisseurs jouent de mieux en mieux le jeu.

Il n'en reste pas moins que le système européen est mal adapté aux petites structures, du fait notamment de la lourdeur des dossiers et des contraintes administratives.

Encadré 1

L'ANRT et FutuRIS

L'Association nationale de la recherche et de la technologie (ANRT) rassemble les acteurs publics et privés de la recherche et de l'innovation. Ses trois actions principales sont les conventions CIFRE, la plate-forme de prospective FutuRIS et, avec le service Europe, l'amélioration des pratiques de recherche partenariale.

La plate-forme FutuRIS assure un suivi du système français de recherche et d'innovation (SFRI) dans son environnement international et explore ses évolutions. Elle diffuse ses analyses et ses recommandations en direction des décideurs publics et privés et publie chaque année un ouvrage de référence.

FutuRIS est soutenue par une trentaine de contributeurs (ministères, agences, institutions de recherche, entreprises), avec l'appui des Académies des sciences et des technologies.

Lieu de débats et d'échanges, elle tente d'influer utilement le débat public en apportant des idées pragmatiques et de favoriser la réflexion pour la définition des politiques publiques et les stratégies de recherche et d'innovation des entreprises.

L'objectif majeur est de mettre en perspective les évolutions du système français de recherche et d'innovation. Ses missions sont triples : analyser les évolutions du SFRI ; approfondir des sujets majeurs ; et aider à promouvoir les bonnes pratiques, en appliquant la méthode FutuRIS fondée sur la prospective et le travail collectif des acteurs.

• www.anrt.asso.fr/fr/futuris/accueil.jsp

Encadré 2

L'ERT

L'ERT (European Round Table of Industrialists) est un forum informel rassemblant les dirigeants des 45 principales entreprises multinationales européennes. Il couvre un large spectre de secteurs industriels et technologiques. Les entreprises des membres de l'ERT cumulent ensemble un chiffre d'affaires de 1 600 milliards d'euros et sous-tendent 6,6 millions d'emplois en Europe.

Les actions de l'ERT aident à renforcer et soutenir les principales conditions qui sont à l'origine de l'innovation et de l'esprit d'entreprise d'une manière générale dans l'économie. Ces conditions font partie de l'environnement concurrentiel dans le cadre duquel se déroule l'activité économique et sont le résultat des actions entreprises par les gouvernements, les institutions publiques et celles du secteur privé.

L'ERT entretient des relations privilégiées avec l'EIRMA (European Industrial Research Management Association), citée dans la première partie de cet article [1].

L'ERT se fait l'avocat des politiques, aussi bien aux niveaux national qu'euro-péen, qui aident à la création de conditions nécessaires pour améliorer la croissance et l'emploi en Europe.

Son président actuel est Leif Johnson, président de Volvo.

• www.ert.eu ; www.eirma.org

En ce qui concerne le processus d'innovation *stricto sensu* évoqué plus haut, les PME, voire les PMI, sont mal équipées. Pour se développer et grandir, elles ont besoin d'aides matérielle et humaine. Un simple consultant, aussi brillant soit-il, sera faire un diagnostic sur la pertinence du marché ciblé et du produit dans ce marché. Mais ce n'est qu'un point de départ. Des moyens humains doivent être intégrés dans l'entreprise pour aller sur place mieux comprendre la demande, rencontrer ceux par qui elle est portée, s'assurer de la pertinence du produit, etc.

Les politiques sont mal à l'aise sur ce point et par conséquence, il en va de même pour les investisseurs. Ce sujet est très grave, et malheureusement, tout le monde en parle mais personne ne fait quoi que ce soit. La solution n'est-elle pas tout simplement dans l'intégration de jeunes seniors (retraités), moyennant un complément de salaire modeste ?

Encadré 3

« Stratégie Europe 2020 »

La Commission européenne a lancé en mars 2010 « Stratégie Europe 2020 » pour sortir de la crise et préparer l'économie de l'Union européenne pour la décennie à venir.

La crise a mis en relief des questions fondamentales et des tendances non viables que nous ne pouvons plus nous permettre d'ignorer. L'Europe connaît un déficit de croissance qui met notre avenir en péril. Il nous faut résolument surmonter nos faiblesses et exploiter nos forces, qui sont nombreuses. Nous devons bâtir un nouveau modèle économique fondé sur la connaissance, une économie sobre en carbone et des taux d'emplois élevés. Cette bataille doit mobiliser l'ensemble des intervenants en Europe.

Avant toute chose, l'Europe doit tirer les leçons de la crise économique et financière mondiale. Nos économies sont intrinsèquement liées. Aucun État membre n'est en mesure de relever efficacement à lui seul les défis mondiaux. Nous sommes plus forts en agissant de concert et une sortie de crise réussie dépend en conséquence d'une coordination étroite de nos politiques économiques. Faute de quoi, il pourrait nous en coûter une « décennie perdue », caractérisée par un déclin relatif, une croissance constamment en berne et des niveaux de chômage structurellement élevés.

La Commission distingue trois grands moteurs de croissance, à mettre en œuvre aux niveaux européen et nationaux au moyen d'actions concrètes : une croissance intelligente (promouvoir la connaissance, l'innovation, l'éducation et la société numérique), une croissance durable (rendre notre production plus économe en ressources tout en dopant notre compétitivité) et une croissance inclusive (renforcer la participation au marché du travail, l'acquisition de compétences et la lutte contre la pauvreté). Cinq objectifs ont été fixés en vue de définir la place qui devrait être celle de l'Union européenne d'ici 2020 et à l'aune desquels les progrès peuvent être mesurés :

- 75 % de la population âgée de 20 à 64 ans devrait avoir un emploi ;
- 3 % du PIB de l'Union européenne devrait être investi dans la R & D ;
- les objectifs dits « 20/20/20 » en matière de climat et d'énergie doivent être atteints ;
- le taux d'abandon scolaire devrait être ramené au-dessous de la barre des 10 %, et au moins 40 % des jeunes générations devraient obtenir un titre ou un diplôme ;
- il conviendrait de réduire de 20 millions le nombre de personnes menacées par la pauvreté.

• Sources :

http://ec.europa.eu/eu2020/index_fr.htm
<http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=IP/10/225&format=HTML&aged=0&language=FR>

Restons optimistes, l'Europe a de nombreux atouts :

- elle peut profiter du support public pour ce qui concerne les grands défis et l'utiliser pour prendre le leadership dans le domaine du développement durable ;
- elle compte un marché intérieur de 500 millions de personnes ;
- la diversité des cultures et des histoires peut constituer une source d'invention ;
- si on y est attentif, l'Europe peut former des personnels de tous les niveaux et de grande qualité ;
- les marchés publics représentent, comme on l'a vu, un potentiel important (1 500 milliards d'euros) pour nourrir les carnets de commande et pour développer des innovations ;
- la démarche des grands défis peut être porteuse d'inventions si on ne sombre pas dans l'utopie.

Reste aux entreprises, aux pays européens et à leurs pouvoirs politiques de prendre conscience de tout cela, d'être pro-actifs dans cette perspective, et pourquoi pas, d'optimiser la synergie entre les peuples d'idées (notamment les sudistes, dont la France) et les peuples de réalisateurs (comme les nordistes).

Notes et références

- [1] Réunion dans le cadre de l'EIRMA (European Industrial Research Management Association), 27-28 janvier 2011 ; colloque Futuris, 4 mars 2011 ; les Ateliers de compétitivité (DGCIS et IGPDE), 19 mai 2011 ; Assemblée générale des ingénieurs et scientifiques de France, 25 mai 2011.
- [2] Innovative Medicines Initiative (IMI), Embedded Computing Systems (ARTEMIS), Aeronautics and Air Transport (Clean Sky), Nanoelectronics Technologies 2020 (ENIAC), Hydrogen and Fuel Cells Initiative (FCH), Global Monitoring for Environment and Security (GMES).
- [1] Poisson R., Comment développer la compétitivité de la R & D européenne. I - La réponse du monde industriel, *L'Act. Chim.*, **2012**, 360-361, p. 90.
- [2] www.oecd.org/dataoecd/35/58/2367554.pdf
- [3] Présentation des enquêtes Innovation (CIS) par Jean-Marc Béguin (Insee, directeur des statistiques), « Les ateliers de compétitivité » (DGCIS et IGPDE), 19 mai 2011 ; www.oecd.org/dataoecd/52/35/40140021.pdf.
- [4] www.eua.be/Libraries/Page_files/aho_report.sflb.ashx
- [5] www.finance-innovation.org/files/file5580932.pdf ; www.eurostars-eureka.eu/what.do
- [6] http://media-enseignementsup-recherche.gouv.fr/file/CIR/38/7/CIR04-10_147387.pdf
- [7] a) http://cordis.europa.eu/technology-platforms/home_en.html ; b) http://cordis.europa.eu/technology-platforms/individual_en.html
- [8] http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/draft_vision_report_en.pdf
- [9] www.smartgrids.eu.com
- [10] www.windplatform.eu
- [11] www.photovoltaiic-conference.com
- [12] www.zero-emissionplatform.eu
- [13] www.snetp.eu/www/snetp/images/stories/Docs-GenA/draft-programme.pdf
- [14] www.rhc-platform.org ; www.tecsol.fr/RafrSol2/index.htm
- [15] www.ectp.org
- [16] <http://cordis.europa.eu/estep>
- [17] www.etpsmr.org
- [18] www.manufuture.org
- [19] www.manufuture.org/workshop_milan_2004/06%20Filiep%20Libeert.pdf
- [20] www.wsstp.eu/files/WSSTPX0001/position%20paper/Position%20on%20Green%20Paper%2020-06%202011.pdf
- [21] <http://eumat.eu>
- [22] www.industrialsafety-tp.org
- [23] www.suschem.org
- [24] <http://cordis.europa.eu/fp7/jtis>
- [25] www.med2europe.eu/fileadmin/documents/documents/PDF/Plan_de_Relance_Europeen_PPP.pdf
- [26] www.earto.eu/fileadmin/content/03_Publications/GrandChallengesFinalBoard3.pdf
- [27] http://ec.europa.eu/research/era/pdf/citizen-summary_en.pdf
- [28] www.clusterobservatory.eu/index.html ; www.industrie.gouv.fr/enjeux/innovation/europe/clusters.html ; www.proinno-europe.eu/cluster-excellenceeu/newsroom/european-cluster-collaboration-platform-steadily-growing-benefit-knowl
- [29] L'Union de l'innovation et l'Espace européen de la recherche : l'émergence des acteurs stratégiques ?, www.anrt.asso.fr/fr/futuris/colloques-old.jsp?p=30&p3=8
- [30] <http://en.wikipedia.org/wiki/Quaero>
- [31] <http://www.theseusproject.eu>
- [32] www.iimahd.ernet.in/publications/data/2006-05-02rbsant.pdf
- [33] www.ert.eu
- [34] http://ec.europa.eu/france/news/evenements/europe-2020/index_fr.htm ; <http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=IP/10/225&format=HTML&aged=0&language=FR>



Régis Poisson, retraité, a consacré sa carrière à la R & D et à l'innovation dans l'industrie chimique. Membre de l'EIRMA (à titre individuel), il dirige la société de conseil en innovation AETV-Balard*.

* Courriel : Regis.poisson@aetv-balard.com
www.aetv-balard.com

Synthèse de complexes inorganiques aux propriétés optoélectroniques

La communication entre deux domaines de la chimie et ses applications aux OLED présentées aux étudiants

Gurvan Magadur, Talal Mallah et Ally Aukauloo

Résumé

La chimie inorganique englobe un large panel de connaissances allant de la chimie de synthèse à la spectroscopie. Cet ensemble peut être acquis par les étudiants du premier cycle universitaire grâce à un enseignement expérimental adéquat. Les travaux pratiques permettent d'aborder les différentes facettes de la chimie, en montrant ainsi les aspects fondamentaux et les applications potentielles. On peut citer notamment les dispositifs optoélectroniques (LED, photovoltaïque), magnétiques, ainsi que la catalyse chimique ou biologique. Cet article présente un mode opératoire de synthèse d'un ligand organique, le bisalophen, puis sa complexation par des métaux de transition comme le cuivre et le nickel. Il a été réalisé en séance de TP (3 h) par des élèves de la Faculté d'Orsay (Université Paris 11). La synthèse du ligand organique illustre la réaction de formation des imines, et celle des complexes de cuivre et de nickel les réactions de complexation et de site de complexation. Les méthodes de synthèse et l'analyse détaillée des caractérisations des produits obtenus sont présentées.

Mots-clés

Enseignement, travaux pratiques, chimie inorganique, imines, complexation, cuivre, nickel.

Abstract

A linkage between two domains of chemistry through the synthesis of inorganic complexes during practical works

To understand inorganic chemistry, the students must acquire several notions of different fields of chemistry. Practical sessions based on it can help them to broaden their point of view toward chemistry by doing organic and complexation experiments, and present to them several recent and useful applications (LED and magnetic, catalytic or biological applications). This paper presents a procedure for the synthesis of an organic ligand, the bisalophen, and its complexation by copper(II) and nickel(II) metal ions. It has been successfully realized in 3h by students of University Paris 11 and illustrates the imine formation as well as complexation (reaction and site of reaction). Finally, the work-up of the reaction and the full characterization of the products (^1H NMR, IR, TLC and UV-visible) are detailed.

Keywords

Teaching, practical work, inorganic chemistry, imine, complexation, copper, nickel.

La communication entre domaines de la chimie

Lors du premier cycle universitaire en France, la chimie est arbitrairement découpée en différents blocs. L'étudiant découvre ou approfondit alors des matières comme la chimie organique, la chimie inorganique (anciennement minérale), la chimie des solutions, la chimie du solide, la chimie physique et bien d'autres encore, sans réussir à tisser des liens entre les différents enseignements. L'apprentissage de ces matières se fait souvent indépendamment les unes des autres, ce qui empêche l'étudiant d'avoir une vue d'ensemble et un certain recul, pourtant nécessaire puisqu'actuellement, les domaines se recoupent de plus en plus en recherche. Ainsi, faire appel aux connaissances d'une autre branche de la chimie peut parfois débloquer de manière efficace les problèmes rencontrés dans sa propre branche. La chimie inorganique illustre parfaitement ce point de vue,

avec la nécessité de faire appel à la chimie organique pour la synthèse de ligands, à la chimie physique pour les caractérisations spectroscopiques, ainsi qu'aux calculs quantiques pour l'interprétation orbitale et la rationalisation des phénomènes étudiés. Une séance de travaux pratique de chimie inorganique apparaît comme idéale pour permettre aux étudiants de créer par l'expérimentation un lien entre différents domaines, ici la chimie organique (à travers une réaction classique de synthèse d'imine) et la chimie des solutions (à travers la notion de complexation).

Contexte de l'étude

Depuis une vingtaine d'années, les technologies dans les domaines télévisuel et informatique ne cessent de changer et de s'améliorer. Ainsi, deux grands types de nouveaux composés sont apparus sur le marché : les OLED (« organic light-emitting diode », diode électroluminescente) et les



Figure 1 - Écran plat souple réalisé à l'aide de la technologie OLED (© Athowon, Desire (2008) - « Sony Working on Bendable, Folding OLED Screens »).



Figure 2 - Ensemble de circuits souples de type TFT (obtenu par Kiyoshi Yase (deputy director), Hirobumi Ushijima (leader), Institut de recherche en photonique de l'AIST et Institut d'innovation chimique du Japon (JCII), DR).

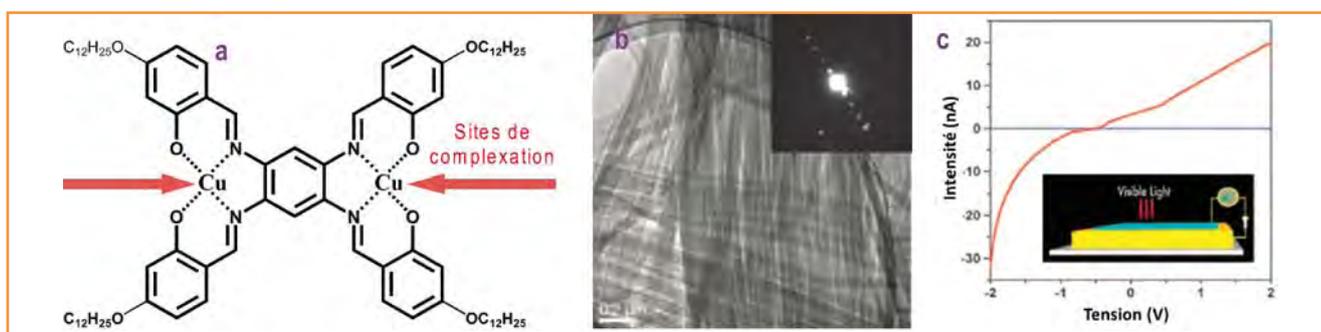


Figure 3 - a) Molécule de Cu_2 bisalophen substituée par quatre groupements dodécyloxy. b) Image des films de bisalophen par microscopie à transmission électronique et fluorescence de ce film [3]. c) Évolution du courant et de la tension à travers le film de Cu_2 bisalophen lorsqu'il est éclairé par une source de lumière UV-visible [3].

TFT (« thin film transistor »). Comme leur nom l'indique, les premières produisent de la lumière à partir d'un courant électrique (domaine de l'optoélectronique). Elles sont constituées de plusieurs couches de semi-conducteurs de molécules organiques placées entre deux électrodes transparentes et sont principalement utilisées pour les écrans plats – qui peuvent même être souples (figure 1).

