

le dossier

La chimie en Région Midi-Pyrénées
Dossier élaboré par le Bureau SCF Midi-Pyrénées



Le pastel des teinturiers (*Isatis Tinctoria*) a été cultivé intensivement dès le douzième siècle dans le diocèse d'Albi, puis dans le Pays de Cocagne jusqu'au dix-huitième siècle. Les feuilles travaillées en boules (appelées "cocas"), donnaient un bleu exceptionnel. La couleur bleue provient de l'oxydation douce (à l'air) de l'indoxyle en indigo.

**l'actualité
chimique**

Sommaire

• Regards sur la chimie en Midi-Pyrénées, par le Bureau de la section régionale SCF Midi-Pyrénées	p. III
• Chimie et savoir (coord. : Dominique Agustin et Florence Gayet)	p. IV
Le carbone, un élément architectural et fonctionnel clé aux confins de la chimie organique, par C. Lepetit , V. Maraval , Y. Canac et R. Chauvin	p. IV
Coopérativité en catalyse : l'union fait la force, par A. Amgoune et B. Martin Vaca	p. V
Décoration du squelette N-hétérocyclique d'un ligand carbénique : effets électroniques associés et application à l'optimisation d'un catalyseur au palladium, par V. César et G. Lavigne	p. V
Les nanotubes de carbone : de la nanochimie à la santé et l'environnement, par E. Flahaut , C. Vieu , M. Monthieux et L. Gauthier	p. VI
Que faire avec des dendrimères phosphorés ?, par A. Ouali , C.-O. Turrin , J.P. Majoral et A.-M. Caminade	p. VI
• Nanochimie (coord. : Katia Fajerwerg)	p. VIII
Un moteur nanométrique tournant à volonté dans un sens ou dans l'autre, par C. Joachim et G. Rapenne	p. VIII
La nanocatalyse : un défi pour la chimie quantique ?, par R. Poteau	p. IX
Organisation de nanoparticules métal-organiques et capteurs, par P. Fau et M. Kahn	p. IX
Synthèse organométallique de nanoparticules cœur@coquille : cinétique contre thermodynamique, par D. Ciuculescu-Pradines et C. Amiens	p. X
Nanoparticules organiques fluorescentes pour le diagnostic précoce des tumeurs, par S. Fery-Forgues et A. Ghodbane	p. X
Colloïdes apatitiques bio-inspirés multifonctionnels pour la thérapie et le diagnostic, par C. Drouet et J. Soulié	p. XI
• Chimie et santé (coord. : Yves Génisson et Christelle Hureau)	p. XII
L'épigénétique comme cible, par P.B Arimondo	p. XII
Identification d'un modulateur allostérique extracellulaire des récepteurs des facteurs de croissance des fibroblastes, par C. Alcouffe et C. Herbert	p. XIII
Dérivés de N-acyl-homosérines lactones, inhibiteurs de la formation du biofilm bactérien, par A.F. Chusseau et B. Lajoie	p. XIII
Détection de compléments alimentaires adultérés par résonance magnétique nucléaire, par V. Gilard et M. Malet-Martino	p. XIV
Architectures hétérobimétalliques : des outils prometteurs pour l'imagerie bimodale, par E. Benoist et B. Mestre-Voegtlé	p. XIV
L'hème : une cible pour la chimiothérapie des parasites hématophages, par B. Meunier et A. Robert	p. XV
Cuivre, stress oxydant et maladie d'Alzheimer, par P. Faller et F. Collin	p. XV
• Chimie et environnement (coord. : Frédéric Guillen)	p. XVII
Traçage des sources de mercure dans le bassin amazonien, par L. Maurice et L. Laffont	p. XVII
L'armement chimique des insectes, par C. Ducamp et F.R. Portugal	p. XVIII
La photocatalyse solaire, par M. Haddou et F. Benoit-Marqué	p. XVIII
Les nanocatalyseurs et le glycérol : une alliance durable, par I. Favier et F. Chahdoura	p. XIX
Catalyse de réduction du dioxyde de carbone en formaldéhyde, par S. Bontemps et S. Sabo-Etienne	p. XIX
Vers une chimie organique sans rejets à l'aide des liquides ioniques : exemple de la synthèse peptidique, par N. Galy et J.-C. Plaquevent	p. XX
• Matériaux pour l'aéronautique et l'espace (coord. : Bénédicte Garreau-de Bonneval)	p. XXI
Élaboration et renforcement de barrières thermiques de nouvelle génération par voie sol-gel, par F. Blas et L. Pin	p. XXI
Élaboration de nouveaux revêtements anodiques pour applications thermo-optiques dans le domaine spatial, par C. Casademont et L. Arurault	p. XXII
Le projet « SOL-GREEN » : élaboration de revêtements par voie sol-gel pour la protection anticorrosion d'alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie aéronautique, par H. Cerda et C. Magalhaes	p. XXII
Matériaux composites nanotube de carbone-cuivre autolubrifiants, par A. Weibel et C. Laurent	p. XXIII
La chimie et le développement de projets dans le domaine du spatial, par L. Valade et S. Remaury	p. XXIII

Le dossier de *L'Actualité Chimique*

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

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

Regards sur la chimie en Midi-Pyrénées

La Région Midi-Pyrénées, berceau de l'aéronautique et de l'aérospatial ? Oui, mais pas seulement. En proposant un portrait des activités centrées sur la chimie développées en région Midi-Pyrénées, ce dossier, mené à bien par le Bureau de la section régionale de la Société Chimique de France, veut justement mettre en lumière tout un pan de l'activité scientifique régionale.

Il s'ouvre sur une vision d'ensemble du contexte régional en chimie à travers trois aperçus sur l'enseignement, la recherche et l'industrie ; trois axes délimitant et structurant les champs d'action de la communauté chimique régionale. Sous-jacent au développement de ces activités, le riche réseau de partenaires institutionnels est également souligné (figure 1).

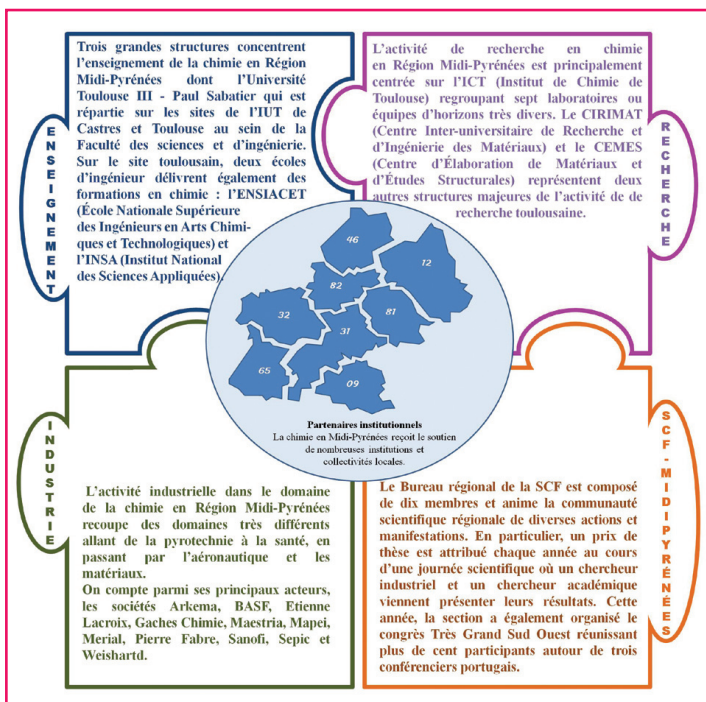


Figure 1.

Dans ce dossier détachable dédié à la chimie en Midi-Pyrénées, nous avons choisi d'illustrer cinq grandes thématiques (figure 2). Un thème central traite tout d'abord des nouveaux savoirs en chimie ; y sont concentrés les domaines de recherche irradiant vers les quatre autres thématiques : chimie et santé, nanochimie, aérospatial et matériaux et enfin, chimie et environnement.