Les seconds sont des composants électroniques de type interrupteur (trois électrodes et plusieurs couches minces de molécules organiques/inorganiques) qui, de par leurs faibles dimensions et leur haute conductivité, sont très intéressants pour réaliser de l'électronique d'affichage (écrans plats, imagerie médicale) (figure 2).

Les salen/salophen ou bases de Schiff forment une famille de ligands organiques très utilisés pour réaliser des complexes aux multiples propriétés (optique, électronique, magnétique, catalyse) [1-2]. Le bisalophen appartient à cette famille et son complexe de cuivre présente les propriétés électroniques requises pour former la partie active des dispositifs optoélectroniques. En effet, lorsqu'un film solide de molécules de Cu_2 bisalophen est réalisé, celui-ci présente des propriétés optiques intéressantes (voir les spectres d'absorption obtenus lors des travaux pratiques), mais également des propriétés de transport électronique fortement améliorées par la présence de l'élément cuivre (figure 3) [3].

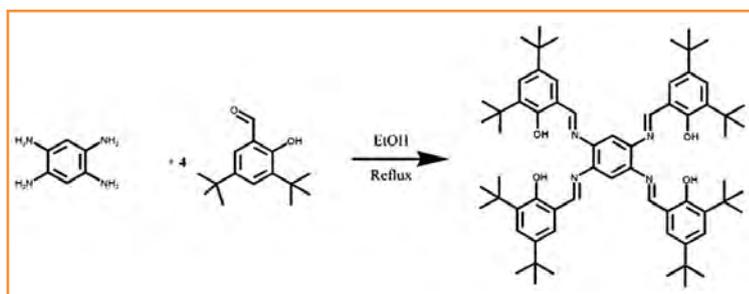


Figure 4 - Schéma de synthèse du bisalophen.

Le bisalophen est obtenu dans l'éthanol à partir d'un dérivé du salicylaldéhyde et de benzène tétramine (figure 4). Les groupes amines réalisent une addition nucléophile sur les carbones électrophiles des doubles liaisons $\text{C}=\text{O}$, conduisant après élimination d'eau à la formation de fonctions imines (double liaison $\text{C}=\text{N}$). En raison de la grande insolubilité du bisalophen, des groupements tertio-butyl sont ajoutés à l'aldéhyde, rendant le produit soluble dans des solvants usuels tels que le dichlorométhane⁽¹⁾. On peut alors remarquer la présence de deux sites de complexation (appelés aussi cavités) sur le ligand obtenu, lieu où les métaux tels que le cuivre et le nickel vont pouvoir venir se loger, formant ainsi les complexes Cu_2 bisalophen et Ni_2 bisalophen. Lors de la

formation de ces liaisons avec le métal au sein des sites, les hétéroatomes (O et N) riches en électrons vont participer à la liaison en transférant deux de leurs électrons au métal. Expérimentalement, un reflux dans du méthanol de bisalophen en présence d'acétate de cuivre ou de nickel permet d'obtenir les complexes désirés. L'utilisation des sels d'acétate permet une déprotonation des phénols et conduit donc à la complexation des ions métalliques.

Le mode opératoire suivant, aisé à mettre en œuvre et relativement rapide, va permettre aux étudiants de faire appel à la fois à leurs connaissances en chimie organique et à celles en chimie des solutions.

Mode opératoire

Produits chimiques

3,5-ditertbutylsalicylaldéhyde ($M = 234,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $mp = 59-61 \text{ }^\circ\text{C}$, pureté 99 %), 1,2,4,5-benzène-tétramine-tétrahydrochlorure ($M = 284,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $mp = 84 \text{ }^\circ\text{C}$, pureté 100 %), acétate de cuivre(II) ($M = 181,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $mp = 115 \text{ }^\circ\text{C}$, pureté $\geq 99 \%$), acétate de nickel(II) ($M = 248,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $mp = 230 \text{ }^\circ\text{C}$, pureté $\geq 99 \%$), éthanol absolu, méthanol, dichlorométhane.

Protocole

Dans un ballon de 100 mL, introduire 0,2 g de 1,2,4,5-benzène-tétramine-tétrahydrochlorure (0,70 mmol), 0,66 g de 3,5-ditertbutylsalicylaldéhyde (2,8 mmol, pureté 99 %) et 20 mL d'éthanol absolu. Adapter un réfrigérant et chauffer le milieu réactionnel sous agitation à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (reflux) pendant 1 h. Observer la formation d'un précipité jaune. Laisser revenir à température ambiante, puis refroidir à l'aide d'un bain de glace. Essorer sur fritté ou Büchner, puis laver le solide à l'aide de deux fois 10 mL d'éthanol froid. Sécher le solide sous vide puis le déposer à l'étuve. Rendement moyen du bisalophen obtenu : 75 %.

Dans un bicol de 100 mL muni d'une ampoule de coulée, introduire 0,2 g de bisalophen (0,2 mmol) dans 10 mL de dichlorométhane et agiter vigoureusement. Dans un bécher de 100 mL, introduire 73 mg (0,4 mmol) d'acétate de cuivre(II) ou 99 mg (0,4 mmol) d'acétate de nickel(II) dans 25 mL de méthanol et agiter vigoureusement jusqu'à dissolution du composé. Adapter un réfrigérant au ballon de 100 mL et verser le contenu du bécher dans l'ampoule de coulée. Verser le contenu de l'ampoule de coulée dans le ballon sous agitation et porter le mélange à reflux ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) pendant 20 mn. Observer la coloration du milieu (rouge pour le cuivre, violet foncé pour le nickel). Laisser revenir à température ambiante, puis refroidir à l'aide d'un bain de glace. Essorer sur fritté ou Büchner, puis laver le solide à l'aide de deux fois 10 mL de méthanol froid. Sécher le solide sous vide puis le déposer à l'étuve. Rendement moyen observé pour cette étape : 95 % pour le cuivre, 85 % pour le nickel.

Analyse des résultats

Suivi de la réaction et rendement

La réaction peut être suivie si le temps le permet par chromatographie sur couche mince (CCM) pour le bisalophen ou absorption UV-visible pour les complexes. Il suffit alors de vérifier l'obtention progressive d'une seule

tache sur la plaque CCM et de mesurer l'évolution temporelle de l'absorbance correspondant aux bandes d'absorption propres aux complexes situées entre 400 et 500 nm en UV.

Les étudiants ont obtenu un rendement moyen de 71 % pour la synthèse du complexe de cuivre et de 64 % pour la synthèse de son analogue de nickel.

Caractérisations

• CCM sur silice (bisalophen uniquement)

L'éluant utilisé est un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (9:1). La révélation s'effectue sous une lampe UV. Le bisalophen présente un rapport frontal de 0,67 alors que les réactifs présentent des rapports frontaux de 0,97 (aldéhyde) et 0,21 (tétramine).

• Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR des réactifs et du bisalophen ont été réalisés (figure 5). L'obtention d'imines est mise en évidence par :

- la disparition de la bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ de l'aldéhyde de départ vers 1690 cm^{-1} ;
- la disparition des deux bandes de vibration d'élongation des liaisons $\text{N}-\text{H}$ de la tétramine de départ vers 3380 et 3390 cm^{-1} ;
- l'apparition d'une bande de vibration d'élongation de la double liaison $\text{C}=\text{N}$ pour le produit vers 1620 cm^{-1} .

• Spectroscopie RMN ^1H

Les spectres RMN ^1H de l'aldéhyde et de la tétramine de départ et du bisalophen obtenu par les étudiants ont été réalisés (figure 6). Le signal correspondant au proton très déblindé de l'aldéhyde vers 9,9 ppm et celui correspondant à la tétramine vers 1,5 ppm disparaissent sur le spectre du

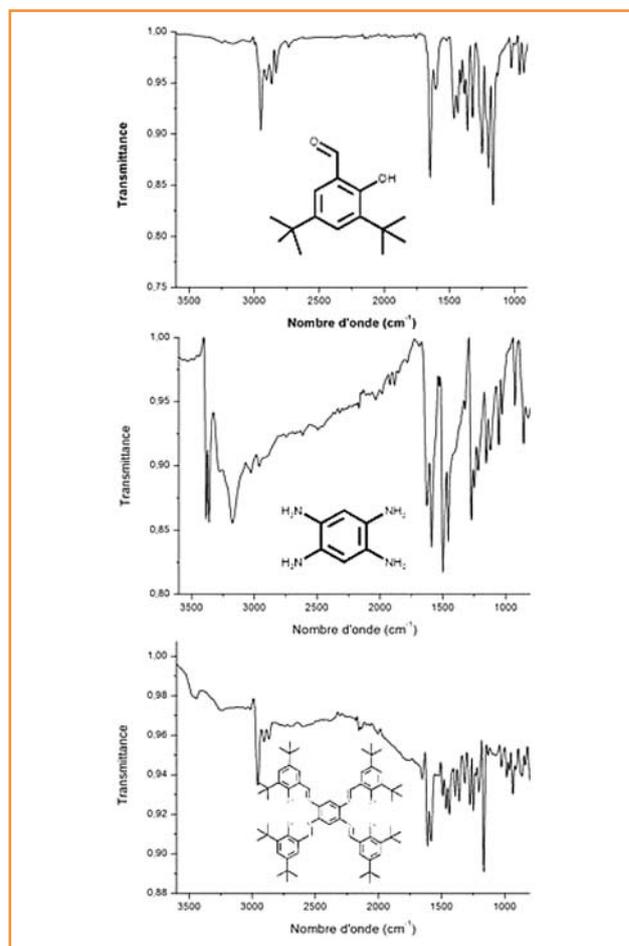


Figure 5 - Spectres infrarouge de l'aldéhyde (haut), de la tétramine (milieu) et du bisalophen obtenu (bas).

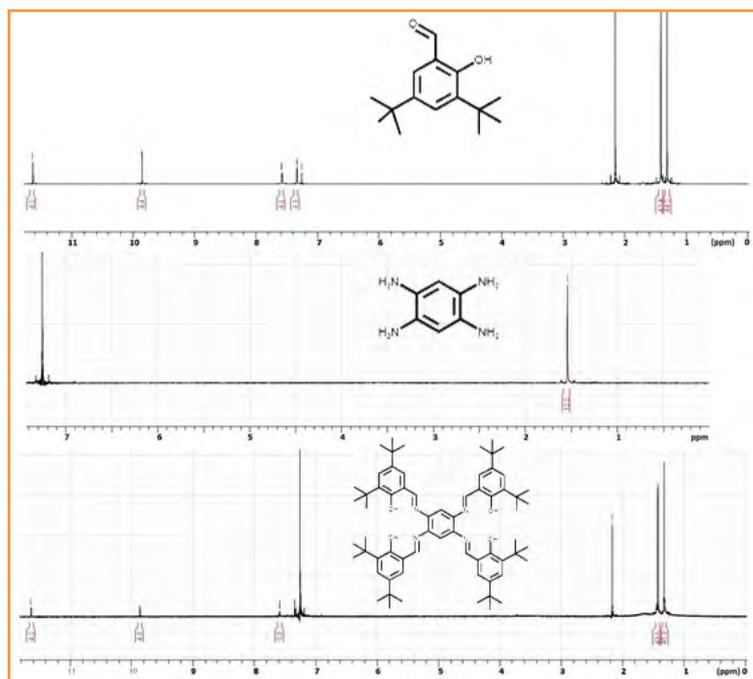


Figure 6 - Spectres RMN ^1H (DMSO deutéré pour le premier, CDCl_3 pour les deux du bas, 300 MHz, 25 °C) de l'aldéhyde (haut), de la tétraamine (milieu) et du bisalophen (bas).

bisalophen. Un signal correspondant au proton de l'imine formée apparaît également sur le spectre du bisalophen vers 9,8 ppm.

• Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible du bisalophen et de ses deux complexes Cu_2 bisalophen et Ni_2 bisalophen ont été obtenus en solution dans du CH_2Cl_2 dans des cuves de 1 cm en quartz (figure 7). Les bandes d'absorption sur le spectre d'absorption du ligand sont fortement modifiées lorsqu'on introduit les métaux dans les sites de complexation. En plus de la modification des bandes de transfert de charge de type π - π^* (2) propres au ligand (de 250 à 410 nm), des doubles bandes apparaissent dans le cas du cuivre et du nickel (de 410 à 600 nm). Ce sont des bandes caractéristiques de transfert de charge métal-ligand, mettant en avant le succès de la complexation des métaux dans les cavités du bisalophen(3).

Ouverture

Lors des discussions avec les étudiants, notamment sur les applications de ces molécules, il a été envisagé de

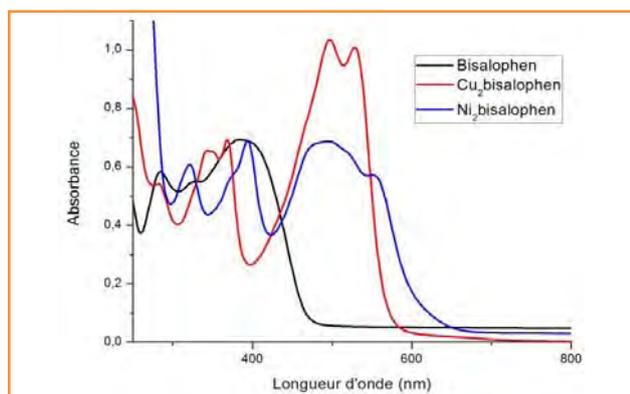


Figure 7 - Spectres d'absorption des molécules et complexes synthétisés (CH_2Cl_2 , cuves de 1 cm en quartz).

réaliser, lors du second cycle universitaire, une séance de travaux pratiques où une couche fine de ces molécules serait déposée sur des électrodes de manière à étudier leurs propriétés optoélectroniques. De plus, en se basant sur les travaux de recherche actuels de notre équipe, il a été envisagé de confronter les étudiants, toujours lors du second cycle universitaire, à la mise en place de dispositifs de type transistor à base de nanotubes de carbone (matériau très en vogue), les nouvelles propriétés optoélectroniques du système pouvant être étudiées relativement aisément [4].

Conclusion

La synthèse de molécules aux applications courantes ainsi que le parallèle établi entre deux domaines de la chimie a séduit les étudiants. Les manipulations réalisées leur ont permis d'être confrontés à des techniques essentielles (CCM, UV-visible, montage de chimie organique) et d'en découvrir une nouvelle (spectroscopie IR). Les notions de ligand organique et de site de complexation ont été assimilées.–

L'une des questions récurrente des étudiants a été de savoir comment les molécules synthétisées étaient utilisées lors du passage aux TFT et OLED. Ceci pourrait conduire à des travaux pratiques lors du second cycle universitaire mettant en jeu des manipulations à l'interface chimie-électronique.

Notes et références

- (1) La présence de groupements de type tertibutyl renforce les interactions de van der Waals entre les espèces et le solvant, favorisant ainsi leur dissolution dans ce dernier.
 - (2) Les bandes de transfert de charge de type π - π^* correspondent à des transitions électroniques (obtenues grâce à une excitation lumineuse) entre les orbitales moléculaires liantes de symétrie π (axiale) et les orbitales moléculaires antiliantes de symétrie axiale (type π^*).
 - (3) Les bandes de transfert de charge de type métal-ligand (ou MLCT) correspondent à des transitions électroniques (obtenues grâce à une excitation lumineuse) entre les orbitales moléculaires à fort caractère métallique et les orbitales moléculaires à fort caractère du ligand (antiliantes). Ici, la complexation des métaux par le ligand génère de nouvelles orbitales moléculaires dont certaines possèdent un fort caractère métallique (permettant ainsi la transition électronique).
- [1] Pietrangelo A., Sih B.C., Boden B.N., Wang Z., Li Q., Chou K.C., MacLachlan M.J., Wolf M.O., Nonlinear optical properties of Schiff-base-containing conductive polymer films electrodeposited in microgravity, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, p. 2280.
- [2] Koner S., Saha S., Mallah T., Okamoto K.I., End-on double azido bridged copper(II) complex with (N, N, O) Schiff base: synthesis, structure and magnetic study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2004**, 65(4), p. 697.
- [3] Chen L., Wang L., Gao X., Nagase S., Honsho Y., Saeki A., Seki S., Jiang D., The non-covalent assembly of benzene-bridged metallosalen dimers: photoconductive tapes with large carrier mobility and spatially distinctive conduction anisotropy, *Chem. Comm.*, **2009**, p. 3119.
- [4] Magadur G., Lauret J.S., Cojocar C.S., Huc V., Mallah T., *J. Am. Chem. Soc.*, soumis.



G. Magadur



T. Mallah



A. Aukauloo

Ancien élève agrégé de l'École Normale Supérieure de Cachan, **Gurvan Magadur** (auteur correspondant) est doctorant au Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI) de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (Université Paris-Sud 11)*.

Talal Mallah est professeur des universités à Paris-Sud 11 et directeur du LCI*. Professeur des universités à Paris-Sud 11, **Ally Aukauloo** effectue ses recherches au LCI* et au sein de l'iBiTec-S du CEA de Saclay.

* Laboratoire de Chimie Inorganique, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris-Sud 11, F-91405 Orsay.
Courriels : gurvan.magadur@u-psud.fr, talal.mallah@u-psud.fr, ally.aukauloo@u-psud.fr

Le Club d'histoire de la chimie a fêté ses vingt ans !