Chaque article thématique contient plusieurs contributions de différents groupes et ce, afin de représenter au mieux

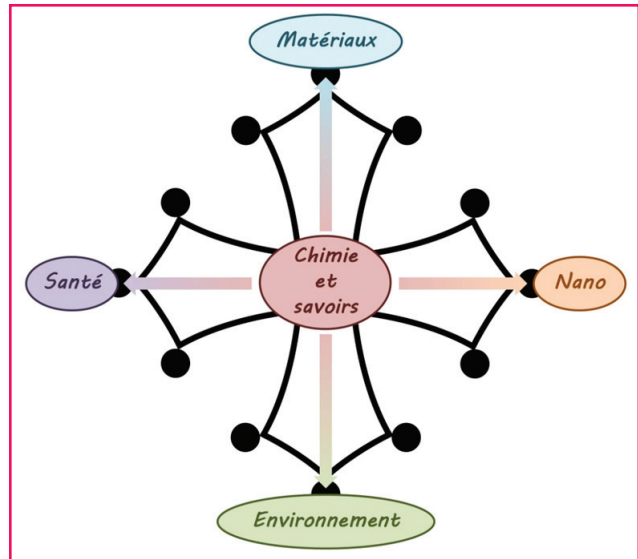


Figure 2.

les très nombreuses recherches menées dans notre région. Par ailleurs, les résultats présentés, issus de travaux récents, illustrent également les grandes directions de recherche actuellement développées en région.

La section régionale vous souhaite bonne lecture !

Le Bureau de la section régionale SCF Midi-Pyrénées



Le Bureau de la section régionale SCF Midi-Pyrénées. De haut et bas et de gauche à droite : Bénédicte de Bonneval (trésorière), Yves Génisson (président), Christelle Hureau (vice-présidente), Katia Fajerberg (trésorière adjointe), Florence Gayet (secrétaire), Dominique Agustin, Hafida Gaspard (secrétaire adjointe), Frédéric Guillen, Cécile Santos (présidente du club jeunes) et Martine Urrutigoity.

Chimie et savoir

Dominique Agustin (coord.), Florence Gayet (coord.), Christine Lepetit, Valérie Maraval, Yves Canac, Remi Chauvin, Abderrahmane Amgoune, Blanca Martin Vaca, Vincent César, Guy Lavigne, Emmanuel Flahaut, Christophe Vieu, Marc Monthieux, Laury Gauthier, Armelle Ouali, Cédric-Olivier Turrin, Jean Pierre Majoral et Anne-Marie Caminade

Mots-clés Carbone, catalyse coopérative, carbènes N-hétérocycliques, nanotubes de carbones, dendrimères phosphorés.
Keywords Carbon, cooperative catalysis, N-heterocyclic carbenes, carbon nanotubes, phosphorus dendrimers.

En lien avec de nombreux secteurs économiques et rassemblant une large variété de compétences scientifiques et techniques, la chimie est l'un des dix-sept pôles illustrant le dynamisme économique de la région Midi-Pyrénées. Cet article a pour objectif de mettre en avant les avancées de la recherche fondamentale au sein de cette région.

L'importance de la recherche fondamentale, en amont de toute industrialisation, est présente dans toute la région au sein de structures de R & D, notamment dans les établissements d'enseignement supérieur (universités, écoles d'ingénieurs) et les laboratoires de recherche, rassemblant près d'un millier de chercheurs répartis dans quatre structures : l'Institut de chimie de Toulouse (ICT), le Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES), le Centre inter-universitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (CIRIMAT) et le pôle agro-ressources (ENSIACET, INSA,

ENSAT, INRA et ESAP). Le laboratoire EcoLab, sous tutelle du CNRS, de l'UPS et de l'INP-Toulouse, est également impliqué. Les différents chercheurs et enseignants-chercheurs rattachés à ces derniers transmettent le savoir par des formations en chimie de tous niveaux dispensées aux étudiants sur différents sites de la région : Toulouse (UPS, INP-ENSIACET, INSA), Albi (École des Mines Albi-Carmaux), Castres (UPS-IUT A Paul Sabatier) et Auch (UPS-IUT A Paul Sabatier).

À travers cinq sujets différents, provenant de laboratoires de recherche de la région, les grandes thématiques sont présentées ici, de la synthèse de molécules de petites tailles aux composés carbonés et aux dendrimères phosphorés, en passant par les aspects fondamentaux en catalyse, propriétés physiques et biologiques.

Dominique Agustin et Florence Gayet

Le carbone, un élément architectural et fonctionnel clé aux confins de la chimie organique

Christine Lepetit, Valérie Maraval, Yves Canac et Remi Chauvin

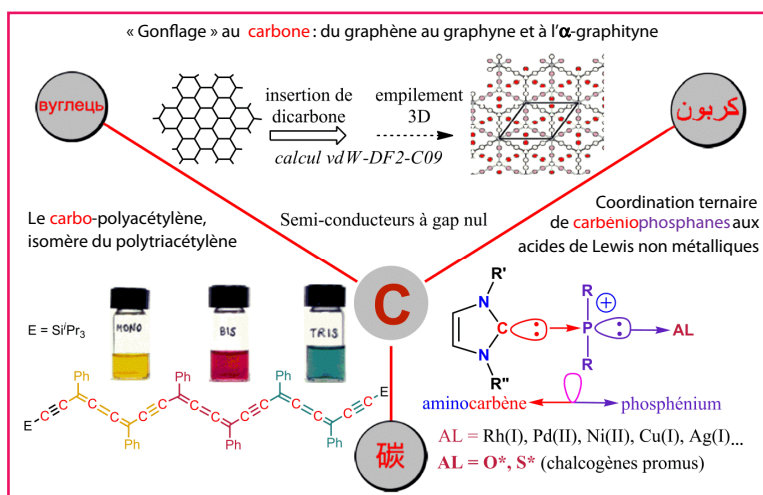
Depuis l'avènement de ses variétés allotropiques bidimensionnelles aux propriétés prometteuses (fullerènes, nanotubes, graphène), le carbone apparaît comme un élément central en chimie des matériaux.

Il en va différemment en chimie moléculaire où le carbone, faisant partie du décor des molécules organiques, est souvent relégué à des « seconds rôles », en chimie organométallique par exemple, où la préséance est réservée au métal. Cette vision est aujourd'hui modulée par la reconnaissance de domaines spécifiques, tel celui des molécules dites « riches en carbone » (dérivés d'hydrocarbures à rapport C/H > 1 à propriétés électroniques et optiques), ou celui des carbènes N-hétérocycliques (« NHC », ligands spectateurs en catalyse organométallique ou acteurs en catalyse organique).

L'élément carbone joue cependant ici un rôle pratique en répondant aux besoins des applications visées. Dans une approche complémentaire, l'équipe toulousaine « Molécules carbo-mères et catalyseurs chiraux » a récemment mis en scène trois scénarios où l'élément carbone joue des « premiers rôles » dont il est l'inspirateur *a priori* (voir figure) :

- L'« α -graphityne » : un allotrope du carbone théorique aux propriétés conductrices remarquables [1].

L'engouement suscité par le graphène a rendu incontournable l'étude de son carbo-mère théorique, l' α -graphityne. Au-delà de ces allotropes 2D, la structure 3D et les propriétés conductrices et mécaniques du carbo-mère du graphite ont maintenant été étudiées théoriquement.



Trois « premiers rôles » en chimie moléculaire écrits pour l'élément carbone à Toulouse (dans les cercles gris, « carbone » dans les langues des principaux collaborateurs étrangers).

• **Les carbo-polyènes** : des oligoacétylènes « expansés en carbone » aux propriétés chromophores remarquables [2]. Après l'étude des carbo-benzènes macro-aromatiques, des carbo-mères de polyènes acycliques ont été synthétisés. Ils initient une nouvelle famille d'oligomères π -conjugués riches en carbone sp, ouvrant la voie au carbo-polyacétylène, isomère du polytriacétylène (C_6H_2)_n.

• **Les carbéniophosphanes** : ligands cationiques aux propriétés coordinantes ternaires remarquables [3]. Après l'étude des ligands phosphocarbonés « très riches » que sont les ylures de phosphoniums, des versions « très pauvres » adduits carbène-phosphénium conservent des aptitudes

P-coordinantes vis-à-vis de métaux, mais aussi de chalcogènes (concept d'oxyde de phosphénium).

- [1] Ducéré J.-M., Lepetit C., Chauvin R., Carbo-graphite: structural, mechanical, and electronic properties, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, p. 21671.
- [2] a) Rives A., Maraval V., Saffon-Merceron N., Chauvin R., First perphenylated carbo-oligoacetylenes: an extension of the PolyTriAcetylene family, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, p. 14702 ; b) Rives A., Maraval V., Saffon-Merceron N., Chauvin R., Functional carbo-butadienes: nonaromatic conjugation effects through a 14-carbon, 24- π -electron backbone, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, p. 483.
- [3] a) Maaliki C., Lepetit C., Canac Y., Bijani C., Duhayon C., Chauvin R., On the P-donating ability limit of NHC-phosphonium cations towards Rh(I) centers, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, p. 7705 ; b) Maaliki C., Canac Y., Lepetit C., Duhayon C., Chauvin R., P-oxidation of gem-dicationic phosphines, *RSC Advances*, **2013**, *3*, p. 20391.