Parcours historique (1991-2011)

Danielle Fauque

Du groupe des historiens de la chimie au Club d'histoire de la chimie

Le groupe qui s'appellera *Club des historiens de la chimie*, puis *Club d'histoire de la chimie*, s'est réuni la première fois le 8 juin 1990 à l'Université de Nanterre à l'initiative de Bernadette Bensaude-Vincent, philosophe et historienne de la chimie de l'Université de Paris 10-Nanterre. Au cours de rencontres occasionnelles, certains historiens de la chimie, professionnels ou amateurs, avaient souhaité davantage de contacts et de discussions sur leur travail. B. Bensaude-Vincent avait alors proposé de les réunir de façon informelle pour échanger des informations, présenter leurs recherches et partager les intérêts que chacun avait pour l'histoire de la chimie.

Treize personnes répondirent à son appel du 27 avril [1], dont neuf chimistes de formation ou de métier, deux historiens de formation et une philosophe. Leurs intérêts étaient principalement centrés sur la Révolution française et le XIX^e siècle ; un seul travaillait sur le XX^e siècle. Ils approchaient l'histoire de la chimie de façon diversifiée, couvrant l'histoire des techniques, des métiers, des concepts, des théories et de leur diffusion, de l'enseignement de la chimie, les biographies, mais peu travaillaient sur les institutions. Ces recherches étaient valorisées par divers moyens : articles, livres, éditions critiques d'œuvres originales, DEA ou thèses en cours, montages d'expositions... Tous firent part des difficultés rencontrées : isolement et manque d'échanges, accès malaisés aux sources, conditions de travail et financières difficiles. On suggéra alors de faire circuler l'information, de coordonner des recherches autour de thèmes fédérateurs comme l'étude des rapports entre science et techniques, de favoriser le travail en équipe sur un projet, de développer des produits pour l'enseignement. En conséquence, ils songèrent à former un groupe informel servant d'organe de liaison, et d'organiser une rencontre trimestrielle sous forme d'une demi-journée de séminaire [2].

Le premier séminaire, organisé par C. Bailleux, eut lieu le 3 décembre suivant à la Direction des études et recherches d'EDF (Saint-Denis). C. Kounélis et L. Nekoval présentèrent respectivement la théorie atomique au XIX^e siècle et la réception du système périodique de Mendeleïev en France. L'après-midi, la discussion porta sur un projet d'insertion de ce qu'il fut alors décidé d'appeler le « Club des historiens de la chimie » au sein soit de la Société de Chimie Industrielle (SCI), soit de la Société Française de Chimie (SFC) [3], sans conclure.

Le second séminaire s'est tenu le 18 mars 1991 au siège des ingénieurs et scientifiques de France (Paris). Grâce à l'intervention de B. Bensaude-Vincent, David J. Rhees, chercheur américain invité au Centre de recherche en histoire des sciences et des techniques (CRHST) de la Villette cette année-là, avait accepté de nous présenter *The rise of educational advertising at Dupont (1916-1950)*. Ce séminaire inaugura la dimension internationale de nos activités.

Les réunions se sont succédé courant 1991 en divers lieux, puis l'École supérieure de physique et de chimie industrielles

de la Ville de Paris (ESPCI) s'est avérée le lieu privilégié des rencontres. Monique Monnerie, conservateur de la bibliothèque de l'ESPCI, a accepté d'effectuer le secrétariat. Puis il fut décidé d'officialiser le groupe. Le nom *Club d'historiens de la chimie* pouvait sembler trop restrictif ; il fut décidé de prendre le nom de *Club d'histoire de la chimie*, exprimant l'ouverture à toutes les sensibilités voulue par les promoteurs. Ce nom fut adopté lors de l'Assemblée générale (AG) constitutive du 14 octobre 1991, où les statuts élaborés durant l'été furent discutés et approuvés. Un Conseil d'administration (CA) se réunit le 27 novembre pour vérification et dernières approbations. Le Bureau était constitué par B. Bensaude-Vincent, présidente, C. Bailleux, vice-président, M. Monnerie, secrétaire, et D. Fauque, trésorière, qui déposa les statuts le 29 novembre à la Préfecture de Paris. Parmi les promoteurs de cette nouvelle association, étaient présents Jean Jacques, directeur de recherches au Collège de France, Georges Bram, professeur de chimie organique à l'Université Paris-Sud 11, André Grelon (aujourd'hui directeur d'études à l'EHESS), et Roger Christophe, ingénieur chimiste, ancien élève de Maurice Daumas [4]. Le *Journal officiel* n° 52 du 25 décembre 1991 annonçait publiquement la naissance du Club d'histoire de la chimie (CHC) dont le siège social était établi à l'ESPCI [5].

En mars 1992, un logo fut adopté et déposé à l'INPI [6]. Mais dès la fin de 1992, l'appellation « Club », choisie après de longues discussions au sein d'un groupe qui voulait réunir amateurs et professionnels de l'histoire de la chimie, parut difficile à conserver, en particulier pour obtenir des subventions auprès des instances officielles. Une lettre circulaire proposant un changement de nom fut élaborée courant août, et le Bureau décida de mettre la question à l'ordre du jour de l'AG du 9 novembre. Dans cette lettre, la présidente rappelait l'origine de la formation du CHC et ses objectifs, les travaux déjà réalisés et ceux en cours, ainsi que les projets pour l'année à venir, dont deux projets internationaux. Ainsi, ajoutait-elle, le mot « Club », *ce nom de baptême choisi lors de notre première assemblée générale, s'il traduit bien l'enthousiasme et la convivialité qui caractérisent chacune de nos réunions de travail, risque à terme de devenir une gêne pour entreprendre des démarches auprès des institutions académiques en France comme à l'étranger. Tout en veillant à conserver la qualité de nos relations, ne serait-il pas souhaitable de changer le nom de notre organisation et d'adopter un titre plus semblable à celui d'autres associations homologues ?* [, comme :] *Association pour l'histoire de la chimie... , Groupe français d'histoire de la chimie ou Groupe d'histoire de la chimie, Organisation pour l'histoire de la chimie* » [7]. Au terme de cette journée du 9 novembre, consacrée à l'œuvre d'Henri Moissan (1852-1907), l'Assemblée générale, après des échanges assez passionnés, tint à conserver le nom de *Club d'histoire de la chimie*, car finalement, le caractère informel paraissait l'aspect le plus caractéristique de nos réunions.



L'intégration à la Société Française de Chimie

En 1994, le CHC comptait environ 70 membres, dont beaucoup de chimistes, membres de la SFC. À la fin de son mandat, B. Bensaude-Vincent souhaitait ne pas se représenter. Claude Viel, qui s'était porté candidat, fut élu président, avec Étienne Roth comme vice-président, et effectua deux mandats. Membre de la SFC, il prit à cœur de rattacher le CHC à la SFC et initia les séances communes avec la Société d'histoire de la pharmacie (SHP).

Les discussions avec la SFC durèrent jusqu'en 1997. Le 4 octobre 1996, l'Assemblée générale du CHC vota à l'unanimité des membres présents le principe du rattachement à la SFC, en tant que groupe thématique, accueilli par la division Enseignement [8]. En intégrant la SFC, le CHC bénéficierait d'une infrastructure administrative et d'un appui logistique, de l'annonce de ses réunions dans *L'Actualité Chimique*, et de son hébergement sur le site Internet de la société. Le Conseil d'administration de la SFC donna son accord le 2 avril pour la conversion du CHC en un groupe thématique [9]. Après une dernière discussion, il fut accepté que le CHC gardât son nom, auquel serait accolé « groupe thématique de la SFC ». La seule exigence de la SFC était qu'au moins un membre du Bureau du CHC soit membre de la SFC (aujourd'hui, le CA est composé pour 60 % de membres de la SFC). Gérard Montel, rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*, devint d'ailleurs un des administrateurs toujours très encourageant de notre Club. Les membres de la SFC devenaient membres de droit du CHC, et en contrepartie, la SFC versait une « contribution » forfaitaire pour notre fonctionnement. Le courrier du CHC portait maintenant deux logos : celui de la SFC et le sien, et le Club comptait plus de 600 membres. Dorénavant, le CHC prit une allure de croisière, et, année après année, il a travaillé, et a travaillé beaucoup, comme le montre l'étude des archives.

Cinq présidentes et un président

De 1991 à 2011, cinq présidentes et un président ont assumé la charge d'animer le Club, assistés des membres du CA : à B. Bensaude-Vincent (1991-1994) et C. Viel (1995-2000) succédèrent Marika Blondel-Mégrelis (2001-2004), Laurence Lestel (2005), Josette Fournier (2006), à nouveau L. Lestel (2007-2008), et Danielle Fauque (2009-2011). Au cours de ces vingt ans, en dehors de leur mandat présidentiel, les quatre présidentes ont souvent occupé un poste d'administrateur du CHC. Plusieurs fidèles des premières heures ont tenu à participer au CA : Jacques Bourdais, G. Bram, R. Christophe, Jacques Dubar, Michel Golfier, J. Jacques, E. Roth... Roger Christophe s'est particulièrement engagé et a joué un rôle de conseil constant ; ses connaissances dans le domaine de l'histoire de la chimie analytique et de l'industrie chimique ont permis de répondre à nombre de demandes d'information adressées au CHC durant ces deux décennies. Pour le remercier de son dévouement et de sa fidélité sans faille, le Conseil d'administration du 8 décembre 2011 l'a élu membre d'honneur.

« Les travaux et les jours »

Jusqu'en 1996, les séances trimestrielles ont eu lieu le plus souvent à l'ESPCI, et ensuite au siège de la SFC. Nous avons reçu des conférenciers prestigieux et entendu des témoignages historiques. Des historiens professionnels ont succédé à des chimistes historiens, des doctorants à des seniors témoins d'événements de la chimie ayant marqué leur vie. Des chercheurs étrangers ont été invités à participer à ces journées, comme Isabelle Stengers (Belgique, 1993), Alan Rocke (États-Unis, 1994), Christoph Meinel (Allemagne, 1995), Elena Zaitseva (Russie, 2010), Luigi Cerruti (Italie, 2010) ou Keiko Kawashima

(Japon, 2011). Ludwig Lewicki (Ludwigshafen, All.), descendant de Justus von Liebig, a participé de nombreuses fois à nos activités, devenant même membre du CA à titre étranger en 2000 [10].

Durant ces vingt ans, entre 200 et 250 communications ont été données ; toutes les branches de la chimie ont été abordées. Plusieurs de ces exposés ont été publiés dans *L'Actualité Chimique* et des membres du CHC ont régulièrement contribué à nourrir la rubrique histoire de la revue, ou pris en charge un dossier ou un numéro thématique. Notons ainsi : le dossier *Lavoisier* en 1994, année du bicentenaire de la mort du savant, sous la responsabilité de D. Fauque [11] ; le numéro spécial *Nourrir les hommes, hier et demain. Apports de la chimie*, sous la responsabilité de C. Viel [12] ; la publication en 2004-2005 par M. Blondel-Mégrelis des *Journées Grignard* qu'elle organisa en 2003 [13].

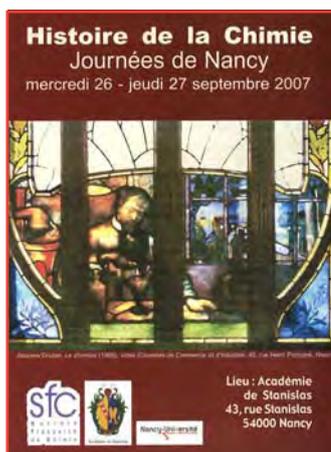
Les présidents du CHC ont organisé chaque année un colloque, le plus souvent en partenariat, parfois délocalisé. En 1994 notamment, s'est tenu à Mulhouse le colloque sur *La chimie et l'Alsace*, organisé par G. Bram avec l'aide de Gérard Emptoz, Jean-Michel et Nicole Chezeau [14]. G. Bram fut un membre actif de notre jeune association, sans vouloir entrer dans le CA. Il eut à cœur de l'associer à plusieurs autres manifestations nationales, en particulier au colloque *La chimie dans la société, son rôle, son image* (Biarritz, mars 1994). Comme pour plusieurs des manifestations suivantes dans lesquelles le CHC a été impliqué, l'histoire de la chimie et des thèmes qui lui sont liés était abordée à côté et en complémentarité



avec les thèmes contemporains, dont les questions de société [15]. L'histoire apporte un éclairage pertinent pour répondre à ce questionnement permanent de la place de la chimie et de sa perception par la société civile. En 1999, à l'ENCPB, le colloque *Nourrir les hommes, hier et aujourd'hui* sous la responsabilité de C. Viel a aussi ajouté une dimension actuelle à l'histoire de la chimie, montrant combien les progrès actuels sont liés au passé, comme il semble toujours aujourd'hui nécessaire de le rappeler. Ces colloques ont aussi accueilli des conférenciers étrangers.



Parmi les journées nationales, citons à l'ESPCI : *Cristaux et molécules* (1992) ; la journée consacrée à l'histoire de la radioactivité (1993), où Bertrand Goldschmidt a témoigné de ce qu'il avait vécu ; *Les chimistes français et l'industrie* (1995). À *L'histoire des poudres et explosifs* (1998, Sevran), sous la responsabilité de J. Dubar et C. Viel, ont succédé les *Journées Victor Grignard et le Traitement de chimie organique* (2003, Lyon) organisées par M. Blondel-Mégrelis, puis le colloque *Symétrie et asymétrie* (2004, Lyon) sous sa responsabilité et celle de Philippe Joussaud. En 2007, L. Lestel organisait le colloque *Des chimistes aux Conseils d'hygiène, XIX^e-XX^e siècles*, en partenariat avec le CNAM [16]. En 2010, à l'ESPCI, la célébration du 150^e anniversaire du Congrès de Karlsruhe était organisée par P. Laszlo, D. Fauque et C. Kounélis [17]. En 2011, en partenariat avec le CRHST et Universcience, une journée d'études sur *Les femmes chimistes en France au XX^e siècle* a eu lieu le 8 mars, journée de la femme, à la Cité des sciences et de l'industrie, dans le cadre de l'Année internationale de la chimie [18].

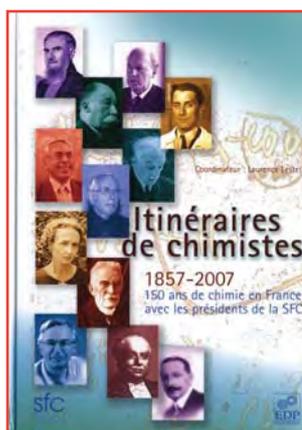


Des colloques sur deux jours ont également été organisés, comme les deux colloques avec les universités de province, qui relient l'histoire locale et générale de la chimie à la chimie d'aujourd'hui, organisés par J. Fournier, l'un à Marseille en 2006 avec Henri Tachoire, l'autre à Nancy en 2007 avec Jean-Louis Rivaill [19]. Et aussi en 2009, quand D. Fauque et Brigitte Ducrot (historienne de l'art) présentaient *La chimie et l'art du feu* en partenariat avec la Manufacture de Sèvres [20].

Séances communes avec la Société d'histoire de la pharmacie

Dès que le CHC fut associé à la SFC, C. Viel, membre de la SHP, entreprit d'organiser des séminaires communs aux deux sociétés. Le premier eut lieu le 21 mars 1998 dans la salle des Actes de la Faculté de pharmacie sur le thème *Interaction chimie-pharmacie. Quelques exemples historiques*. Cette séance commune devint vite une tradition, et pratiquement chaque année, les deux associations se réunissent autour d'un thème commun, soit à la Faculté de pharmacie, soit au siège de la SCF. Par exemple, ont ainsi été célébrés le 150^e anniversaire de la mort de Charles Gerhardt (2006) [21] et le bicentenaire de la mort de Fourcroy (2010) [22], étudiés *L'histoire des colorants* (2004) [23], *Le Conseil supérieur d'hygiène publique en France* et *Bibliophiles et bibliophilie* (2008) [24], et *La pharmacie dans les traités de chimie* (2011) [25]. Un membre de la SHP appartient au CA du Club, afin de faciliter les échanges et d'aider à l'organisation de séances communes. Des communications données dans le cadre de ces séances ont été publiées dans la *Revue d'histoire de la pharmacie*.

D'un dictionnaire à l'autre : Itinéraires de chimistes (2005-2007)



Plusieurs membres du Club ont participé à la réalisation du *Dictionnaire biographique des professeurs du CNAM*, sous la direction d'A. Grelon et C. Fontanon, pour lequel des réunions ont eu lieu dès 1992 dans le cadre des séances du CHC [26]. Fort de cette expérience, le CHC a bien voulu mener une nouvelle entreprise de ce genre, concernant cette fois la Société chimique elle-même.

Le 150^e anniversaire de la fondation de la Société chimique (1857-2007) fut l'occasion de lancer ce projet. Il s'agissait de publier un recueil de notices biographiques des présidents de la Société, idée proposée par J. Fournier, alors vice-présidente du CHC. L. Lestel, présidente en exercice, fut chargée de la coordination. Ce fut le grand ouvrage de son mandat. Il fallut être à la fois souple et exigeant afin que chaque notice entre dans le cadre uniforme d'une publication collective de type dictionnaire, avec des normes d'édition rigoureuses imposées par EDP Sciences, éditeur de l'ouvrage. Cet ouvrage, entièrement financé par la SFC,

constitue une ressource de premier ordre ; il est en usuel à la BNF, comme dans les bibliothèques universitaires. L. Lestel y a consacré son temps et son talent pendant trois années. Cet ouvrage a marqué profondément la vie du CHC. L'entreprise a abouti à la publication en décembre 2007 d'un beau livre de 88 notices, écrites par 49 rédacteurs dont la majorité adhéraient à la SFC [27].