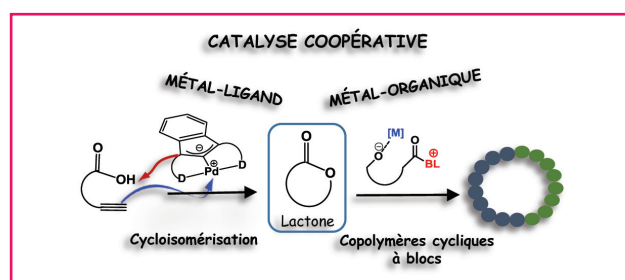
Coopérativité en catalyse : l'union fait la force

Abderrahmane Amgoune et Blanca Martin Vaca

Le phénomène de coopérativité en catalyse s'inspire du mode d'action des systèmes biologiques, qui consiste à mettre en jeu plusieurs sites actifs agissant de concert pour l'activation des substrats.

Dans notre équipe, nous cherchons à exploiter le concept de coopérativité selon deux approches différentes. La première est basée sur la coopérativité métal-ligand dans des complexes de palladium supportés par des ligands pincer indénidide particulièrement riches en densité électronique, ce qui induit un caractère *non innocent*, pour la cycloisomérisation d'acides alkynoïques en lactones de tailles différentes [1]. Contrairement aux catalyseurs à base de palladium classiques, nos catalyseurs ne requièrent pas l'utilisation d'une base externe pour mener à bien la réaction, le ligand indénidide jouant ce rôle. De plus, un effet synergique a été mis en évidence puisque l'activité est supérieure par rapport aux complexes de structure proche, mais ne présentant pas de caractère non innocent, combinés avec une base. Ce système est l'un des premiers exemples de coopération métal-ligand en palladium décrits, ainsi que l'un des rares exemples où cette coopérativité n'implique pas une étape d'hydrogénation/déshydrogénation, comme c'est le cas des systèmes pionniers du concept de coopérativité métal-ligand.

Dans la deuxième approche, nous avons développé un système associant un acide de Lewis métallique, $Zn(C_6F_5)_2$, et une base organique (amine ou phosphine), pour promouvoir la polymérisation par ouverture de cycle de lactones (voir *figure*). Ce système catalytique permet la synthèse sélective de polymères biodégradables cycliques, une famille de



polymères qui suscitent actuellement une grande attention grâce à leurs propriétés physiques qui se distinguent de leurs analogues linéaires. L'association de ces deux partenaires est déterminante, puisque aucun des deux n'est capable de promouvoir la polymérisation séparément. Ils agissent donc de concert dans l'activation de la lactone. Ce système est d'autant plus remarquable qu'il permet la préparation de copolymères cycliques à blocs [2], contrairement aux autres systèmes organiques (NHC, DBU...) capables de former des polyesters cycliques.

Ces travaux ont été effectués en collaboration avec Didier Bourissou, Julien Monot, Noël Nebra, Estefania Piedra-Arroñi, Noel Angel Espinosa-Jalapa et Diandian Ke.

- [1] Nebra N., Monot J., Shaw R., Martin-Vaca B., Bourissou D., Metal-ligand cooperation in the cycloisomerization of alkynoic acids with indenediide palladium pincer complexes, *ACS Catal.*, **2013**, *3*, p. 2930.
- [2] Piedra-Arroñi E., Ladaviere C., Amgoune A., Bourissou D. Ring-opening polymerization with $Zn(C_6F_5)_2$ -based Lewis pairs: original and efficient approach to cyclic polyesters, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 13306.

Décoration du squelette N-hétérocyclique d'un ligand carbénique : effets électroniques associés et application à l'optimisation d'un catalyseur au palladium

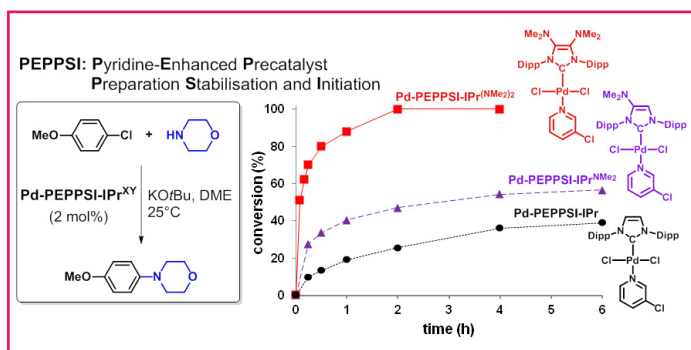
Vincent César et Guy Lavigne

Les carbènes N-hétérocycliques (NHC) sont aujourd'hui reconnus comme une classe incontournable de ligands ancillaires en catalyse organométallique car ils assurent à la fois une excellente protection stérique et un fort enrichissement électronique du centre métallique actif.

Ayant observé que les propriétés électroniques d'un carbène N-hétérocyclique peuvent être modulées en jouant sur la nature de son squelette hétérocyclique [1], nous avons

« simplement » modifié le complexe Pd-PEPPSI-IPr (l'un des meilleurs catalyseurs de couplage croisé pour la formation de liaisons C-C et C-N) en greffant successivement un, puis deux groupes diméthylamino ($-NMe_2$) en positions 4 et 5 du noyau imidazolyle (voir *figure*).

Comme le montrent les courbes cinétiques de nos tests en amination arylique de type Buchwald-Hartwig (une méthodologie très puissante et importante en synthèse chimique



Analyses cinétiques de l'influence de la modification du complexe Pd-PEPPSI-IPr.

moderne), l'effet dopant de l'introduction de ces substituants par rapport au catalyseur original est particulièrement spectaculaire.

Les nanotubes de carbone : de la nanochimie à la santé et l'environnement

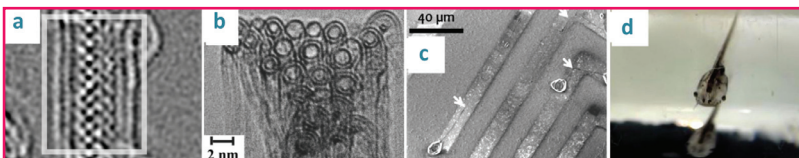
Emmanuel Flahaut, Christophe Vieu, Marc Monthieux et Laury Gauthier

L'équipe « Nanocomposites et nanotubes de carbone » du CIRIMAT développe la synthèse de nanotubes de carbone (NTC) par dépôt chimique catalytique en phase vapeur depuis plus de quinze ans, et plus particulièrement de NTC biparois (DWNT, deux tubes concentriques), avec une sélectivité d'environ 80 % et des rendements inégalés au niveau international [1] (voir figure). Elle développe aussi leur fonctionnalisation chimique à la fois à l'intérieur du canal central [2] (remplissage par différents composés, collaboration avec le CEMES) et à l'extérieur (greffage covalent ou non).

Les NTC ont de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que l'énergie, les (nano)matériaux composites, la médecine et la santé. Ils peuvent servir de « moules » où il est possible de confiner des molécules ou des nanocristaux. Le remplissage peut s'effectuer en solution dans des conditions « douces », en particulier lorsque l'on souhaite y faire pénétrer des molécules sensibles, ou bien avec des composés fondus (ou encore en phase gaz dans certains cas particuliers).

On attend du confinement dans les NTC qu'il confère aux composés des propriétés nouvelles : par exemple, des distorsions des nanocristaux se produisent, ou bien la cristallisation est rendue impossible dans le cas de DWNT de faible diamètre interne. Il est aussi possible d'utiliser des NTC comme des nanoréacteurs à l'intérieur desquels on va réaliser des transformations chimiques [2].

Le CIRIMAT développe aussi des applications des NTC dans le domaine biomédical. La plus prometteuse concerne le guidage des neurones [3] et la possibilité de les utiliser dans des implants cérébraux (collaboration LAAS). Leur potentiel pour la délivrance de molécules dans le noyau de cellules ou comme agent antibactérien a aussi été démontré.



(a) Image d'un NTC biparois rempli de Pbl₂ obtenue par reconstruction à partir d'une série focale d'images de microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR) ; (b) Image en METHR d'un faisceau de NTC biparois ; (c) Guidage de neurones par des motifs de NTC imprimés (image de microscopie électronique à balayage) ; (d) Larve de xénope exposée à des NTC biparois.

Les aspects toxicité (santé mais aussi impact environnemental) ne sont pas oubliés : nous étudions avec EcoLab l'influence de la fonctionnalisation chimique sur la dispersion des NTC dans l'eau et la toxicité pour le milieu aquatique (amphibiens) [4]. Les résultats ne révèlent pas de toxicité intrinsèque majeure des NTC, mais plutôt des effets indirects « mécaniques » (perturbation de la respiration et de la digestion), uniquement observables à des concentrations irréalistes au niveau environnemental (à partir de 10 mg/L).

Ces travaux ont été effectués en collaboration avec Anne-Marie Galibert (CIRIMAT), Brigitte Soula (CIRIMAT), Amélie Bédurier (LAAS), Florence Mouchet (EcoLab) et Éric Pinelli (EcoLab).

- [1] Flahaut E., Bacsa R., Peigney A., Laurent C., Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes, *Chem. Commun.*, **2003**, p. 1442
- [2] Monthieux M., Flahaut E., Cleuziou J.P., Hybrid carbon nanotubes: strategy, progress and perspectives, *J. Mater. Res.*, **2006**, *21*, p. 2774.
- [3] Bédurier A., Seichepine F., Flahaut E., Loubinoux I., Vaysse L., Vieu C., Elucidation of the role of carbon nanotube patterns on the development of cultured neuronal cells, *Langmuir*, **2012**, *28*, p. 17363.
- [4] Bourdiol F., Mouchet F., Perrault A., Fourquaux I., Datas L., Gancet C., Boutonnet J.-C., Pinelli E., Gauthier L., Flahaut E., Biocompatible polymer-assisted dispersion of multi walled carbon nanotubes in water, application to the investigation of their ecotoxicity using *Xenopus laevis* amphibian larvae, *Carbon*, **2013**, *54*, p. 175.

Une bibliographie supplémentaire est disponible en annexe (fichier pdf téléchargeable librement à partir de la page liée à cet article sur le site www.lactualitechimique.org).

Que faire avec des dendrimères phosphorés ?

Armelle Ouali, Cédric-Olivier Turrin, Jean Pierre Majoral et Anne-Marie Caminade

Les dendrimères, polymères arborescents dont la taille et la structure sont rigoureusement contrôlées lors de leur synthèse multi-étape, constituent des nano-objets (« arbres moléculaires ») aux multiples applications.

Nous présentons ici quelques récentes avancées accomplies grâce aux dendrimères phosphorés développés par notre équipe, dans le domaine de la catalyse d'une part, et de la santé d'autre part.

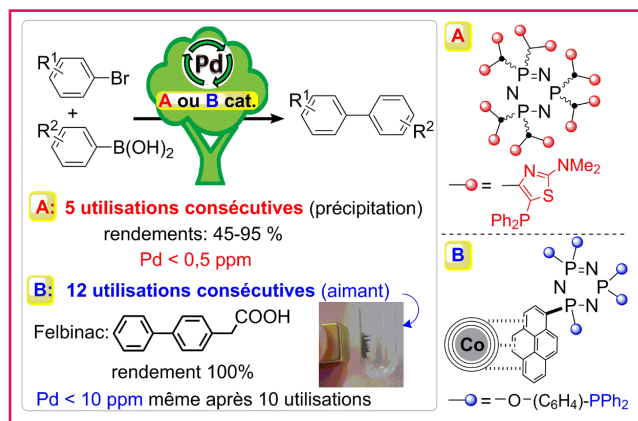


Figure 1 - Complexes dendritiques palladium-phosphines recyclables dans des couplages de Suzuki.

• **En catalyse** : le greffage de deux types de complexes palladium(Pd)-phosphines en surface de dendrimères a conduit à deux catalyseurs nanométriques aptes à promouvoir le couplage de Suzuki entre bromures aromatiques et acides arylboroniques [1] (figure 1). Ces complexes dendritiques permettent en outre de diminuer significativement (jusqu'à 3 000 fois) la quantité de métal résiduel dans les biaryls formés par rapport à leurs analogues monomériques ; cette propriété originale les rend attractifs pour la synthèse de médicaments. Les complexes **A**, à base de thiazolylphosphines, peuvent être récupérés par précipitation (ajout d'un solvant apte à solubiliser les produits mais dans lequel les complexes précipitent), puis recyclés quatre fois sans perte d'activité [1a]. Le palladium est indétectable dans les produits. Les systèmes **B** résultent du greffage par π -stacking de complexes dendritiques Pd-triarylphosphines sur nanoparticules magnétiques de cobalt recouvertes de graphène [1b]. Ils sont récupérables grâce à un aimant et utilisables douze fois consécutives pour préparer un anti-inflammatoire contenant de faibles teneurs en palladium (< 10 ppm même après dix utilisations).

• **En santé** : les propriétés des dendrimères dépendent le plus souvent de la nature de leurs fonctions de surface, qui leur permettent d'induire de multiples interactions avec leur environnement, comme le font les macromolécules

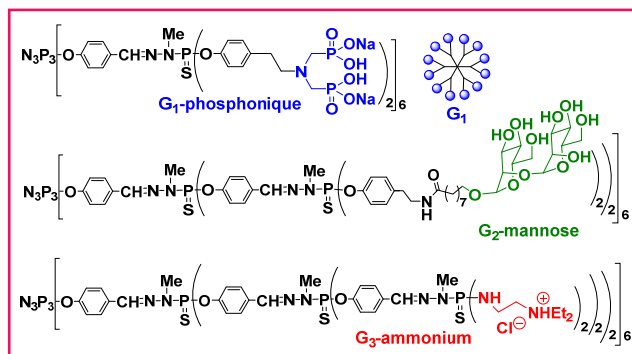
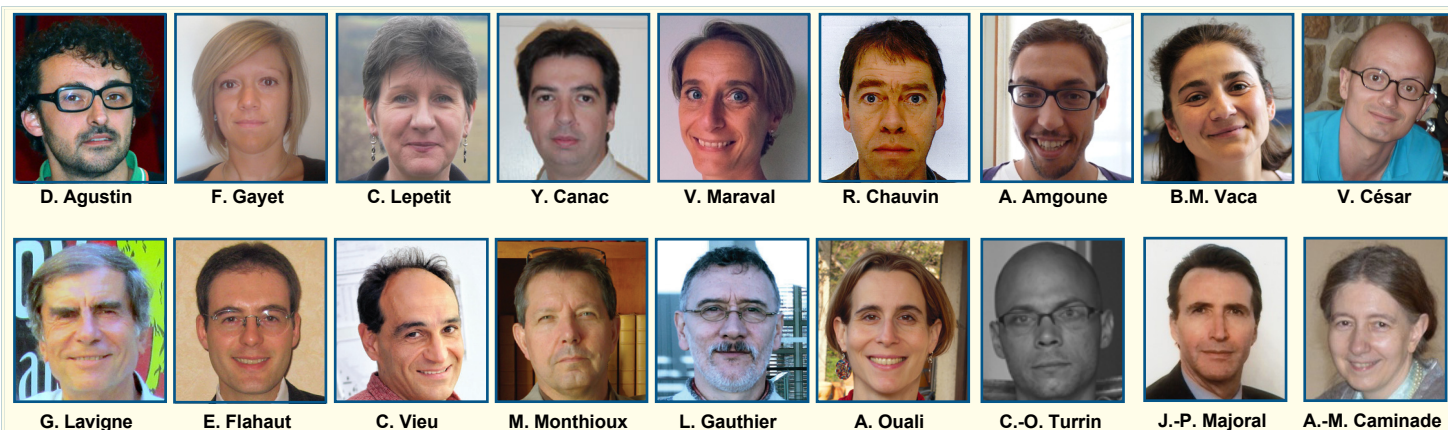


Figure 2 - Quelques exemples de dendrimères phosphorés solubles dans l'eau, utilisés en biologie.

biologiques. Ces fonctions jouent aussi un rôle majeur pour les propriétés de solubilité, en particulier dans l'eau. Nous synthétisons depuis longtemps divers types de dendrimères phosphorés solubles dans l'eau, qui ont déjà été utilisés dans divers domaines (transfection, imagerie, etc.). De récents développements nous ont amenés à synthétiser des dendrimères ayant en particulier pour extrémités des groupements azabisphosphoniques [2a] ou des dérivés du mannose [2b] (figure 2). Dans les deux cas, des propriétés anti-inflammatoires inédites ont pu être démontrées *in vivo* par nos partenaires biologistes, sur des modèles de polyarthrite rhumatoïde [2a] ou d'inflammation aiguë des poumons [2b]. Régis Laurent, Béatrice Delavaux-Nicot, Aurélien Hameau et Cyrille Rebout participent aussi aux travaux sur les dendrimères (www.lcc-toulouse.fr/lcc/IMG/pdf/dendrimer_papers_feb2014.pdf).