Une internationalisation régulière

Une communauté internationale d'historiens de la chimie

Écrire l'histoire de la chimie (1993)

Dès l'origine, notre association a voulu créer des liens et entretenir des échanges avec des chercheurs étrangers. B. Bensaude-Vincent a ainsi organisé deux colloques en partenariat avec des institutions à vocation internationale. Dans les années 1990, les approches de l'histoire des sciences se diversifiaient, faisant entrer de plus en plus d'aspects contextuels dans l'étude d'un savant et de son œuvre. Plusieurs « Histoire de la chimie » en langue anglaise ou française sont parues dans les années 1992-1993 [28]. Il semblait pertinent d'organiser un colloque, *Writing the History of Chemistry/Écrire l'histoire de la chimie*, offrant l'opportunité d'un débat historiographique général sur l'écriture de l'histoire d'une discipline scientifique. Le 28 mai 1993, à l'Université de Paris 10-Nanterre, treize intervenants dont dix étrangers ont exposé leurs points de vue. Le CNRS, la Bibliothèque de France, l'European Foundation for Science (ESF) et l'Université de Nanterre avaient assuré la partie financière [29].

Lavoisier in European context (1994)

Le second colloque international pour lequel le CHC a été la structure accueillante en France faisait partie d'un projet de recherche européen, pris complètement en charge par l'ESF de 1992 à 1997, sur *l'Évolution de la chimie de 1789 à 1918*, et qui donna lieu à plusieurs publications [30]. En 1994, année de la chimie et bicentenaire de la mort de Lavoisier, la nomenclature chimique venait en premier lieu dans la discussion. M. Monnerie eut la lourde tâche de l'organiser à l'ESPCI, alors sous la direction de Pierre-Gilles de Gennes, qui avait tout de suite donné son accord. Durant les 9 et 10 mai 1994, sous la responsabilité de B. Bensaude-Vincent et de Ferdinando Abbri (Italie), *Negotiating a new language for chemistry: Lavoisier in European context* révéla des aspects insoupçonnés de la diffusion de la nomenclature proposée par Lavoisier et ses collègues en Europe. Cette approche en quelque sorte géographique, par localités, étudiait les rapports des centres de recherche de l'époque avec les foyers périphériques et révélait la richesse des recherches entreprises à cette époque en chimie en Europe [31].

Renouveler le patrimoine de la chimie au XXI^e siècle (2011)

Dernièrement, dans le cadre de l'Année internationale de la chimie, le CHC s'est aussi engagé à organiser le colloque bi-annuel de la Commission internationale d'histoire de la chimie moderne (CHMC), commission de la division Histoire des sciences et des techniques (DHST) de l'Union internationale d'histoire et de philosophie des sciences (IUHPS), ICSU de l'UNESCO. Ce colloque, dit CHMC 2011, a reçu le label AIC 2011 par le Comité Ambition Chimie et le label IYC 2011 par l'IUPAC. Le thème portait sur l'étude des ressources qu'offraient les nouvelles technologies pour la préservation, l'utilisation et la valorisation du patrimoine de la chimie au XXI^e siècle : *Renouveler le patrimoine de la chimie au XXI^e siècle : échanges et débats sur la conservation, la présentation et l'utilisation des sources, des sites et des objets de la chimie*. Le colloque, qui s'est déroulé à Paris du 21 au 24 juin 2011 en trois lieux (Académie des sciences, ESPCI ParisTech et Maison de la Chimie), a réuni entre 80 et

90 participants de seize nationalités différentes : Japon, Brésil, États-Unis, Canada, Russie, et en Europe : Allemagne, Belgique, Espagne, Estonie, France, Grande-Bretagne, Italie, Norvège, Pays-Bas, Portugal, Suisse. Le livret des résumés des interventions est téléchargeable sur le site du colloque [32].

Cet événement n'aurait pu se dérouler sans le mécénat du Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche et du Ministère de la Culture et de la Communication, Direction générale de la langue française et des langues de France (DGLFLF) qui a permis la prise en charge de la traduction simultanée. Le soutien financier du CNRS, de la Fondation de la Maison de la Chimie, de l'ESPCI ParisTech, de la SCF, du Comité national français d'histoire et de philosophie des sciences (attaché à l'Académie des sciences), du Groupe d'histoire et de diffusion des sciences d'Orsay, et de la Commission elle-même, basée à Regensburg, a contribué à la bonne santé financière de l'événement. Des industries chimiques se sont montrées généreuses : AREVA, Arkema, BASF France.

Des liens privilégiés avec la Belgique

M. Blondel-Mégrelis et Brigitte Van Tiggelen, présidente de l'association belge Mémosciences, ont initié les *Journées franco-belges*. La première journée d'étude conjointe de la division d'Histoire de la chimie de la Société royale de chimie, du Club d'histoire de la chimie de la SFC et de la Sectie historiek de la KVCV s'est déroulée à Louvain en 2004, sur le thème des *Chimistes et pharmaciens experts dans la société civile au XIX^e siècle* [33]. En 2006 et 2009, le CHC recevait les chercheurs belges à Paris [34]. La quatrième journée franco-belge s'est déroulée en novembre 2011 au Palais des académies à Bruxelles, sur la célébration du bicentenaire de l'hypothèse d'Avogadro : *Atomes, molécules et éléments. L'impact de l'hypothèse d'Avogadro* [35]. Initialement établies pour étudier les échanges entre les chimistes français et belges, ces journées s'ouvrent maintenant à un monde plus large, toujours tournées vers la francophonie puisque la majorité des interventions se fait en français.

Relations européennes

Les sociétés savantes européennes de la chimie étaient d'abord réunies dans une fédération (FESC), puis maintenant dans le groupe EuCheMS qui comporte, outre les divisions chimiques habituelles, des « working parties » plus spécialisés [36] (voir le rapport d'activité de 2011 [37]). Approché en 1997, le CHC a suivi les conférences internationales organisées par ce groupe en Europe.

En 2005, comme déléguée, M. Blondel-Mégrelis a représenté la SFC à Lisbonne, puis L. Lestel en 2007 à Louvain, D. Fauque à Sopron en 2009, et L. Lestel à nouveau en 2011 à Rostock. Des communications ont été données par ces déléguées à chaque conférence. L. Lestel est la déléguée officielle de la SCF au sein du Working Party of the History of Chemistry.

Une vocation du CHC : informer

L'article 2 des statuts précise les objectifs prioritaires de notre association. Les deux premiers sont : « a) d'établir des relations entre les historiens de la chimie, les chimistes et les étudiants, d'une façon générale entre les personnes qui s'intéressent à l'histoire de la chimie pure, appliquée ou industrielle ; b) de favoriser les échanges entre personnes et associations dont les objectifs sont semblables. »

Ce qui a été exposé dans cet article illustre bien ces objectifs du Club. Outre les séminaires, les colloques ou conférences auxquels il a participé ou qu'il a organisés en propre, le CHC a assuré par son *Bulletin* et assure aujourd'hui une diffusion régulière d'informations via sa *Lettre d'information* systématiquement mise en ligne [38].

Du Bulletin de liaison au Livret des résumés

Dès le début, nous avons voulu garder la mémoire des sujets abordés au cours des réunions en publiant un bulletin de liaison annuel. C. Kounélis a réalisé le premier *Bulletin* (1992), et les deux suivants avec D. Fauque (1993-1994), grâce au concours du service de reprographie de l'ESPCI. Puis les liens avec l'ESPCI se sont relâchés, avec le rapprochement graduel vers la SFC. Il n'y eut pas de bulletin en 1995, faute de petites mains pour le réaliser. Lorsque le CHC fut rattaché à la SCF, le nombre de membres (plus de 600) excluait de faire un tirage papier, la somme à investir devenant trop élevée. Toutes les recherches des présidents successifs pour obtenir une subvention de publication se soldèrent par un échec.



L'informatique ressuscita en quelque sorte le *Bulletin*. Après l'édition du *Dictionnaire*, L. Lestel et D. Fauque repriront cette idée ancienne d'un bulletin des résumés, et depuis 2008, un livret annuel donne l'ensemble des résumés de séances données par le CHC, en propre ou en partenariat. Ce livret, qui existe sous forme électronique, n'est imprimé qu'en un petit nombre d'exemplaires et distribué exclusivement lors de l'AG annuelle aux membres présents. Lorsque nous aurons toutes les autorisations de mise en ligne fournies par les auteurs, la version électronique de chaque livret sera sur la page Internet du CHC, sur le site de la SCF.

La lettre d'information

Le but sans cesse poursuivi d'informer se traduit aujourd'hui par la publication en ligne d'une lettre quasi mensuelle. Elle a été initiée en 2005 par L. Lestel pour annoncer les séances du CHC, mais aussi pour faire connaître les publications de ses membres et les autres publications ou nouvelles susceptibles d'intéresser les membres, comme les annonces de colloques, de congrès, voire d'expositions, et les appels à communication. Cette lettre, systématiquement mise en ligne sur le site de la SCF, est la seule en langue française ; elle relaie des informations qui resteraient dans d'étroits réseaux professionnels de l'histoire de la chimie et diffuse les actions menées auprès du grand public pour faire connaître cette histoire. L'Année internationale de la chimie a favorisé les événements de tout type. La lettre n'en a pas donné une liste exhaustive, mais une image qui montre combien cette histoire de la chimie est vivante et que la diffusion de ce qui se fait dans son domaine initie à son tour d'autres travaux et d'autres recherches.

Le travail d'archives

Le CHC est aussi sollicité pour fournir de l'information sur l'histoire de la SCF à qui la demande. Les membres des CA successifs ont apporté leurs connaissances et leurs compétences à ce sujet. Le CHC apparaît maintenant comme un groupe particulièrement bien intégré dans la SCF, dont il porte le nom dans un domaine qui s'étend au-delà de la chimie elle-même, mais qui est partie intégrante de toutes les grandes sociétés savantes de la chimie.

Conclusion

Les présidents successifs ont développé les activités du Club dans un sens différent selon leurs centres d'intérêt privilégiés. Ainsi, B. Bensaude-Vincent et D. Fauque, historiennes de la chimie, ont favorisé un développement plus ouvert sur l'international et

des projets portant sur des aspects élargis et contextuels. Au sein de la SFC, J. Fournier et M. Blondel-Mégrelis, chimistes et historiennes, ont plutôt développé les relations entre histoire de la chimie et chimie contemporaine. C. Viel, en sa qualité de pharmacien, a tenu à créer puis entretenir les relations entre l'histoire de la chimie et celle de la pharmacie. Rappelons que plusieurs présidents de la SCF étaient des pharmaciens. Avec L. Lestel, chimiste et historienne de l'environnement, la lourde tâche du dictionnaire des présidents a ouvert un chantier fécond qui est loin d'être refermé : celui de l'histoire de la Société Chimique de France, chantier qui relie à la fois l'histoire de la chimie, les biographies et l'histoire institutionnelle de la chimie qui reste encore aujourd'hui peu travaillée en France. Plusieurs projets en ce sens sont en cours et plusieurs publications d'étude sur ce domaine devraient paraître dans un futur proche. Ces différentes directions données au cours de ces deux décennies sous l'impulsion des présidents du CHC avec le soutien des membres de son Conseil d'administration sont donc complémentaires. L'objectif de l'ouverture, affirmée dès la fondation de l'association, a été pleinement atteint. Cette richesse du passé donne l'assurance d'un avenir tout aussi prometteur au Club d'histoire de la chimie.

Cet article, qui ne prétend pas à l'exhaustivité, a été rédigé à partir des archives disponibles du CHC et de la SCF. Il y a parfois des lacunes, et certains aspects, faute de place, n'ont pu être développés. Mais les membres du CA travaillent à la numérisation de ces archives. Des documents complémentaires seront donc mis dès que possible sur Internet, notamment la composition des CA successifs, ainsi que le programme des manifestations organisées par le CHC depuis sa création. Les livrets des résumés de 2008 à 2011 sont disponibles sur demande pour les adhérents (sous format pdf).

À Bruxelles, le 1^{er} décembre 2011, lors du cocktail offert après la cérémonie de clôture de l'Année internationale de la chimie, le président de la SCF, Olivier Homolle, eut l'attention de me parler de notre journée du 8 décembre et des vingt ans du Club. Je lui disais que le CHC avait beaucoup travaillé, et que ce parcours historique, que j'ai dressé ici rapidement, pourrait faire l'objet d'un article dans *L'Actualité Chimique*, ce qu'il a vivement approuvé. Nous pouvons ici remercier à nouveau la Société Chimique de France pour l'ouverture dont elle fait preuve en soutenant nos activités de façon pérenne.

Des documents iconographiques complémentaires sont téléchargeables librement sur www.lactualitechimique.org à partir de la page liée à l'article.

Notes et références

- [1] Christian Bailleux, Bernadette Bensaude-Vincent, Micheline Charpentier, Roger Christophe, Gérard Emptoz, Michelle Goupil, André Grelon, Emmanuel Grison, Jean Jacques, Catherine Kounélis, Ludmilla Nekoval, Catherine Paquot, Éva Telkés.
- [2] Archives du Club d'histoire de la chimie (dites ensuite ACHC) : procès-verbal de la réunion du 8 juin 1990.
- [3] La Société Française de Chimie (SFC) a pris ce nom en 1984. Depuis 2008, elle porte à nouveau son nom historique de Société Chimique de France (SCF). Nous gardons ici le sigle SFC pour la période qui précède 2008, et SCF pour la période plus récente. L'expression Société chimique recouvre les deux noms.
- [4] Maurice Dumas (1910-1984) a été un chef de file de l'histoire des techniques en France durant les années 1960-1980. Il a dirigé les cinq volumes de *L'Histoire générale des techniques* (PUF, 1962-1979), et publié *Les instruments scientifiques des XVII^e et XVIII^e siècles* (PUF, 1953).
- [5] ACHC : le CA pour les trois premières années était composé de B. Bensaude-Vincent (présidente), C. Bailleux (vice-président), M. Monnerie (secrétaire), D. Fauque (trésorière), R. Christophe, A. Grelon, C. Kounélis et E. Roth. Voir *Bull. de liaison du CHC*, 1992, 1, p. 2.
- [6] ACHC : Ordre du jour du CA du 2 mars 1992.
- [7] ACHC : Lettre aux adhérents, discutée lors de la réunion du Bureau du 21 octobre 1992, puis jointe à la convocation pour l'AG du 9 novembre suivant.
- [8] Archives de la SCF (dites ensuite ASCF) : Lettre de Claude Viel à Marc Julia, président de la SFC, 18 octobre 1996.

- [9] ACHC : Lettre de J.-C. Brunie, secrétaire général, à C. Viel, 10 avril 1997.
- [10] ACHC : PV de l'AG pour l'année 1999, 17 mars 2000.
- [11] Bicentenaire Lavoisier, *L'Act. Chim.*, mars-avril 1994, p. 17-56.
- [12] *L'Act. Chim.*, nov. 2000, 236.
- [13] Voir la présentation du dossier : Blondel-Mégrelis M., Journées Victor Grignard et le *Traité de chimie organique*, *L'Act. Chim.*, mai 2004, p. 35.
- [14] La Chimie et l'Alsace de 1850 à 1920, *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1994, 833(2).
- [15] Bram G., Chamozi F., Fuchs A., Grelon A., Lanciano-Morandat C., Mordenti L. (dir.), *La chimie dans la société. Son rôle, son image*, Éd. L'Harmattan, 2005.
- [16] Colloque organisé par le Centre d'histoire des techniques et de l'environnement (CNAM) et le laboratoire Théories des mutations urbaines (IFU et UMR 7136 AUS), sous la responsabilité de L. Lestel, 24 avril 2007.
- [17] ACHC : Lettre n° 28, oct. 2010. *Il y a 150 ans : le congrès de chimie de Karlsruhe*, ESPCI ParisTech, 20 oct. 2010.
- [18] Journée organisée par D. Fauque et P. Bret ; voir les *Lettres* du CHC n° 32, janv. 2011, annexe 4, p. 8, et n° 33.
- [19] Université d'Aix-Provence, 31 mai-1^{er} juin 2006. Partenariat avec l'Académie des sciences, des lettres et des arts de Marseille, de l'Université de Marseille et de la SFC. Université de Nancy, 26-27 sept. 2007. Partenariat avec le CHC-SCF, l'Académie de Stanislas, l'Institut national polytechnique de Lorraine et les Universités Nancy 1 et Nancy 2.
- [20] Paris et Sèvres, 16-17 juin 2009, *Chimie et arts du feu. Céramique (porcelaine...), verrerie, émaillerie*, manifestation suivie d'une visite guidée de la Manufacture. Voir *Lettre* du CHC n° 16, mai 2009.
- [21] 14 oct. 2006, voir *Lettre* du CHC n° 5, fév. 2006 : www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/Lettre-N5.pdf
- [22] 19 mai 2010, voir *Lettre* du CHC n° 22, avril 2010.
- [23] 23 oct. 2004, voir Compte-rendu de l'AG du 17 mars 2005, www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/050317_AGCHC.pdf
- [24] 17 mai 2008, voir *Lettre* du CHC n° 12, mai 2008 ; 15 nov. 2008, *Lettre* du CHC n° 13, oct. 2008.
- [25] 9 nov. 2011, voir *Lettre* du CHC n° 40, nov. 2011.
- [26] Grelon A., Le CNAM et le Club d'histoire de la chimie, *Bull. de liaison*, 1992, 1, p. 29. ACHC : Lettre circulaire d'A. Grelon aux membres du CHC, 15 juin 1992, pour appel à contribution.
- [27] Lestel L. (coord.), *Itinéraires de chimistes, 150 ans d'histoire de la chimie avec la SFC*, EDP sciences, 2007.
- [28] Rappelons en particulier les deux titres suivants : Bensaude-Vincent B., Stengers I., *Histoire de la chimie*, Éd. La Découverte, 1992 (réédité en 2001) ; Brock W.H., *The Fontana history of chemistry*, Fontana Press, 1992.
- [29] Voir *Bull. de liaison du CHC*, 1993, 2, p. 19, contenant les résumés des interventions.
- [30] Fauque D., Un projet européen pour l'histoire de la chimie sous l'égide de l'European Science Foundation (1992-1997), *Rev. Hist. Sc.*, 2004, 57/1, p. 189.
- [31] ACHC : Programme du colloque des 9 et 11 mai 1994. Voir Bensaude-Vincent B., Nouvelles tendances dans l'historiographie de la révolution chimique, *Bull. de liaison du CHC*, 1994, 3, p. 33, et Bensaude-Vincent B., Abbri F. (coord.), *Lavoisier in European Context. Negotiating a new language for chemistry*, Canton MA, Watson Publishing International, Science History Publications, 1995.
- [32] Responsables : J.A. Johnson (président de la CHMC), R. Fox (président du comité scientifique) et D. Fauque (présidente du comité d'organisation). Voir www.chmc2011.fr.
- [33] 10-11 déc. 2004. Voir Blondel-Mégrelis M., Chimistes et pharmaciens en tant qu'experts dans la société civile au XIX^e siècle, *L'Act. Chim.*, 2006, 294, p. 60.
- [34] 22 sept. 2006, *Chimistes belges en lien avec des institutions, laboratoires et savants français* (Paris). Journée suivie le 23 septembre de la visite guidée de lieux de mémoire scientifiques parisiens sur la Montagne Sainte-Genève. Voir Van Tiggelen B., Regards croisés sur les relations entre chimistes belges et français aux XIX^e et XX^e siècles, *Chimie nouvelle*, 2006, 93, p. 130. 18 nov. 2009, *Variations sur les échanges entre les chimistes belges et français aux XIX^e et XX^e siècles*, Paris.
- [35] ACHC : Livret des résumés, 2011, 33.
- [36] www.euchems.eu/divisions/history-of-chemistry.html
- [37] ACHC : Rapport d'activité du CHC 2011, p. 8, § 4.2.
- [38] www.societechimiquedefrance.fr/fr/club-histoire-de-la-chimie.html



Danielle Fauque*

est présidente du Club d'histoire de la chimie de la SCF**.

* Courriel : danielle.fauque@u-psud.fr

** www.societechimiquedefrance.fr/fr/club-histoire-de-la-chimie.html

Les chimistes seraient-ils des hommes ?

Marika Blondel-Mégrelis

Mâîtres de l'art sacré exercé au bénéfice des dieux, champions de la recherche de la panacée qui devait guérir les maladies, celles des hommes et celles des métaux et conférer la vie éternelle, champions de la préparation de l'esprit de vin et grands maîtres de cette science mystérieuse, secrète et réservée à une élite ; ou démons qui salissent nos eaux, polluent notre atmosphère et saccagent notre pure nature : les chimistes ne sauraient être des hommes... Et pourtant...

Ils mangent

Quand il se rend à pied, des mines de Saint-Bel (dans les environs de Lyon) à Saint-Étienne, où il est élève à l'école des mineurs (et préparateur des cours de chimie), Jean-Baptiste Boussingault (1802-1887) n'oublie pas de se restaurer « avec une omelette de douze œufs, du fromage et une bouteille de vin. » Il a dix-sept ans. Il ne négligera jamais cette occupation importante de la vie. Ni à Saint-Étienne, où il portait ses rôtis dans le four du mitron, vis-à-vis, « le plus souvent, c'était un gigot aux pommes de terre » ; ni lorsque, ses études de mineur achevées, il se voit à la direction des mines de Lobsann (Bas-Rhin). Il a dix-neuf ans : « J'ai toujours trois plats. Hier, j'ai mangé à mon dîner le bœuf, du rôti de mouton, et de la choucroute avec du cochon. Aujourd'hui, le cochon et la choucroute seront remplacés par du veau et des nouilles ; je mange tous les jours du ragoût allemand, mais le plus souvent possible de la choucroute, dont je suis fou. Je bois du vin blanc, mais j'ai le projet de faire venir de la bière de Strasbourg » [Mémoires de J.-B. Boussingault, Tome I^{er}, Chamerot et Renouard, Paris, 1892].

Où se nourrissent

Lors de son interview par Nadar, qui lui demandait le secret de la longévité, à la veille de sa cent et unième année, Chevreul (1786-1889), doyen des étudiants, répond qu'il n'a jamais bu que de l'eau (« et pourtant je suis président de la Société des vins d'Anjou », ni bière, ni eau-de vie. « Pas de tabac, la même aversion de tout poisson, le dégoût d'un grand nombre de légumes, [...] et je n'ai jamais pu me résoudre à boire du lait pur. Le café me soutient, et le chocolat est, pour moi, ce que vos limonadiers appellent un « apéritif ». Pour le surplus, je suis d'une exactitude barométrique dans tous les actes de ma vie. Je mange toujours à heures fixes, prenant mon temps, mastiquant bien, quittant à chaque repas la table avec un reste d'appétit... Il ne faut jamais oublier ce que Salomon a dit : « Le ventre a tué plus d'hommes que la guerre » » (voir figure 1) [Le Journal Illustré, 5 sept. 1886].

Ils sont conscients de leurs intérêts

Dans la thèse de chimie et de physique que soutient Pasteur en août 1847, l'empreinte de Laurent est évidente. Il rend explicitement hommage à cet « homme, si distingué à la fois par le talent et par le caractère » et indique son fil conducteur : « Guidé par les bienveillants conseils de M. Laurent, auprès duquel j'ai eu le bonheur, de trop courte



Figure 1 - Chevreul interviewé par Nadar (Le Journal Illustré, 5 sept. 1886).

durée, de travailler dans le laboratoire de chimie de l'École Normale, j'avais entrepris de mettre à l'épreuve un des points de sa théorie des acides amidés. » Cependant, peu de temps après, rendu conscient des puissances scientifiques qu'il s'agit de ménager, et juste après avoir confié à son ami Chappuis « la circonstance très heureuse qui s'est offerte à lui et l'immense profit qu'il y a de pouvoir manipuler durant plusieurs mois avec un chimiste si expérimenté », il ajoute : « Ne dis pas que je travaille avec M. Laurent » [Lettres de Pasteur à Chappuis, mars et mai 1847].

Il a bien vite compris qu'il n'est pas politique de se dire un élève de Laurent ou un adepte de ses idées, quand, par ailleurs, on sollicite l'appui de Dumas et que l'on est de ses soirées du jeudi. Et pourtant... : « C'est dans tous les cas ce travail [de M. Laurent] qui a été l'occasion de celui qui fait le sujet de ma thèse de chimie. »

Ils se marient, même sur le tard (et ne répugnent pas à se montrer moqueurs, flatteurs, voire obséquieux)

Lorsque Berzélius (1779-1848), âgé de cinquante-sept ans, annonce à Liebig qu'il vient de se marier (avec une jeune fille de dix-sept ans), le compliment est le suivant : « Vous voilà donc un époux, et un époux heureux ! On peut vous envier car, si vous vous étiez marié il y a trente ans, vous auriez maintenant une vieille femme, qui ne rafraichirait pas votre vie de sa jeunesse ; qui, aujourd'hui, ne vous tresserait pas une couronne de fleurs. Comme vous devez vous sentir serein et heureux, lors qu'une sollicitude aimable devine vos désirs, et en tout point vous devance. Comme votre vie passée était triste et fade, en comparaison. Vous étiez las, assommé de travail, et ennuyé par la science. Personne n'était auprès de vous pour embellir vos soirées. Comme tout est différent maintenant ! Dites-moi : existe-t-il un ami que l'on pourrait comparer avec une bonne et brave femme ? Je ne le crois pas. C'est impossible. Car, ce qu'est une femme à un homme, cela est en tout point irremplaçable.

Lorsque j'ai appris votre décision de vous marier, je vous ai su heureux ; car votre entendement ne pouvait que vous faire choisir ce qui est conforme à l'épanouissement de l'esprit et aux qualités du cœur. Tout ce que j'entends concourt à placer votre épouse au-dessus de toutes les dames de Stockholm, pour ce qui concerne l'amabilité, la beauté, l'éducation et l'intelligence.

Pour ce qui me concerne, j'aurais souhaité être votre épouse, si du moins la nature ne m'avait pas destiné à porter des pantalons. Car il y a en vous tout ce qui peut contenter une femme, tout ce qui peut lui assurer une félicité durable... » [Lettre de J. Liebig à J.J. Berzélius, 23 février 1836].

Laurent se moque gentiment de son ami, qui vient de convoler avec une Écossaise : « Comment vous portez-vous et madame. Présentez-lui cette petite rébuse que y ave compound for mistress » (voir figure 2) [Lettre à C. Gerhardt, 30 mai 1847, in Gerhardt C., *Correspondance*, M. Tiffeneau (ed.), Masson, 1918-1925, p. 240].

Ils supportent les épreuves avec humour

Obligé de s'exiler pour des raisons médicales impérieuses, Laurent s'ennuie de la chimie et ne songe qu'à retourner à Paris. De Luxembourg, il écrit : « Je mange, je me repose, me promène, bâille et mets le nez à la fenêtre pour voir si le coq

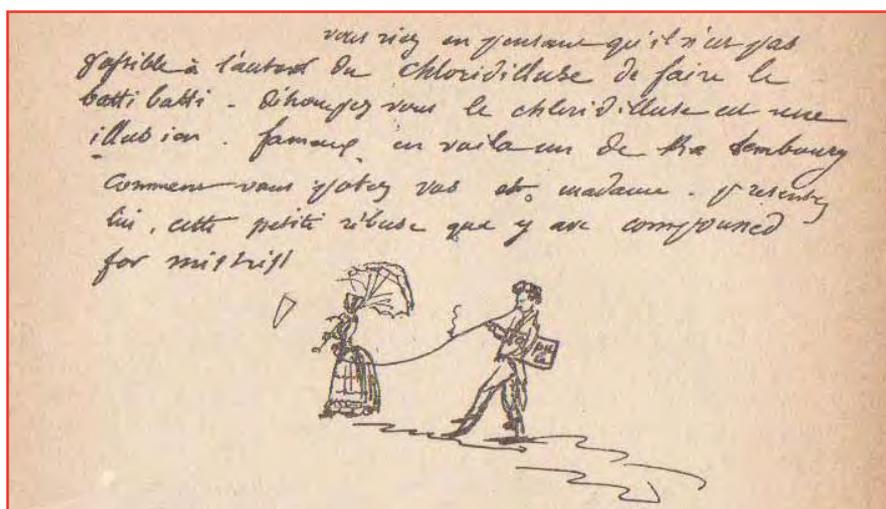


Figure 2 - Extrait de la lettre envoyée par Laurent à Gerhardt le 30 mai 1847 suite au mariage de ce dernier.

va tourner la queue de mon côté, afin de m'annoncer un rayon de soleil... » [Lettre à C. Gerhardt, 13 juin 1851].

De Hyères, où la santé « va couci-couça », il note : « En arrivant dans ce pays, j'ai été fort désappointé ; j'ai bien vu des oranges pendues à des arbres, quatre à cinq palmiers et des oliviers ; mais il faisait un tel froid, que je maudissais les gens qui m'avaient donné le conseil de venir ici.

Cependant le soleil n'a pas tardé à montrer le bout de son nez, et, depuis six semaines, nous jouissons de la plus agréable température que l'on puisse sentir sur la terre et sur l'onde. Mais comme il faut prendre garde d'aller à l'ombre ! Je m'amuse quelquefois à me promener le long d'un mur en ayant la moitié verticale de mon corps plongée dans l'ombre, et l'autre étant dans le soleil ; en me retournant, la sueur d'une des mains se gèle, tandis qu'elle dégèle dans l'autre. Si l'on p... moitié dans l'ombre, moitié au soleil, la moitié du jet cristallise, tandis que l'autre moitié se volatilise » [Lettre à C. Gerhardt, 10 février 1852].

Ils ont du goût pour les jolies femmes

« Le gouverneur du Venezuela me présenta à sa sœur Mercedes : belle, gracieuse surtout, avec des dents d'ivoire et des lèvres de corail, pressant un cigare... À Caracas, toutes les femmes fumaient...

Ces demoiselles fumaient avec une grâce toute particulière, lançant de temps à autre un jet de salive avec une adresse étonnante, en lui faisant décrire, par-dessus la tête du visiteur, une parabole d'une grande régularité. En m'exerçant avec persévérance, je ne suis jamais parvenu à imprimer à ma salive une trajectoire aussi régulière » [Mémoires de J.-B. Boussingault, Tome 1^{er}, Chamerot et Renouard, Paris, 1892 ; voyage à Caracas en 1821].

Ils se disent des paroles aimables

« La conduite de M. Gerhardt a toujours fait sur moi, dans ces dernières années, l'effet de celle d'un voleur de grand chemin qui, du fond de son repaire, attaque les voyageurs étrangers et les dépouille de leur propriété. Paré de ce qu'il leur a enlevé, leurs habits et leurs bijoux, il se promène hardiment dans les rues... » [J. Liebig, M. Gerhardt et la chimie organique, 1845].

Ou encore : « Quand on a, comme M. Liebig, tant d'erreurs, tant de mauvaises analyses sur la conscience, on devrait cependant commencer par réparer ses propres torts et s'abstenir de critiquer les autres.

Mais M. Liebig se croit aujourd'hui trop grand seigneur pour descendre jusque là. Rendons-lui justice toutefois : fils d'un modeste épicier de Darmstadt, il a su, par ses talents, se faire nommer baron du grand-duché de Hesse, chevalier de l'ordre de Sainte-Catherine de Russie, citoyen de la ville d'Edimbourg ; mais tous ces honneurs, tous ces titres n'effaceront jamais cet autre que M. Gerhardt et moi-même nous lui décernons, celui de : CALOMNIATEUR » [Laurent A., M. Liebig et la chimie, 1846].

Ils sont malades ou croient l'être, de l'esprit ou du corps

En réponse à une lettre, où Liebig se plaint, sur une page entière, de l'état lamentable de son corps, qui lui rend impossible

tout effort intellectuel, et décrit l'état d'impuissance lamentable de la médecine, Wöhler écrit :

« En fait, ta maladie me paraît être une maladie spécifique du chimiste que l'on pourrait nommer Hysteria Chemikorum : elle est engendrée par l'influence conjuguée et malsaine de l'effort intellectuel, de l'ambition chimique, et des vapeurs et exhalaisons chimiques. Davy en fut atteint, Mitscherlich, moi-même. Sans doute la plupart des grands chimistes... » [Lettre à Liebig, 16 mai 1832].

« Je commence vraiment à soupçonner un certain dérangement dans l'esprit de M. Dumas. Il me paraît impossible qu'une tête saine serait capable de débiter tant d'absurdités scientifiques que M. Dumas vient de faire dans son dernier mémoire, tout en s'exposant en même temps à tant de réclamations... » [Lettre de J.J. Berzélius à Pelouze, 10 mai 1840].

Ils se disputent les priorités

« Mitscherlich a couvé l'œuf [de l'isomorphie], et c'est déjà un grand mérite, mais c'est Gay-Lussac qui a pondu, ça me semble évident » [Lettre de J. Liebig à J.J. Berzélius, 25 février 1837].

Lisant par hasard, dans le *Salut Public*, un petit entrefilet signé Professeur Ph. Barbier, Faculté des Sciences de Lyon : « La méthode nouvelle, découverte par le jeune docteur... qui attribue à M. Grignard un travail qui ne lui appartient aucunement », Grignard souligne d'un trait rageur, et précise : inexact.

Plus loin : « L'œuvre de Grignard a consisté à développer les conséquences normales de cette découverte qui m'appartient intégralement. » Grignard note, en oblique : faux [Grignard R., *Centenaire de la naissance de Victor Grignard*, Audin Éd., 1972].

Ils se gaussent des travaux des autres

Alors que Cagnard-Latour, Schwann et Kützing affirmaient que la fermentation est une activité purement physiologique, Liebig n'y voyait que de la chimie. En 1839, paraît, dans ses *Annalen der Chemie*, un pamphlet non signé : « Sans cesse, on voit remonter de l'anus de ces animalcules un liquide spécifique ; de leurs énormes parties génitales jaillit, à de très courts intervalles, un flot d'acide carbonique » [Le mystère non résolu de la fermentation alcoolique, *Annalen*, 1839, p. 100].

Mais peuvent aussi être chahutés

La mise au point, par Liebig, du tube à cinq boules, « ce tube de verre sur lequel on a soufflé trois boules » (voir figure 3), révolutionne l'analyse organique élémentaire, et attire à son laboratoire de Giessen une foule de jeunes apprentis chimistes. Wöhler se moque : « Tu es un homme célèbre [...] De tous les coins du monde, de Russie, de Norvège, d'Angleterre, d'Islande et de Chine, les peuples se précipitent pour venir te voir. Un Russe ne m'a rendu visite, à moi, que parce que Göttingen est sur la route qui va de la Chine à la Russie. Est-il vrai qu'un jeune Groenlandais est actuellement chez toi et fait de l'analyse organique ? » [Lettre à J. Liebig, 8 mai 1839].