- 1) a) Keller M., Hameau A., Spataro G., Ladeira S., Caminade A.-M., Majoral J.P., Ouali A., An efficient and recyclable dendritic catalyst able to dramatically decrease palladium leaching in Suzuki couplings, *Green Chem.*, **2012**, *14*, p. 2807 ; b) Keller M., Collière V., Reiser O., Caminade A.-M., Majoral J.P., Ouali A., Pyrene-tagged dendritic catalysts noncovalently grafted onto magnetic Co/C nanoparticles: an efficient and recyclable system for drug synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 3626.
- 2) a) Hayder M., Poupot M., Baron M., Nigon D., Turrin C.O., Caminade A.-M., Majoral J.P., Eisenberg R.A., Fournié J.J., Cantagrel A., Poupot R., Davignon J.L., A phosphorus-based dendrimer targets inflammation and osteoclastogenesis in experimental arthritis, *Science Transl. Med.*, **2011**, *3*, p. 81ra35 ; b) Blattes E., Vercellone A., Eutamène H., Turrin C.O., Théodorou V., Neyrolles O., Majoral J.P., Caminade A.-M., Prandi J., Nigou J., Puzo G., Mannodendrimers prevent acute lung inflammation by inhibiting neutrophil recruitment, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2013**, *110*, p. 8795.



Dominique Agustin (auteur correspondant) est maître de conférences, Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC)^(a) et Université de Toulouse^(b).

Florence Gayet (auteur correspondant) est maître de conférences, LCC^(a) et UPS INPT^(c), Université de Toulouse.

Christine Lepetit et **Yves Canac** sont directeurs de recherche, **Valérie Maraval**, ingénieur de recherche, et **Remi Chauvin**, professeur, au LCC^(a) et à l'Université de Toulouse^(b).

Abderrahmane Amgoune est chargé de recherche et **Bianca Martin Vaca**, professeur, Laboratoire Hétérochimie fondamentale et appliquée (LHFA), Université de Toulouse 3^(d).

Vincent César est chargé de recherche et **Guy Lavigne**, directeur de recherche émérite, au LCC^(a).

Emmanuel Flahaut est directeur de recherche CNRS au CIRIMAT^(e), **Christophe Vieu**, directeur de recherche CNRS au Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes (LAAS)^(f), **Marc Monthieux**, directeur de recherche CNRS au CEMES^(g), et **Laury Gauthier**, maître de conférences au EcoLab^(h).

Armelle Ouali et **Cédric-Olivier Turrin** sont chargés de recherche, **Jean Pierre Majoral**, directeur de recherche émérite, et **Anne-Marie Caminade**, directrice de recherche, au LCC^(a).

^(a) CNRS, LCC, 205 route de Narbonne, BP 44099, F-31077 Toulouse Cedex 4.

^(b) Université de Toulouse, IUT A, Département de Chimie, F-81104 Castres Cedex.

Courriel : dominique.agustin@iut-tlse3.fr

^(c) Université de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse Cedex 4.

Courriel : florence.gayet@ensiacet.fr

^(d) LHFA, CNRS UMR 5069, Université Toulouse 3, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse.

^(e) CIRIMAT, UMR 5085 UPS/CNRS/INPT, F-31062 Toulouse Cedex 9.

^(f) LAAS, UPR CNRS, 7 avenue du Colonel Roche, F-31400 Toulouse.

^(g) CEMES, UPR 8011 CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, F-31055 Toulouse Cedex 4.

^(h) EcoLab, UMR 5245 UPS/CNRS/INPT, ENSAT, Avenue de l'Agrobiopole, F-31326 Castanet Tolosan.

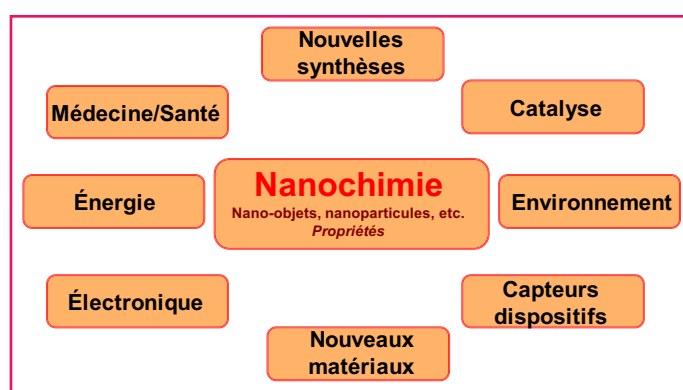
Nanochimie

Katia Fajerweg (*coord.*), Christian Joachim, Gwénaél Rapenne, Romuald Poteau, Pierre Fau, Myrtil Kahn, Diana Ciuculescu-Pradines, Catherine Amiens, Suzanne Fery-Forgues, Abdelhamid Ghodbane, Christophe Drouet et Jérémy Soulié

Mots-clés Nanochimie, chimie théorique, synthèse, organisation, nanoparticules, diagnostic, capteurs.
Keywords Nanochemistry, theoretical chemistry, synthesis, organization, nanoparticles, diagnostic, sensors.

Les nanosciences représentent un développement très prometteur des sciences de la matière. En Midi-Pyrénées, elles allient formation, recherche et industrie. L'offre de formation master en nanosciences est très diversifiée, tant au point de vue des approches scientifiques que des débouchés professionnels. Le site toulousain bénéficie de plusieurs programmes de recherche soutenus par l'Agence régionale de l'innovation (MPI) et comprend plusieurs start-up dans le domaine (Nanomeps, Pylote, etc.).

Le concept de nanochimie désigne une chimie ciblée sur la fabrication de nano-objets obtenus par l'assemblage de molécules élémentaires, dont la taille finale les dote de propriétés spécifiques. L'objectif de cet article est de mettre l'accent sur l'apport de la chimie moléculaire et l'approche de synthèse « bottom-up » de nano-objets et de nanomatériaux, mais aussi d'illustrer par quelques exemples l'étendue du potentiel de ces études menées conjointement ou parallèlement par des physiciens et des chimistes. La palette des applications des nanosciences et surtout de la nanochimie est très vaste, et les nanotechnologies se retrouveront de plus en plus dans notre quotidien. La figure ci-après ne



regroupe que celles principalement développées en Midi-Pyrénées.

Ce sont au total plus de 150 chercheurs et enseignants-chercheurs, ITA et BIATSS qui sont concernés par les recherches sur les nanosciences et nanotechnologies en Région Midi-Pyrénées.

Katia Fajerweg

Un moteur nanométrique tournant à volonté dans un sens ou dans l'autre

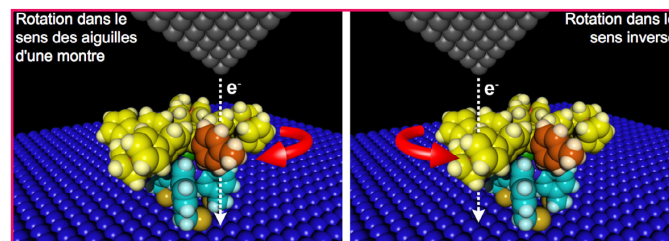
Christian Joachim et Gwénaél Rapenne

Un moteur est une machine qui transforme de l'énergie en mouvement de rotation pour effectuer un travail. La molécule-moteur conçue et synthétisée au CEMES (Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales) est moléculaire et ancrée sur une surface.

En collaboration avec un physicien américain, le professeur Saw-Wai Hla de l'Université d'Ohio, nous avons observé et déclenché un mouvement de rotation unidirectionnel qui peut être contrôlé dans un sens ou dans l'autre suivant l'endroit où la molécule est stimulée. Le moteur tourne en consommant l'énergie provenant d'un phénomène de transfert d'électrons intramoléculaire alimenté par le courant tunnel d'un microscope à effet tunnel. Ce contrôle directionnel combiné à la possibilité d'inverser à la demande le sens de rotation est une première [1].

Ce moteur de 2 nm de diamètre (215 atomes) comporte une partie fixe (stator) greffée à la surface et une partie

mobile (rotor) contenant cinq bras dont quatre sont terminés par un fragment ferrocène. Cette dissymétrie du rotor est à l'origine de la rotation unidirectionnelle. L'excitation au niveau des ferrocènes permet de faire tourner la molécule



La molécule-moteur est ancrée sur une surface via trois points d'accroche. Le plateau supérieur tourne dans un sens ou dans l'autre autour de son axe, selon la position de la pointe du microscope.

dans le sens trigonométrique, alors que l'excitation au niveau du bras sans ferrocène provoque la rotation dans le sens contraire (voir *figure*).

L'étape suivante sera d'évaluer le travail fourni par cette rotation pour ensuite l'exploiter à l'échelle nanométrique. Ces moteurs extrêmement miniaturisés devraient permettre la

conception de dispositifs électroniques et mécaniques de plus en plus petits et économes en énergie.

- [1] Perera U.G.E., Ample F., Echeverria J., Kersell H., Zhang Y., Vives G., Rapenne G., Joachim C., Hla S.-W., Clockwise or counterclockwise unidirectional step-by-step rotation of a single molecular motor, *Nature Nanotechnology*, **2013**, *8*, p. 46.

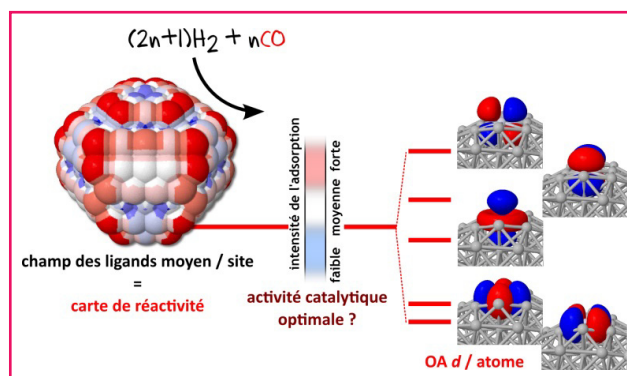
La nanocatalyse : un défi pour la chimie quantique ?

Romuald Poteau

L'activité de recherche du Laboratoire de physique et chimie de nano-objets (LPCNO) se focalise autour de la synthèse chimique, de la caractérisation et de la modélisation de nano-objets. Malgré la complexité de ces systèmes, il est possible d'apporter un éclairage théorique, en mêlant modèles de surfaces, agrégats modèles, DFT, potentiels classiques, méthodes Monte-Carlo, thermodynamique *ab initio* et spectroscopie théorique [1].

Même si le dialogue théorie-expérience est déjà fécond, on ne peut pas encore situer l'impact de la chimie quantique dans ce domaine au niveau de son apport en chimie organométallique moléculaire. La puissance de calcul, les efforts méthodologiques et une certaine convergence entre les outils numériques issus de la physique du solide et les outils conceptuels des chimistes théoriciens devraient permettre à moyen terme d'apporter un éclairage de plus en plus précis, voire une aide à la conception de nano-objets aux propriétés sur mesure.

C'est dans le domaine des propriétés morphologiques et catalytiques des nanoparticules (NP) métalliques que nous avons investi beaucoup de forces ces dernières années, en vue d'établir un pont entre chimie organométallique moléculaire et chimie à la surface des NP organométalliques. L'un des résultats marquants obtenu récemment est le développement d'une théorie du champ des ligands généralisée, laquelle, en relation avec le principe de Sabatier, pourrait ouvrir la voie à une procédure de design *in silico* de NP métalliques aux propriétés catalytiques optimisées [2] (voir *figure*).



Conception *in silico* de nanoparticules métalliques aux propriétés catalytiques optimisées.

Les travaux menés dans l'équipe MPC du LPCNO bénéficient des précieuses contributions de Iann Gerber et Iker del Rosal. Ils sont le plus souvent menés en collaboration étroite avec des équipes expérimentales, en particulier celles de Bruno Chaudret et Guillaume Viau (LPCNO), Karine Philippot (LCC, Toulouse) et Philippe Serp (LCC, Toulouse).

- [1] Gerber I.C., Poteau R., *In silico* nanocatalysis with transition metal particles: where are we now?, *Nanomaterials in Catalysis*, P. Serp, K. Philippot (eds), Wiley-VCH, **2013**.
 [2] del Rosal I., Mercy M., Gerber I.C., Poteau R., Ligand-field theory-based analysis of the adsorption properties of ruthenium nanoparticles, *ACS Nano*, **2013**, *7*, p. 9823.

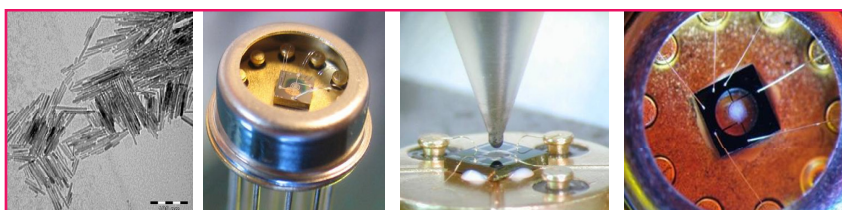
Organisation de nanoparticules métal-organiques et capteurs

Pierre Fau et Myrtil Kahn

Le développement des nanotechnologies s'appuie de plus en plus sur la logique d'assemblage de briques élémentaires que sont les nanoparticules (NP).

Dans cette optique, notre groupe développe des outils de la chimie moléculaire pour la synthèse de NP métalliques et/ou d'oxydes. Cette approche est très efficace pour la préparation de nanomatériaux dont la taille, la forme et l'état de surface sont contrôlés [1]. Ces nanoparticules possèdent alors des propriétés intrinsèques remarquables : une fois dispersées sur de « grandes » surfaces, elles peuvent éventuellement s'(auto)-organiser et former des réseaux de NP conduisant à la conception et au développement de capteurs. Ce domaine, notamment des capteurs de gaz,

est en plein essor et leur demande ne cesse de croître pour une connaissance plus précise de notre environnement. La *figure* illustre les différentes étapes de notre démarche appliquée aux capteurs de gaz reposant sur l'activité de NP d'oxydes semi-conducteurs.



De gauche à droite : image par microscopie électronique à transmission de nanobâtonnets de ZnO, plateforme de silicium, intégration des NP sur la plateforme par jet d'encre et capteur de gaz prêt à fonctionner.

Actuellement, nous travaillons principalement sur la morphologie des NP d'oxyde de zinc (ZnO) utilisées comme couche sensible pour améliorer la sélectivité de ces dispositifs [2].

Ces travaux bénéficient de la contribution de Katia Fajerberg et de précieuses collaborations locales.

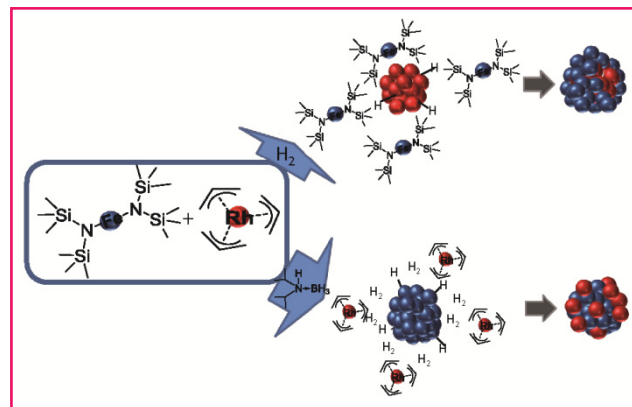
- [1] Amiens C., Chaudret B., Ciuculescu-Pradines D., Collière V., Fajerberg K., Fau P., Kahn M., Maisonnat A., Soulantica K., Philippot K., Organometallic approach for the synthesis of nanostructures, *New J. Chem.*, **2013**, 37, p. 3374.
- [2] Ducéré J.M., Hemeryck A., Estève A., Djafari Rouhani M., Landa G., Ménini P., Tropis C., Maisonnat A., Fau P., Chaudret B., A computational chemist approach to gas sensors: modeling the response of SnO₂ to CO, O₂, and H₂O gases, *J. Comput. Chem.*, **2012**, 33, p. 247.