Mais ils sont à peu près tous d'accord dans leur appréciation de J.-B. Dumas

« Maintenant, mon cher Liebig, je vous félicite d'être sorti de la galère où vous étiez entré. Je ne concevais pas votre

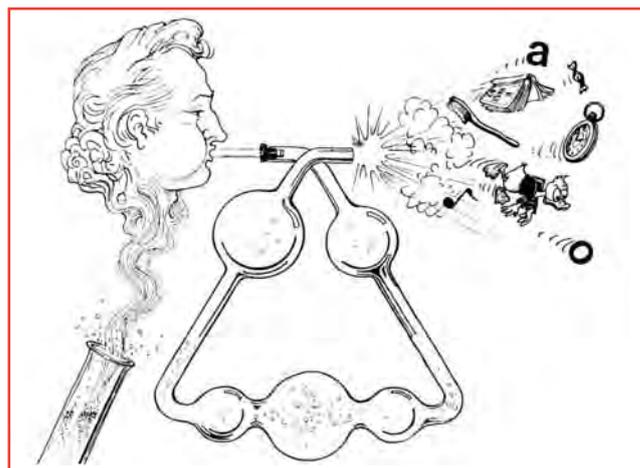


Figure 3 - Caricature par Rolf Mank de Vries du célèbre tube à cinq boules qui révolutionna l'analyse chimique, reproduite par Lewicki.

mariage ; je ne concevais pas, surtout, qu'il pût durer et votre divorce ne m'a pas surpris. Vos deux caractères étaient trop opposés [...] Vous le connaissiez si bien, ce frère Ignatius, ce jésuite, comme vous le disiez et l'entendiez dire. Il faut que vous ayez été fasciné, et comme je ne vous en croyais pas susceptible, il faut lui reconnaître, comme au serpent, un grand pouvoir de fascination. Ne pensez pas qu'il y en ait un second en France ! » [Gay-Lussac, Lettre à J. Liebig, 12 juin 1838].

Ce « jésuite », que Berzélius appelle aussi « tambour-major », ou « batteur de tambour » [Carriere J., *Berzélius und Liebig, von 1831-1845*, München und Leipzig, 1893].

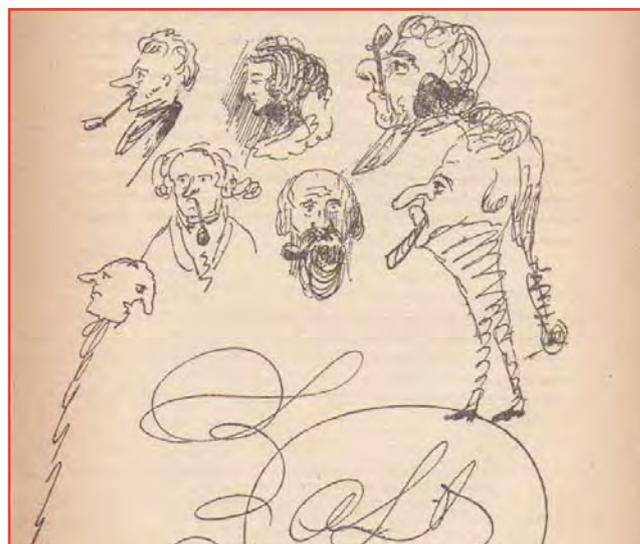


Figure 4 - Parmi ces chimistes caricaturés par A. Laurent, on reconnaît outre Thénard, Gerhardt, Laurent... J.-B. Dumas représenté par un masque à double face [Tiffeneau M., *correspondance de Ch. Gerhardt*, Masson, 1925].

Ils peuvent être flagorneurs à l'excès

« Nul être au monde n'a pu vous prodiguer plus de vénération et d'amour : demandez à Wöhler s'il m'a jamais vu autrement que piqué par l'aiguillon de votre exemple. Votre activité prodigieuse, votre modestie et le pur amour que vous portez à la vérité, m'ont, dès le début, entraîné vers

l'adoration. Votre amitié paternelle et sincère a éperonné mon activité ; vos travaux étaient les modèles que j'essayais d'égaliser. Considérez n'importe lequel de mes travaux : ils sont de votre veine, selon les principes de votre méthode. Un fils ne peut pas nourrir de sentiments de vénération et de sympathie plus que je ne le fais...» [Liebig, Lettre à J.J. Berzélius, 7 mars 1838].

Ils ont des conduites différentes devant le même évènement

« Quand on veut juger la conduite des hommes de notre âge, il faut leur demander ce qu'ils ont fait en 1870 », disait souvent L.E. Grimaux. « Grimaux rentra à Paris à l'heure des désastres. Il y remplit son devoir de soldat et de patriote », écrit M. Lauth.

Dumas, quant à lui, fuit Paris avec sa famille, craignant pour sa personne et pour ses biens. Reprenant sa place, au bureau de l'Académie des sciences, le 19 juin 1871, il salue « la force morale de l'Académie... qui a poursuivi ses travaux sans interruption. »

Pasteur était parti pour Arbois dès la défaite de Sedan, et Berthelot, après avoir mis sa famille à l'abri de la Commune, gagnait Londres, où l'accueillait Williamson. « J'ai dîné samedi chez le secrétaire de la Royal Society et assisté le soir à une réception scientifique. Aujourd'hui, dîner au Philosophical Club. Demain, déjeuner chez le physicien Wheatstone, que ton oncle connaît et dîner chez un autre savant... Mercredi nous allons à Cambridge voir l'Université... il y a peut-être moyen d'arranger quelque chose du côté de Cambridge... N'en parle pas » [Lettre à sa femme, avril 1871].

Et racontent leurs travaux, parfois plutôt drôlement

La graisse est-elle fabriquée dans le corps ou est-elle apportée par l'alimentation ? Rendant compte à Dumas de ses derniers résultats, Boussingault écrit :

« J'ai conscience d'avoir fait un bon travail, mais il pourra bien décider contre nous. Les oies se sont comportées d'une manière indigne... Elles ont fait de la graisse, et beaucoup de graisse... Les canards au pois se sont bien comportés.

Les canards au riz de Magne se sont montrés partisans de nos idées...

Mes canards au riz non gras, ont fait des prodiges de graisse, il y en a un qui est aussi gras que Rayer*...

Il était temps que cela finit, je suis las de tuer, de massacrer, de dépouiller, de faire bouillir ; le sang coulait à flots, pendant deux mois, Bechelbronn ressemblait à l'Espagne moderne... » [J.-B. Boussingault, Lettre à J.-B. Dumas, 13 janvier 1845].

Quelques mois plus tard, il invite : « Cher ami, Venez dîner mardi 30 au 8, rue du pas de la mule. Vous devrez juger de la valeur d'un pâté de foie gras, préparé avec des foies engraisés par une nouvelle méthode, nécessairement contraire à nos idées théoriques ».

* Pierre Rayer, professeur de médecine comparée à la Faculté de Médecine de Paris.

Dans tous les cas, ils vivent leur chimie...

Liebig écrit : « Je n'oublierai jamais les heures passées dans le laboratoire de Gay-Lussac. Lorsque nous avions terminé avec succès une analyse, il me disait : « Maintenant, il faut danser. Nous dansons toujours ensemble, Thénard

et moi, lorsque nous venons de découvrir quelque chose de nouveau. » Et nous dansions. »

Quant à Laurent : « Mes fonds s'épuisent ; en conséquence, dans deux ou trois jours, je partirai pour le Luxembourg ; là, j'attendrai des jours meilleurs. Je chercherai à me caser dans un pays ou dans un autre, à faire un métier quelconque, mais je ne remets plus les pieds à Bordeaux.

Malgré tout, je me sens toujours un penchant pour revenir à mes amours ; parlons donc encore de chimie » [Lettre à C. Gerhardt, 11 octobre 1845].

... qui ne leur permet pas toujours de vivre

« Balard m'a répété que Dumas me voulait toujours du bien et j'en suis toujours là... n'ayant pas plus d'argent dans ma poche qu'un rat n'en porte sur le bout de sa queue » [A. Laurent, Lettre à C. Gerhardt, 20 novembre 1846].

Mais dans le fond, c'est quoi, un chimiste ?

« J'ai lu hier, dans les journaux, cette petite information : M. Grignard, professeur à la faculté des sciences de Nancy, vient d'être nommé chevalier de la Légion d'honneur. M. Grignard est l'un des titulaires, en 1912, du prix Nobel pour la chimie.

Ainsi, avant de figurer dans le glorieux palmarès du prix Nobel, M. Grignard n'était pas décoré...

- Grignard ? disait-on au ministère de l'instruction publique... Qui ça, Grignard ?

- C'est un grand savant... Il est professeur à Nancy.

- À Nancy ? Collez-lui les palmes...

Ah ! Si M. Grignard était vaudevilliste, commanditaire de théâtres, président de tripot ou amant de cœur d'une cabotine à la mode ! Ou bien, s'il s'était enrichi dans les

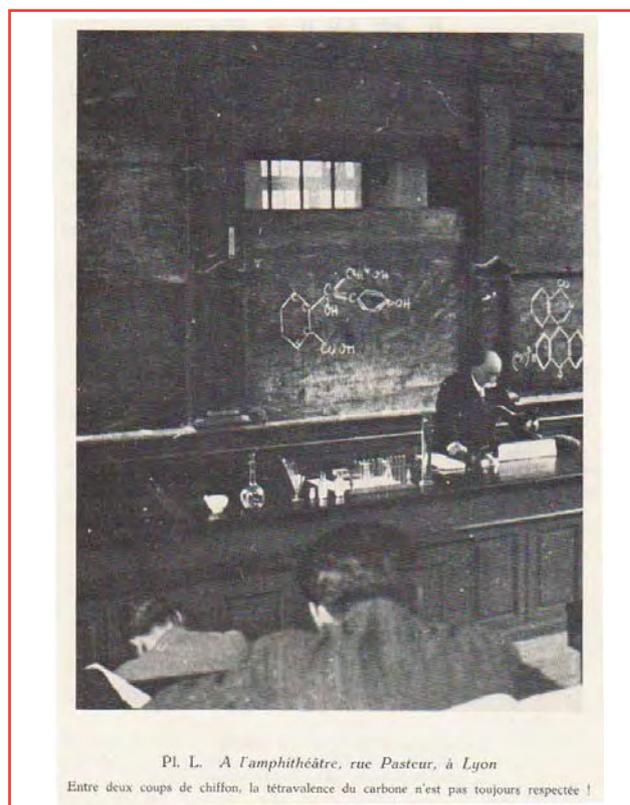


Figure 5 - Victor Grignard au tableau [Grignard R., Centenaire de la naissance de Victor Grignard, Audin, 1972].



Figure 6 - Funérailles nationales de Marcelin Berthelot au Panthéon : « ... Un jour de deuil pour la Science et la République » [Jacques J., *Berthelot, Autopsie d'un mythe*, Belin, 1987].

Ils vieillissent

« Berzélius somnolait et nous avons travaillé. Les rênes ont glissé de ses mains. Voila qu'il se réveille. Le lion, dont les dents se sont émoussées, pousse alors un rugissement (contre l'académie parisienne) qui n'effraie plus aucune souris » [J. Liebig, Lettre à Wöhler, 18 mai 1838].

Puis ils meurent

Modestement : « L'enterrement [de Laurent] a été fort triste : 20 ou 30 personnes seulement, pas un mot sur la tombe. Le convoi du pauvre, n'eût été une messe en très faux bourdon (du prix de 150 à 180 francs, dont le paiement a été réclamé par le bedeau séance tenante), en l'église Saint-Germain-des Pré, sa paroisse » [C. Gerhardt, Lettre à Chancel, 16 mai 1853].

Ou en grande pompe, ce 25 mars 1907 : Panthéon rempli de ministres, sénateurs, députés, militaires, préfets, académiciens, professeurs au Collège de France, le Président de la République (Fallières), le Président du Conseil (Clemenceau), les trois couplets de *La Marseillaise* par la Société des Concerts de Conservatoire, et le Final de la *Cinquième Symphonie* en ut mineur de Beethoven, cependant que Aristide Briand, ministre de l'Instruction publique, des Beaux-arts et des Cultes, salue le Savant illustre, le grand Français que nous pleurons, « le roi de la matière et le rival de la vie », soit Marcelin Berthelot (voir figure 6) [d'après Jacques J., *Berthelot, autopsie d'un mythe*, Belin, 1987].

affaires ! Ou encore s'il était un électeur influent ! Sans doute, dans l'un ou l'autre de ces cas, M. Grignard serait décoré et archidécoré depuis longtemps...

Mais voilà ; M. Grignard n'est qu'un savant, et un savant de province... Il est vrai que si le boulevard ignorait son nom, le monde le connaissait : la preuve en est qu'entre tant de savants de toutes les nations, c'est M. Grignard qui a été choisi... et il ne s'est pas fait « pistonner » à Stockholm par un sociétaire de la Comédie française ou par un homme politique tout puissant.

M. Grignard n'était pas décoré : c'est drôle. On le décore aujourd'hui : c'est encore plus drôle. Car cette croix tardive semble avoir la prétention de consacrer le prix Nobel...

- Soyez comblé, monsieur : voici mieux encore, voici la décoration que portent Chose et Machin, sans parler de Tartempion !

Mais les savants sont des philosophes souriants et doux... En recevant la croix après le prix Nobel, M. Grignard se dira simplement qu'un bonheur ne vient jamais seul » [Clément Vautel (1876-1954), journaliste et écrivain français, *Le Salut Public*, 1913].

... À tel point que, au tableau, il arrivera que le prix Nobel remette des liaisons... (voir figure 5 page 57).



Marika Blondel-Mégrelis

est ingénieur (ESCIL), ingénieur-docteur (physique), docteur en philosophie et historienne de la chimie. Elle a cessé ses activités dans le cadre de l'IHPST (CNRS/Paris 1)*.

* Courriel : marika.blondel@sfr.fr

Graine de Chimiste



Créée en 1991, l'association a pour objectifs d'exploiter le potentiel gestuel des enfants dès leur plus jeune âge, de les motiver à recevoir ultérieurement un enseignement scientifique, d'initier tout type de public à une démarche scientifique, de sensibiliser aux valeurs telles que le soin, la sécurité, l'organisation, l'autonomie... et de donner à chacun l'occasion de mieux comprendre le monde qui l'entoure.



La méthodologie est basée sur l'affectif, la mise en confiance et le jeu. Chacun manipule selon un protocole expérimental, il s'approprie la manipulation par les sens. Il est mis dans la peau du chimiste puisqu'il porte une blouse et se trouve responsable du matériel et des produits confiés. L'association s'adresse à tout public, particulièrement aux enfants et aux adolescents à partir de 4 ans.

Les activités se déroulent dans des établissements scolaires, de loisirs, culturels, de vacances... principalement en Île-de-France, mais aussi en province ou à l'étranger.

* Association Graine de Chimiste, Université Pierre et Marie Curie, Boîte 67, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél./Fax : 01 44 27 30 71 – grainedechimiste@upmc.fr – www.societechimiquedefrance.fr/fr/education/graine-de-chimiste

Industrie

Snif !

Kodak s'est déclaré en faillite

Fini les rouleaux 24 et 36 poses qui ont bercé notre enfance. La photo numérique a tué le champion de la photo argentique. L'ex-fleuron mondial de la photographie et emblème du capitalisme américain, Eastman Kodak, a déposé son bilan le 19 janvier pour se restructurer à l'abri des demandes de ses créanciers, mais les analystes ne lui donnent guère de chances dans cette ultime tentative de rebond. Ironie du sort, c'est Kodak qui a inventé dans ses laboratoires en 1975 le poison numérique qui le terrasse aujourd'hui.

L'erreur de la firme a été de ne pas s'y intéresser. À quoi bon développer une technologie qui, à l'époque, était plus chère et de moins bonne qualité ? C'est ainsi que le champion de l'argentique va laisser des acteurs de « second rang », les Asiatiques, s'approprier son invention et développer la photo numérique. Pis, le champion du cliché s'entête. Jusqu'au bout, la firme américaine s'est persuadée de la suprématie de la photo argentique, aveuglée il est vrai par quelques photographes « snobinards » qui expliquaient que jamais le numérique ne pourrait égaler la pureté du grain argentique... Balivernes ! Quand Kodak se réveille, c'est trop tard, le marché est pris. Clic de fin.

Kodak est devenu un cas d'école qui doit servir d'exemple. Henri de Castries, patron d'AXA, décrit ainsi le complexe du leader : « *Pendant que vous perdez votre temps à vous persuader que vos produits sont les meilleurs, vos concurrents travaillent et ils vous dépassent !* » Fort heureusement, l'Amérique nous offre le contre-exemple réjouissant de General Motors. La firme de Detroit, qui était en faillite, a retrouvé l'an dernier son rang de numéro un mondial de l'automobile. Son secret : elle a écouté ses clients, qui voulaient des voitures plus petites et moins consommatrices en carburant. Finalement, ce n'est pas si difficile de survivre. Le mot crise en japonais s'écrit à partir de deux idéogrammes : danger et progrès. Kodak est mort de la crise, General Motors en est ressuscité.

Sur le fond, il n'en reste pas moins que l'on ne peut pas lutter contre les changements technologiques, il faut surfer sur leurs vagues. Rappelons-nous les erreurs de RCA, géant américain de l'électronique après-guerre, leader

mondial des tubes électroniques sous vide, qui est mort de l'avènement des transistors.

Mais il est très difficile pour un leader de se mettre à travailler sur une évolution qui contrebate son leadership. Il continue à défendre ses positions et les tentatives d'évolution sont dans le tir des tenants du pouvoir à tous les niveaux de l'entreprise. Dans une moindre mesure, Rhône-Poulenc a perdu du temps et de l'argent à hésiter entre les phosphates et les tamis moléculaires comme « builder dans les lessives ». Du reste, conséquence indirecte du désintérêt de Rhône-Poulenc pour les tamis, CECA (filiale d'Arkema) est devenu un des leaders mondiaux des tamis moléculaires alors qu'il n'avait pas la première idée de la façon d'en fabriquer.

Question : les vieux pays industriels comme la France risquent-ils de connaître le même sort ? Ce manque de largeur de vue dans l'analyse des situations est communément appelé « myopie stratégique » par les experts. Souhaitons que nos vieux pays ne tombent pas dans ces défauts pour avoir une chance de redéployer notre tissu industriel.

R. Poisson

Enseignement et formation

À propos du site rénové de CultureSciences-Chimie



Le site CultureSciences-Chimie⁽¹⁾ a fait peau neuve ! Conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants, il constitue un centre de ressources multimédias pour l'enseignement, en lien direct avec l'avancement des connaissances dans les laboratoires de recherche. Vous y trouverez une information scientifique validée par les laboratoires de recherche des universités, du CNRS et

« Chimie et Nature » en vidéo

Le colloque « Chimie et Nature » organisé par la Fondation de la Maison de la Chimie a rencontré un très grand succès en réunissant plus de 900 participants en janvier dernier.

En attendant l'édition du prochain volume de notre série « La chimie et... » prévue au second semestre, vous pouvez découvrir ou revivre cette journée grâce à l'enregistrement vidéo en ligne sur le site de la Fondation*.

*http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque_videos-i-2.html

d'autres établissements publics à caractère scientifique et technologique (EPST), des compléments scientifiques demandés par les enseignants, des précisions sur les programmes et thèmes abordés en lycée, une introduction des thématiques émergentes en recherche, une aide sur des points d'actualité. *L'Actualité Chimique* y contribue régulièrement.

Les thèmes traités sont visibles dans la page d'accueil de la rubrique Dossiers. Pour faire évoluer ce site et répondre à vos attentes d'enseignant, faites part de vos remarques, documents, liens utiles... Vous pouvez également demander des précisions sur l'un des documents mis en ligne, et bien sûr poser une question en écrivant à Nicolas Lévy, responsable éditorial et scientifique (les questions en rapport avec les TPE ou TIPE sont à poser sur le site Forum Sciences TPE⁽²⁾ prévu à cet effet).

(1) <http://culturesciences.chimie.ens.fr>

(2) <http://sciences-tpe.ens-cachan.fr>

Chimie et société

Retour sur la rencontre « Chimistes et Citoyens »

L'Année internationale de la chimie a suscité une vaste campagne de conférences, débats, animations de tous ordres. L'objectif était le même pour

Le premier numéro de *L'Actualité Chimique* est en ligne !

Qu'est-ce qui a motivé la création de notre revue dont le premier numéro paraît en avril 1973 ? À quoi ressemblait la couverture (qui fut d'ailleurs la même pendant un certain temps) ? De quoi traitaient les premiers articles ? Du langage de la chimie, de la rénovation de l'enseignement de la chimie, du développement de l'activité optique sur la Terre, et d'une discipline « en voie de développement »... : la catalyse !

Je vous invite à (re)découvrir ce premier numéro en ligne sur notre site⁽¹⁾, en attendant la mise à disposition progressive du reste des archives, activité oh combien chronophage... D'autre part, retrouver les

auteurs des articles parus s'avère une tâche compliquée, et si un article a été publié sans votre accord, merci de me contacter⁽²⁾.

S. Bléneau-Serdel

(1) www.lactualitechimique.org/larevue_som.php?cle=153&annee=1973

(2) bleneau@lactualitechimique.org



© Konstantinos Kokkinis-Fotolia.com

tous : communiquer autour de la chimie, aller vers la société, grand public et scolaires.

Étant donné la complexité de la tâche, une diversité de points de vue sur les approches à privilégier s'est légitimement manifestée. Pour la commission Chimie et Société, la volonté d'écouter nos interlocuteurs, de comprendre leurs réactions, est primordiale. C'est dans cet esprit qu'a été réalisée en 2010 une enquête participative auprès de divers groupes socioprofessionnels « Chimie et société : quel dialogue ? » qui avait dressé un état des lieux de la perception de la chimie (voir *L'Actualité Chimique* de septembre 2011 en accès libre sur le site⁽¹⁾).

La rencontre « Chimistes et Citoyens »⁽²⁾, qui a eu lieu le 7 décembre 2011 à la

Maison de la Chimie (Paris), était destinée à présenter les résultats de cette enquête et avait l'ambition de formuler des propositions concrètes pour améliorer le dialogue. Après la mise en perspective proposée par Andrée Marquet et Jean-Claude Bernier, et la présentation des résultats de l'enquête par l'association Culture et Liberté qui l'a réalisée, des débats ont été organisés en ateliers autour de deux thèmes : « Quelle culture chimique pour le citoyen du XXI^e siècle ? » et « Chimistes et citoyens : de la méfiance à la confiance ? ». Une centaine de participants y ont contribué de manière très active.

L'après-midi a été consacrée à la restitution des débats des ateliers, suivie d'une table ronde animée par le journaliste scientifique Paul de Brem, avec des intervenants pour la plupart non-chimistes. La journée s'est conclue par une conférence du philosophe Roland Schaer, ex-directeur Sciences et Société à Universcience, intitulée « Science et société : de l'expertise des risques à la responsabilité collective ». Quels enseignements tirer de cette journée ?

Le bilan apparaît comme très positif, d'autant qu'il est peu fréquent que ce type de discussion dépassant les questions techniques ait lieu à l'initiative des chimistes, pour aborder de front des problèmes qui font débat dans la société. De nombreux chimistes, mais aussi plusieurs partenaires d'associations, journalistes, enseignants du secondaire et animateurs du Centre de Culture Scientifique Technique et Industrielle (CCSTI) se sont montrés intéressés par l'opportunité de dialogue offerte par cette rencontre. Les échanges ont été raisonnables et constructifs. La journée a aussi permis de constater le chemin qu'il reste à parcourir pour approfondir le dialogue car les propositions concrètes sont difficiles à cristalliser. La réflexion est à prolonger, de nouvelles formes d'échange sont à inventer. Que vous ayez été présents ou non lors de cette rencontre, faites-nous part de vos remarques et propositions⁽³⁾.

A. Marquet

(1) www.lactualitechimie.org/larevue_som.php?cle=147&annee=thema

(2) Programme et enregistrements audio de toutes les interventions (à l'exception des ateliers), y compris celle de Roland Schaer, à retrouver sur www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete

(3) chimiesociete@maisondelachimie.com

SERVIER
La découverte et la vie

www.servier.fr

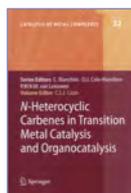
1^{er} laboratoire pharmaceutique français indépendant

- Plus de 20 000 collaborateurs
- Près de 3 000 chercheurs y préparent les médicaments du futur
- 25 % du chiffre d'affaires consacrés à la Recherche et au Développement
- 16 nouvelles entités chimiques actuellement en cours de développement et 47 nouveaux projets de recherche, dans les domaines thérapeutiques suivants :
les maladies cardiovasculaires, le système nerveux central et la psychiatrie, la cancérologie, le diabète et le métabolisme, la rhumatologie
- Une présence sur les 5 continents, dans 140 pays
- 90 % des médicaments Servier sont consommés à l'International
- Un chiffre d'affaires pour 2011 de 3,9 milliards d'euros
- SERVIER contribue à la hauteur de 29 % à l'excédent de la balance commerciale française pour l'industrie pharmaceutique

SERVIER - 50, rue Carnot - 92284 Suresnes CEDEX, France – Tél. 01 55 72 60 00

12 HP 5016 (F - 01-12)

Livres



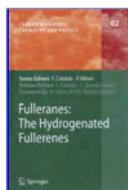
N-Heterocyclic carbenes in transition metal catalysis and organocatalysis
Série « Catalysis by metal complexes » (vol. 32)
C.S.J. Cazin (ed)
336 p., 147,65 €
Springer, 2011

Cet ouvrage coordonné par Catherine Cazin (Université de St Andrews) traite de la catalyse homogène avec les carbènes *N*-hétérocycliques (NHC), un domaine qui connaît un essor considérable depuis le milieu des années 1990. Aussi bien la catalyse par les métaux de transition que l'organocatalyse sont concernées. Le livre est organisé en 14 chapitres correspondant à des revues thématiques couvrant l'ensemble du domaine. Grâce à la contribution d'un large panel de chercheurs reconnus et très actifs dans le domaine, l'ensemble est très complet et parfaitement documenté. La bibliographie est également très importante et on y retrouve pratiquement toutes les contributions majeures jusqu'en 2010.

Si l'ouvrage est centré sur les applications catalytiques des NHC, associant ou non des métaux de transition, il couvre bien d'autres aspects de la chimie des carbènes et intéressera à ce titre le plus grand nombre. Le premier chapitre qui traite de la structure et des propriétés des NHC est particulièrement utile et constitue une introduction idéale, même si l'on peut regretter que la variété de structures aujourd'hui disponibles et la grande diversité des propriétés associées ne soit pas plus mises en avant, notamment en ce qui concerne les carbènes dits « anormaux » et les amino-alkyl-carbènes cycliques. Les dix chapitres suivants abordent les différentes réactions d'intérêt catalysées par les complexes de NHC (réactions de métathèse d'alcènes, de couplages croisés, mais aussi de polymérisation, d'addition, de cyclisation, d'oxydation...) de façon très détaillée et précise. Un chapitre est ensuite consacré à l'utilisation des NHC en organocatalyse, en particulier par la génération d'équivalents synthétiques des acyl-anions et dérivés. Mention aurait pu être faite également des applications en polymérisation par ouverture de cycle. Les deux derniers chapitres offrent des éclairages très intéressants et sans précédents sur les modes de décomposition des complexes de NHC et les procédés industriels mettant en jeu les NHC.

Vu le nombre important de revues et ouvrages parus sur les carbènes ces dernières années, on aurait pu craindre une certaine redondance. Ce n'est vraiment pas le cas et ce livre réussit à donner un état de l'art complet et actuel du domaine, dépassant largement le simple catalogue de transformations catalytiques. Il s'adresse aussi bien aux chercheurs expérimentés travaillant avec les NHC qu'aux étudiants dans leurs premières années de recherche qui souhaiteraient appréhender ce domaine très riche et particulièrement actif.

Didier Bourissou



Fullerenes: the hydro-generated fullerenes
Série « Carbon materials: chemistry and physics » (vol. 2)
F. Cataldo, S. Iglesias-Groth (eds)
278 p., 147,65 €
Springer, 2010

Comme le rappelle H. Kroto (prix Nobel 1996) dans la présentation de cet ouvrage, la préparation en 1985 de la molécule de C_{60} fut une découverte au sens originel du terme. En effet, cette molécule stable est un polyèdre régulier formé de 60 atomes de carbone qui a donné naissance à une famille de structures en cages appelées fullerènes. En remplaçant ce livre dans un contexte plus large, cette identification, et ensuite sa synthèse permettant d'obtenir des quantités appréciables, ont été les éléments déclencheurs de travaux sur de nouvelles phases carbonées moléculaires. En effet, il y a trente ans, les phases allotropiques du carbone à l'état massif étaient connues : graphite, diamant et carbyne (phase peu stable). Après la découverte du C_{60} et de ses homologues, l'existence de nanotubes monofeuillets a été prouvée par microscopie électronique haute résolution, suivie par l'isolement d'un feuillet atomique ou graphène. Les travaux sur ces nouvelles phases sont en pleine expansion, notamment en nanoélectronique. Le point intéressant est que les phases moléculaires, comme celles classiques, ont été identifiées dans les charbons naturels, mais également dans les molécules d'origine interstellaire (avec des molécules polyaromatiques hydrogénées comme précurseurs du graphène). Ainsi les nanoparticules carbonées et leurs précurseurs sont des témoins significatifs de l'évolution de l'Univers : c'est dans ce contexte qu'est publié cet ouvrage.

Le livre comprend douze chapitres. La trame est formée par les conditions de synthèse des fulleranes, dérivés hydrogénés des fullerènes (C_{60} et C_{70}), leur caractérisation physico-chimique et leur comparaison issue de la détection de bandes d'émission ou d'absorption en astrophysique. Plusieurs chapitres concernent les conditions de préparation en laboratoire obtenues par fixation d'hydrogène, y compris pour les isotopes deutérés. Au chapitre 5, des mélanges de fulleranes ($C_{60}H_{2x}$) sont obtenus par addition directe du dihydrogène sous température et pression élevées. Cette étude est complétée par l'influence des hautes pressions qui permettrait d'obtenir la forme totalement hydrogénée $C_{60}H_{60}$ et de comparer avec l'hydrogénation des nanotubes, en liaison avec le problème d'un possible stockage réversible de l'hydrogène. Le chap. 6 présente l'ensemble des méthodes chimiques plus sélectives dans la préparation des différents dérivés et s'inscrivant dans le cadre de la chimie des fullerènes largement développée par ailleurs. Cette approche est poursuivie aux chap. 7 et 8 par l'étude des isotopes deutérés et de leur stabilité comparative en particulier par photolyse, problème

significatif rencontré en astrochimie. Les caractérisations spectroscopiques allant de l'IR à l'UV mais également l'absorption électronique permettent ensuite une identification précise pour une comparaison ultérieure avec les observations astrophysiques. Ce point de vue est développé au chap. 10 avec les études d'absorption IR réalisées à très basses températures comme dans le milieu interstellaire. Cette présentation est complétée par une étude en RMN (1H et ^{13}C) permettant d'identifier les différents isotopes en accord avec les diagrammes de Schlegel dont l'étude topologique est détaillée au chap. 12. Cette partie est à rapprocher de l'étude thermodynamique des hydrures de fullerènes, calculs des chaleurs spécifiques, enthalpies associées et équilibre des réactions d'hydrogénation ; cependant dans le chap. 4, les résultats obtenus à l'équilibre thermodynamique sont loin des conditions photochimiques rencontrés dans le cosmos. Un regret sur le plan chimique est d'une part l'absence de comparaison avec les composés fluorés isomorphes et d'autre part de ne pas considérer ces cages polyédriques comme des homologues supérieurs du cubane ou de l'adamantane (outre le problème du stockage endohédrique de l'hydrogène).

Leur rôle en astrophysique est abordé dans plusieurs chapitres en examinant la formation et la stabilité des fullerènes et fulleranes (également des particules graphitiques type oignons) dans le milieu interstellaire (chap. 1). Le rôle potentiellement joué par des structures non planaires est examiné au chap. 3 avec le mécanisme de recombinaison catalytique de l'hydrogène atomique, processus complémentaire ou antagoniste à la formation des fulleranes. Au chap. 8, une revue des contributions possibles des bandes d'extinction et d'émission IR-UV sont rappelées, montrant à la fois l'intérêt et la difficulté du sujet pour attribuer ces bandes.

Ces travaux montrent indéniablement les progrès réalisés dans l'identification des carbones moléculaires présents dans les étoiles et correspondant à leurs différents degrés d'évolution. Ainsi cet ouvrage collectif, qui démontre toute la richesse d'une approche interdisciplinaire, s'adresse principalement à un public de spécialistes.

Pierre Delhaes

Nous vous invitons à lire trois autres analyses sur www.lactualitechimique.org (fichier pdf en téléchargement libre *via* le sommaire en ligne de ce numéro) :

- **Aux origines de la chimie organique.**

Méthodes et pratiques des pharmaciens et des chimistes (1785-1835)
(S. Tomic), par J. Fournier.

- **Formulation des produits et matériaux. Concepts et applications**
(A.-M. Pensé-Lhéritier), par J.-C. Daniel.

- **Sustainable industrial chemistry. Principles, tools and industrial examples**
(F. Cavani, G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro, eds), par E. Bordes-Richard.

21-24 mai 2012



GECat 2012

Réunion du Groupe d'étude en catalyse

Kerjouanno

• www.gecat.fr

21-25 mai 2012



GFG 2012

24^e Journées du Groupe Français des Glycosciences

Val Joly

• <http://gfg2012.univ-lille1.fr>

22-25 mai 2012



28^e JIREC

Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie

Toulouse

Thème : Matériaux et quotidien.

• www.lcc-toulouse.fr/jirec2012

24-26 mai 2012



Chimie & Terroir 2012

Gardanne

• h.bitar@univ-amu.fr

29-30 mai 2012



15^e Journées du groupe Formulation

Bordeaux

Thème : Formulation et techniques analytiques.

• <http://15emes-journees-formulation.crrp-bordeaux.cnrs.fr>

30 mai 2012



Réunion du Club Histoire de la chimie

Paris

Thème : Autour d'Edme Fremy (1814-1894).