Synthèse organométallique de nanoparticules cœur@coquille : cinétique contre thermodynamique

Diana Ciuculescu-Pradines et Catherine Amiens

Des nanoparticules (NP) constituées d'un cœur de fer recouvert de rhodium (ordre chimique métastable Fe@Rh), et *vice versa* (ordre chimique stable Rh@Fe), ont pu être obtenues en ajustant les cinétiques de décomposition du couple de complexes métalliques [Fe[N(SiMe₃)₂]₂]₂ et [Rh(C₃H₅)₃] [1]. Ainsi, en présence de H₂, les atomes de fer sont produits plus rapidement que ceux de rhodium (formation de NP de Rh@Fe), alors que le contraire est observé en présence de complexe amine-borane (formation de NP Fe@Rh) (voir figure).

Cette méthode répond à un défi majeur en nanosciences : le contrôle de l'ordre chimique au sein de nanostructures. Elle ouvre l'accès à des systèmes bimétalliques finement contrôlés [2]. Dans cet exemple, elle permet le piégeage d'une nanostructure d'ordre chimique métastable, Fe@Rh, et donne accès à de nouvelles propriétés structurales, catalytiques et magnétiques.



Formation de nanoparticules cœur-coquille Rh@Fe et Fe@Rh.

- [1] Atamena N., Ciuculescu D., Alcaraz G., Smekhova A., Wilhelm F., Rogalev A., Chaudret B., Lecante P., Benfield R.E., Amiens C., Organometallic control at the nanoscale: a new, one-pot method to decorate a magnetic nanoparticle surface with noble metal atoms, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, p. 2453.

- [2] Amiens C., Chaudret B., Ciuculescu-Pradines D., Collière V., Fajerberg K., Fau P., Kahn M., Maisonnat A., Soulantica K., Philippot K., Organometallic approach for the synthesis of nanostructures, *New J. Chem.*, **2013**, 37, p. 3374.

Nanoparticules organiques fluorescentes pour le diagnostic précoce des tumeurs

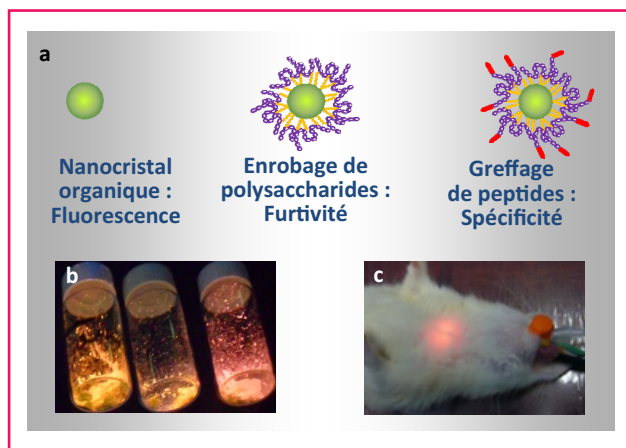
Suzanne Fery-Forgues et Abdelhamid Ghodbane

Les nanoparticules (NP) organiques fluorescentes sont récemment apparues comme de nouveaux outils pour les sciences du vivant et notamment de la santé, car particulièrement adaptées à l'imagerie *in vivo*.

Dans le cadre de notre projet européen EuroNanoMed « FONDIAG », nous avons imaginé des NP injectables dont le cœur est un cristal de colorant organique fluorescent [1]. La modification de la surface par une couche de polysaccharides les rend biocompatibles et le greffage de peptides augmente leur spécificité pour certaines tumeurs du tube digestif. Très brillantes, ces NP peuvent aussi se dissoudre après internalisation dans les cellules. Elles ont nécessité la mise au point de colorants qui sont intensément fluorescents à l'état solide comme à l'état dispersé [2]. La préparation de NP de taille contrôlée (< 100 nm) a été optimisée.

Peu cytotoxiques, ces NP sont actuellement testées sur le petit animal. Elles améliorent la sensibilité d'une nouvelle technique d'endoscopie, l'endoscopie confocale. Elles pourraient, à terme, faciliter la détection et l'ablation de petites tumeurs de l'œsophage et du côlon.

Marine Soulié, Clara Fournier-Noël, Kacem Khemakhem et les partenaires du projet FONDIAG ont également contribué à ces travaux.



a) Concept des nanoparticules organiques fluorescentes. b) Colorants fluorescents à l'état solide. c) Micro-endoscopie de l'œsophage chez le rat.

- [1] Fery-Forgues S., Fluorescent organic nanocrystals and non-doped particles for biological applications, *Nanoscale*, **2013**, 5, p. 8428.
 [2] Ghodbane A., Colléaux J., Saffon N., Mahiou R., Galaup J.-P., Fery-

Forgues S., Blue emitting nanocrystals, microcrystals and highly oriented nanofibers prepared via reprecipitation and solvent drop-casting in the 2-phenyl-naphthoxazole series, *ChemPlusChem*, **2013**, 78, p. 185.

Colloïdes apatitiques bio-inspirés multifonctionnels pour la thérapie et le diagnostic

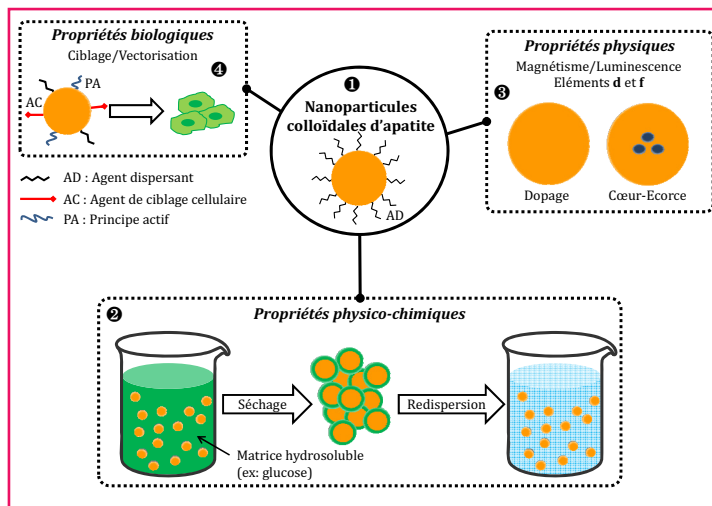
Christophe Drouet et Jérémy Soulié

Les nanosystèmes colloïdaux à base d'apatites biomimétiques (analogues au minéral osseux) sont prometteurs pour le diagnostic et/ou le traitement de cancers [1-2]. Leur versatilité structurale permet une maîtrise de propriétés physiques, chimiques et biologiques *via* leur dopage et/ou leur fonctionnalisation de surface.

Ces nanoparticules, de taille contrôlée (30-100 nm), sont synthétisées par coprécipitation et stabilisées sous forme colloïdale (1) par fonctionnalisation d'un agent dispersant biocompatible, tel que l'aminoéthylphosphate présent au niveau de membranes cellulaires. La possibilité de stocker ces nanosystèmes à l'état sec, tout en conservant une capacité de remise en suspension, a été démontrée par addition d'un composé hydrosoluble au cours du procédé de séchage (2). Des propriétés de luminescence, exploitables en diagnostic, peuvent être conférées (3) par dopage aux lanthanides [1], propices aux explorations prolongées, voire à l'analyse résolue en temps.

Les propriétés magnétiques d'éléments d ou f peuvent également permettre à ces nanoparticules de servir de sondes pour l'IRM, sous la forme de nanoparticules dopées ou « cœur-coquille » (3), ouvrant des perspectives de traitement de tumeurs par hyperthermie. D'un point de vue biologique (4), ces nanoparticules bio-inspirées et non cytotoxiques ont démontré une aptitude au ciblage de cellules de cancer du sein (ex : après fonctionnalisation par l'acide folique) [2].

La possibilité de vectoriser des agents anticancéreux (ex : en remplaçant l'acide folique par du méthotrexate) a elle



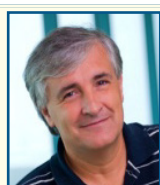
aussi été établie, ouvrant des perspectives thérapeutiques, voire théranostiques.

Ahmed Alkattan, Jeannette Dexpert-Ghys, Véronique Santran et Pascal Dufour ont également contribué à ces travaux.

- [1] Alkattan A., Dufour P., Dexpert-Ghys J., Drouet C., Preparation and physicochemical characteristics of luminescent apatite-based colloids, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, p. 2918.
 [2] Alkattan A., Santran V., Dufour P., Dexpert-Ghys J., Drouet C., Novel contributions on luminescent apatite-based colloids intended for medical imaging, *J. Biom. Appl.*, **2014**, 28, p. 697.