• danielle.fauque@u-psud.fr

31 mai-1^{er} juin 2012



Journée de printemps du GFP2P (Groupe français de photochimie, photophysique et photosciences)

Bordeaux

• a.del-guerzo@ism.u-bordeaux1.fr

3-8 juin 2012



Gecom-Concoord 2012

Métabief

Chimie de coordination, chimie organo-métallique et catalyse.

• <http://gecom2012.u-bourgogne.fr>

4-7 juin 2012



SyCOCAL VIII

8^e Symposium de chimie organique en Centre-Auvergne-Limousin

Orléans

• www.univ-orleans.fr/sycocal8

5-7 juin 2012

CopAmphi 2012

Toulouse

Copolymères amphiphiles : synthèse, organisation, applications.

• <http://imrcp.ups-tlse.fr/CopAmphi2012>

5-7 juin 2012



IMTec 2012

International micro-technologies conference

Paris

• www.imtec-expo.com

7-8 juin 2012



JNOEC 2012

Journées nord-ouest européennes des jeunes chercheurs

Lille

• claudine.follet@univ-valenciennes.fr

7-8 juin 2012



Journées de printemps de la section régionale Rhône-Alpes

Villeurbanne

Le 8 juin : remise des Grands prix et Prix binationaux 2011 de la SCF.

• www.societechimiquedefrance.fr/fr/rhone-alpes.html

12-15 juin 2012

ISACS 7

Challenges in organic chemistry and chemical biology

Édimbourg (Royaume-Uni)

• www.rsc.org/ConferencesAndEvents/ISACS/ISACS7/index.asp

14-15 juin 2012

JSM

Journées scientifiques du médicament

Grenoble

• <http://dpm.ujf-grenoble.fr/jsm>

17-22 juin 2012

Inorganic chemistry

Biddeford (ME, États-Unis)

Gordon research conference.

• www.grc.org/programs.aspx?year=2012&program=inorgchem

18-22 juin 2012

ISI 2012

6th International symposium on isotopomers

Washington DC (États-Unis)

• www.gl.ciw.edu/events/ISI_2012

24-29 juin 2012

ISOCS-25

25th International symposium on the organic chemistry of sulfur

Czestochowa (Pologne)

• <http://isocs-25.pl>

24-29 juin 2012

Catalysis

From fundamentals to application

New London (NH, États-Unis)

Gordon research conference.

• www.grc.org/programs.aspx?year=2012&program=catalysis

26-29 juin 2012

13th Tetrahedron symposium

Amsterdam (Pays-Bas)

Challenges in bioorganic and organic medicinal chemistry.

• www.tetrahedron-symposium.elsevier.com

1-6 juillet 2012

ICOS 19

19th International conference on organic synthesis

Melbourne (Australie)

• www.icos19.com

8-13 juillet 2012

Organometallic chemistry

Newport (RI, États-Unis)

Gordon research conference.

• www.grc.org/programs.aspx?year=2012&program=organomet

26-30 août 2012



4th EuCheMS chemistry congress

Prague (Rép. Tchèque)

• www.euchems-prague2012.cz

26-31 août 2012



GECO 53

Groupe d'étude de chimie organique

Sévrier

• <http://geco53.univ-lyon1.fr>

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

La filtration frontale : état des lieux et perspectives

La filtration en général est une technique connue de longue date et souvent envisagée comme un simple tamisage, c'est-à-dire la rétention de particules insolubles à l'aide d'un maillage plus serré que la taille des particules. Or les technologies de filtration sont multiples dans la mise en œuvre, ainsi que dans la diversité des médias disponibles.

En effet, on différencie en premier lieu la filtration frontale, pour laquelle le fluide est orienté perpendiculairement au média filtrant, de la filtration tangentielle, où le fluide circule parallèlement au média.

En ce qui concerne la filtration frontale, une large palette de matériaux et de configurations peut être mise en œuvre, selon l'application :

- Les *étapes de clarification* peuvent être réalisées sur média cellulosique profondeur disponible sous forme de plaques, de cartouches lenticulaires, de capsules, et aussi sur média polypropylène sous forme de cartouches tubulaires.

- Les *étapes de rétention particulaire* peuvent être réalisées sur média profondeur ou plissé selon la charge en particules, sur poche ou sur maxi cartouche, ainsi que sur cartouche inox selon les contraintes (compatibilité chimique, thermique, durée de vie escomptée...).

- Les *étapes de filtration submicronique* telles que la filtration stérilisante ou la réduction de la charge bactérienne mettent en œuvre des cartouches ou capsules de média plissé, basé sur la technologie des membranes microporeuses.

L'ensemble des secteurs de l'industrie sont concernés : pharmacie, cosmétologie, biotechnologies, chimie et chimie fine, alimentation, boissons, traitement et filtration d'eau, filtration d'eau à son point de consommation.

Les thèmes suivants sont présentés ici à travers des solutions de filtration et de purification développées par 3M Purification : dépollution de nappes phréatiques, mise en œuvre de charbon actif sous format immobilisé pour la purification en chimie fine, clarification de spiritueux sur média lenticulaire ou tubulaire, clarification de cultures cellulaires pour la production d'anticorps monoclonaux.

Dépollution de nappes phréatiques

Malgré la mise en place de réglementations de plus en plus strictes pour lutter contre la pollution des eaux souterraines, certaines communes sont amenées à devoir dépolluer des eaux contaminées par le passé. L'eau à traiter prélevée dans le sous-sol est transférée d'une cuve à travers divers systèmes de filtration de plus en plus fine :

- des filtres à sable, afin de réduire le taux de matières en suspension (MES) organiques et inorganiques ;
- des filtres de seuil nominal, mis en œuvre pour réduire la granulométrie des particules solides sous le seuil des 1 μm ;
- des filtres contenant des médias spécifiques tels que le charbon actif, les zéolithes ou les résines échangeuses d'ions, permettant de réduire les taux d'impuretés organiques (PCB, dioxines...) et inorganiques (métaux lourds) à des niveaux acceptables.

Or les débits mis en œuvre sont très importants (ex : 700 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et le dimensionnement nécessaire à cette gamme

de débits pour des systèmes de filtration traditionnels (tubulaires) nécessite des corps de filtre immenses (une centaine de cartouches). De plus, un seuil absolu est souvent souhaité afin de garantir un contrôle strict du taux de particules de l'eau dépolluée lors de sa réintroduction dans l'environnement.

La solution High Flow, qui associe un média de seuil absolu à une construction innovante en maxi cartouche de large diamètre et à un plissage radial breveté, permet de filtrer l'eau à des débits très élevés, avec des tailles de corps de filtre modérées et des coûts de maintenance et d'élimination des déchets réduits (*figure 1*).

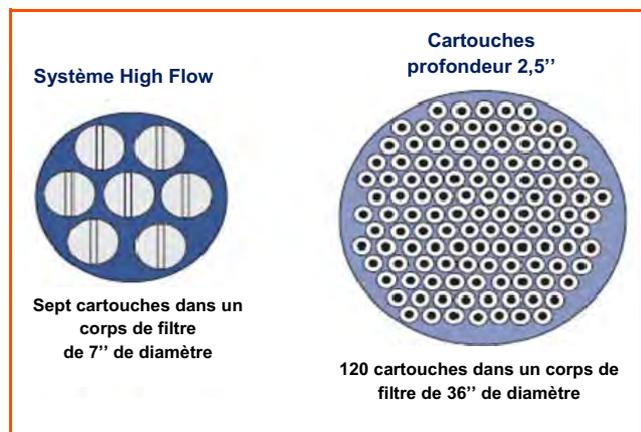


Figure 1 - Comparaison entre un corps de filtre High Flow équipé de 7 maxi cartouches High Flow et un corps de filtre traditionnel équipé de 120 cartouches tubulaires nécessaires pour traiter un débit d'eau de plus de 7,5 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (3M Purification, DR).

Mise en œuvre de charbon actif sous format immobilisé pour la purification en chimie fine

L'utilisation de charbon actif libre pour la rétention de sous-produits colorés ou d'impuretés est une méthode usuelle de purification des intermédiaires pharmaceutiques. Cette méthode présente néanmoins de multiples inconvénients en termes de mise en œuvre à l'échelle industrielle :

- l'EHS : exposition des opérateurs aux poussières de charbon et aux vapeurs organiques, et risques d'incendies et d'explosion dus aux poussières ;

- la qualité : un nettoyage minutieux des équipements est nécessaire entre chaque lot, afin d'éliminer les fines particules de charbon et d'éviter les contaminations croisées. La mise en contact homogène du charbon libre avec le produit n'est pas toujours optimale, ce qui amène souvent de la variabilité en termes de qualité de décoloration/purification ;
- les coûts : la reprise de lots en dehors des spécifications de purification, le retraitement des solvants et la mise en œuvre d'équipements de sécurité rendent les opérations de purification sur charbon actif en vrac coûteuses.

Le ZetaCarbon™ (*figure 2*), qui met en œuvre du charbon actif immobilisé sous forme de cartouches lenticulaires, rend les opérations de purification sur « noir » beaucoup plus aisées. En effet, l'installation en corps de filtre est rapide et



Figure 2 - Cartouche ZetaCarbon™ et vue au microscope électronique à balayage de média ZetaCarbon™ (3M Purification, DR).

simple. Ce format évite la manipulation de charbon libre, la formation de poussières toxiques et explosives.

La purification a lieu par passage du fluide à traiter dans un corps de filtre clos, évitant l'exposition aux vapeurs organiques. Le fluide est entraîné à travers les cartouches, ce qui assure un contact optimal avec les sites actifs du charbon actif, avec une qualité optimale et des coûts de purification mieux maîtrisés.

Clarification de spiritueux sur média lenticulaire ou tubulaire



Figure 3 - Cartouches lenticulaires Zeta Plus™ (3M Purification, DR).

Les spiritueux présentent souvent un certain trouble après vieillissement en fûts. Ils sont de ce fait clarifiés à froid afin de retenir les esters d'acides gras, lors de leur mise en bouteille.

Les médias Zeta Plus™ constitués de fibres de cellulose, d'adjuvants de filtration et d'une résine électrocinétique, se prêtent parfaitement à la clarification de spiritueux en remplacement des terres de diatomée grâce à leur mise en œuvre sous forme de cartouches (figure 3). En effet, ces adjuvants utilisés sous forme pulvérulente présentent des risques pour la santé des opérateurs (silice cristalline), ainsi que pour l'environnement (épandage dans les champs).

Des cartouches profondeur tubulaires, telles que les produits de la gamme BetaPure™ Série NT, peuvent également avantageusement remplacer les terres de diatomées pour la clarification d'apéritifs colorés, sous la forme de Pack CTG Klean, évitant le contact entre le fluide et le corps de filtre et de ce fait limitant les temps de nettoyage des installations (figure 4).

Clarification de cultures cellulaires en biotechnologies

La production de molécules thérapeutiques telles que les anticorps monoclonaux est basée sur des bioprocédés tels

que la culture de cellules eucaryotes, comme les CHO (« Chinese hamster ovary », sécrétant les protéines d'intérêt dans le milieu. Après récolte, il est nécessaire de séparer les cellules du milieu de culture contenant les anticorps monoclonaux (ACM), mais aussi de préparer au mieux les étapes de purification avals par rétention des acides nucléiques et des protéines issues des cellules hôtes (ADN, HCP).

Le système ZetaPlus™ encapsulé (EZP™) met en œuvre le média ZetaPlus™ sous format encapsulé, afin de rendre la clarification simple, sûre, ergonomique et très performante pour les applications biopharmaceutiques (figure 5). En effet, la combinaison d'un média lenticulaire Zeta Plus™ Série EXT haute performance, grâce à sa double couche et à sa vaste palette de seuils et de formulations, au système 3M EZP, évitant le contact entre le fluide et l'opérateur, répond aux nouveaux enjeux du secteur biopharmaceutique.

Ce procédé évite le contact direct entre le fluide et l'opérateur. On peut ainsi envisager la clarification en une seule étape ou sur une surface réduite. Il apporte également une rétention accrue des HCP et ADN, par adsorption électrocinétique renforcée, réduisant les vitesses de colmatage des membranes stérilisantes avals. Les étapes de chromatographie sur protéine A sont également particulièrement sensibles aux HCP et à l'ADN, précipitant dans le gel lors des phases d'élution à la soude. Une rétention accrue de ces substances en amont est donc très appréciable afin de prolonger la durée de vie des gels de chromatographie très onéreux.



Figure 4 - Construction des cartouches tubulaires BetaPure™ Série NT-T en polypropylène (3M Purification, DR).



Figure 5 - Système EZP™ pour la clarification à l'échelle industrielle (3M Purification, DR).



Cette fiche a été préparée par **Catherine Bineau**, ingénieur développement d'applications au sein du laboratoire SASS (Scientific Application Support Services) de 3M Purification France, pour les marchés Pharmacie/Fluides biologiques/Biotech, 3M France CTC, Avenue Boulé BP 28, F95250 Beauchamp (cbineau@mmm.com), www.3M.com. Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualitechimique.org).

Abonnement 2012 (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		
Particuliers	<input type="checkbox"/> 95 €	<input type="checkbox"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 55 €		(pour les lycées et les institutions)		
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €				<input type="checkbox"/> 400 €
Institutions	<input type="checkbox"/> 195 €	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 155 €				<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 www.lactualitechimique.org

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

- Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI^e siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 32 €
- Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 24 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 32 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 32 €
- La chimie mène l'enquête (juin-juil.-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 (déc. 2009) : 15 €
- Electrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (fév.-mars 2009) : 15 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 15 €
- Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juil. 2008) : 15 €
- 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 €

Liste complète des numéros thématiques sur www.lactualitechimique.org/tarifs.php#numero

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2011 ; 20 € à partir de 2011
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

- Numéro(s) souhaité(s) :

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

- La chimie et l'habitat (oct. 2011) : 24 €
- La chimie et le sport (janv. 2011) : 24 €
- 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
www.edition-sciences.com



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 (frais de port inclus) :

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité /

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.
adhesion@societechimiquedefrance.fr - www.lactualitechimique.org



Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP)

L'IRDEP (Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque) est un institut mixte entre EDF, CNRS et Chimie ParisTech, créé en 2005 sur la base de 30 ans d'expérience dans le domaine au CNRS à Chimie ParisTech. Son activité s'étend de la recherche fondamentale en photovoltaïque à des projets finalisés et prototypes industriels, pouvant aller jusqu'à la création de spin off.

L'IRDEP développe une R&D de niveau international sur les technologies de modules photovoltaïques de 2^{ème} et 3^{ème} générations par rapport à la technologie à base de silicium.

Les domaines de recherche sont :

- Les cellules solaires en couche mince à base des matériaux $Cu(In,Ga)Se_2$ et les cellules nanostructurées à base de ZnO .
- Les nouveaux concepts à très hauts rendements (multijonctions, conversion de photons, porteurs chauds, bandes intermédiaires...).
- Les recherches exploratoires couches minces : nouveaux matériaux & nouveaux procédés (électrolyse, electroless, ALCVD, sputtering, sérigraphie, etc.).
- Théorie, modélisation et caractérisations avancées pour le photovoltaïque.

L'IRDEP est implanté au sein du site EDF R&D de Chatou sur une surface de 1 500 m² dont 800 m² de laboratoire en salle blanche. Le laboratoire regroupe 40 personnes et dispose de moyens d'élaboration et de caractérisation importants.

Contacts :

Daniel Lincot, Directeur

daniel-lincot@chimie-paristech.fr

Yves Schlumberger, Directeur adjoint

yves.schlumberger@edf.fr

Jean François Guillemoles, Directeur adjoint recherche

JF-Guillemoles@chimie-paristech.fr

<http://www.irdep.fr>

<http://www.enscp.fr>

IRDEP UMR 7174 EDF – CNRS – Chimie ParisTech
6 quai Watier - 78401 CHATOU Cedex - France
Tél.: +33 (0)1 30 87 84 38 - Fax: +33 (0)1 30 87 85 65

Fédération de recherche photovoltaïque Ile de France

Créée début septembre 2010 en Ile de France à l'initiative du CNRS elle regroupe cinq laboratoires : l'IRDEP, le Laboratoire de physique des interfaces et couches minces (LPICM), unité mixte Ecole Polytechnique-CNRS, le Laboratoire de génie électrique de Paris (LGEP), unité mixte Supelec-CNRS-U PSud-UPMC, l'Institut Lavoisier de Versailles (ILV), unité mixte UVSQ-CNRS et enfin le Laboratoire de photonique et nanostructures (LPN), unité propre du CNRS. L'institut des Matériaux de Nantes (IMN) et l'Institut d'Electronique du Solide et des systèmes (InESS) à Strasbourg sont également associés à la fédération.

La fédération permet une augmentation importante du potentiel de R&D photovoltaïque 2^{ème} et 3^{ème} générations. L'originalité du programme réside dans le couplage entre des axes définis par filières couches minces (Si, CIS, organiques, nouveaux concepts) et des axes méthodologiques transversaux (caractérisation, physico-chimie, théorie et modélisation, nanophotonique). Elle a pour objectif également de participer à la création d'un Institut Photovoltaïque Ile de France en partenariat entre le CNRS, l'Ecole Polytechnique, EDF et Total.

Contacts :

Daniel Lincot, Directeur

daniel-lincot@chimie-paristech.fr

Pere Roca i Cabarrocas, Directeur adjoint

pere.roca@polytechnique.edu

<http://federationpvif.lgpe.supelec.fr/>



INSTITUT DE R&D SUR L'ENERGIE PHOTOVOLTAÏQUE



advancing the frontiers



LEADING THE ENERGY CHANGE