K. Fajerwerg



C. Joachim



G. Rapenne



R. Poteau



P. Fau



M. Kahn



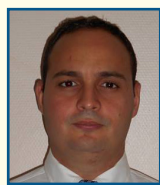
D. Ciuculescu-Pradines



C. Amiens



S. Fery-Forgues



A. Ghodbane

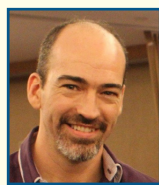
Katia Fajerwerg (auteur correspondant) est maître de conférences au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC CNRS), Université de Toulouse III-Paul Sabatier^(a-b).

Christian Joachim est directeur de recherche CNRS au CEMES^(c) et **Gwénaél Rapenne**, professeur à l'Université Toulouse III-Paul Sabatier^(c-d).

Romuald Poteau est professeur au LPCNO, Université Toulouse III-Paul Sabatier^(e).

Pierre Fau est ingénieur de recherche au LCC, Université Toulouse III-Paul Sabatier^(a-b), et **Myrtil Kahn**, chargée de recherche au LCC^(a).

Diana Ciuculescu-Pradines est maître de conférences, et **Catherine Amiens**, professeur, au LCC, Université de Toulouse III-Paul Sabatier^(a-b).



C. Drouet



J. Soulié

Suzanne Fery-Forgues est directrice de recherche et **Abdelhamid Ghodbane**, docteur en chimie, à l'Institut des Technologies Avancées en Sciences du Vivant (ITAV), Toulouse^(f-g).

Christophe Drouet est chargé de recherche CNRS et **Jérémy Soulié**, maître de conférences au Centre inter-universitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (CIRIMAT)^(h).

(a) LCC, CNRS, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse.
 Courriel : katia.fajerwerg@univ-tlse3.fr

(b) Université de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse.

(c) Groupe Nanosciences, Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CNRS, UPR 8011), 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, F-31055 Toulouse Cedex 4.

(d) Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse.

(e) LPCNO (IRSAMC, INSA-UPS-CNRS, UMR 5215), Équipe Modélisation physique et chimique, INSA, Université de Toulouse, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse Cedex 4.

(f) CNRS-Université de Toulouse, ITAV-USR 3505, Centre Pierre Potier, 1 place Pierre Potier, Oncopôle, entrée B, BP 50624, F-31106 Toulouse Cedex 1.

(g) CNRS-Université de Toulouse, IMRCP-UMR 5623, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse.

(h) CIRIMAT, Institut Carnot, UMR INPT-CNRS-UPS 5085, Université de Toulouse, Ensiacet, 4 allée Émile Monso, F-31030 Toulouse.

Chimie et santé

Paola B. Arimondo, Chantal Alcouffe, Corinne Herbert, Aurélie Furiga Chusseau, Barbora Lajoie, Véronique Gilard, Myriam Malet-Martino, Éric Benoist, Béatrice Mestre-Voegtli, Bernard Meunier, Anne Robert, Peter Faller, Fabrice Collin, Yves Génisson (coord.) et Christelle Hureau (coord.)

Mots-clés Cancer, Alzheimer, paludisme, vectorisation, imagerie, épigénétique, biofilm, adultérant.
Keywords Cancer, Alzheimer, malaria, targeting, imagery, epigenetic, biofilm, adulterant.

La Région Midi-Pyrénées est très emblématique en ce qui concerne la fédération de ses activités de recherche autour de grands pôles dédiés à la santé, comme en témoignent l'Oncopôle et le Gérontopôle de Toulouse. L'Oncopôle est un projet de santé publique s'inscrivant dans le plan national de lutte contre le cancer et ambitionnant de devenir leader européen dans son domaine à l'horizon 2025. Le Gérontopôle a, quant à lui, l'objectif de promouvoir la santé des personnes âgées, à une époque où le vieillissement démographique place celles-ci au cœur des enjeux sociétaux. L'émergence de ces pôles repose sur un tissu régional de recherche en chimie émanant d'un vaste ensemble de laboratoires publics et d'entreprises privées. Outre l'important centre de recherche et de développement de Sanofi, d'autres sociétés de tailles diverses sont traditionnellement ancrées en Midi-Pyrénées, la plus emblématique d'elles étant le groupe Pierre Fabre, né à Castres. La compréhension au niveau moléculaire des mécanismes de développement des maladies et la conception de nouveaux outils thérapeutique, diagnostique ou analytique sont au cœur des activités de recherche de l'axe « chimie et santé ». Certains

des travaux menés dans ce contexte sont mis en exergue dans cet article, avec un accent sur certaines avancées concernant notamment le développement ou la détection de petites molécules organiques. Les ions métalliques qui, en dépit de leur moindre abondance dans le monde du vivant, tiennent un rôle central dans la chimie pour la santé, sont également cités ici à travers divers exemples.

Des unités et équipes de recherche autres que celles représentées ici contribuent également à l'essor de cet axe « Chimie et Santé » dans des domaines très divers sur Toulouse, par exemple l'équipe PharmaDev de l'Institut pour la Recherche et le Développement (produits naturels, cancer, paludisme...), le Centre de Recherches sur la Cognition Animale en collaboration avec la société Palumed (Alzheimer), l'Institut Claudius Regaud (cancer), le Laboratoire des Interactions Moléculaires et de la Réactivité Chimique et Photochimique (formulation et vectorisation), le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (biomatériaux) et l'Institut de Pharmacologie et de Biologie Structurale (tuberculose).

Christelle Hureau et Yves Génisson

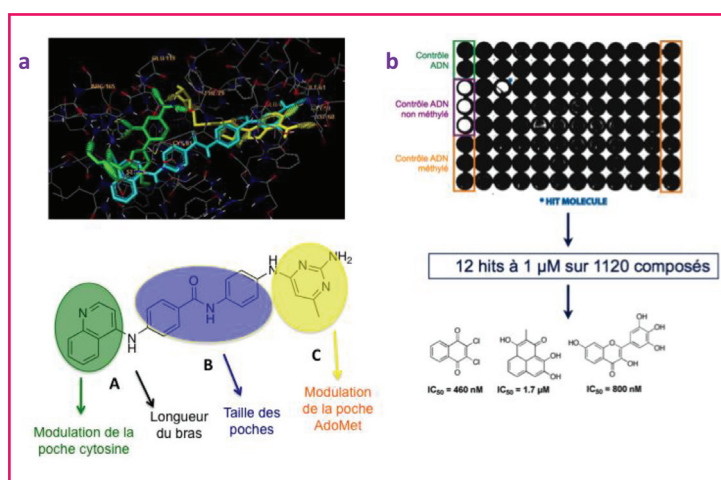
L'épigénétique comme cible

Paola B. Arimondo

La méthylation de l'ADN est une modification chimique qui participe au contrôle de l'expression de gènes et qui établit où et quand un gène est exprimé. Comme les autres modifications épigénétiques, elle est impliquée dans tous les processus biologiques, y compris dans la tumorigenèse. Les enzymes qui catalysent la réaction de méthylation de l'ADN, les méthyltransférases d'ADN (DNMT), sont des cibles antitumorales.

Dans le but de trouver de nouveaux inhibiteurs de DNMT, nous avons mis en place une approche rationnelle à partir de la structure cristalline de l'enzyme cible [1] et une approche aléatoire basée sur le criblage de chimiothèques [2] (voir figure).

• *Approche rationnelle ou « drug design »* : le docking moléculaire de l'inhibiteur SGI-1027 dans la structure cristalline d'une méthyltransférase nous a montré quelles parties de la molécule interagissent avec la poche catalytique de l'enzyme et nous a guidé pour concevoir



a) Approche rationnelle à partir du docking du SGI-1027 dans la poche catalytique de l'enzyme. La cytosine est en vert, le cofacteur AdoMet en jaune et le SGI-1027 en cyan [1]. b) Approche aléatoire : une plaque de criblage est montrée avec les trois composés les plus actifs [2].

vingt-cinq dérivés, dont trois actifs, et établir des relations structure-activité.

• *Approche aléatoire par criblage* : le criblage des 1 120 composés de la chimiothèque du Muséum national d'histoire naturelle a mis en évidence douze nouveaux inhibiteurs de la DNMT3A. En particulier, le naphtoquinone dichlone, qui a une concentration efficace médiane (CE_{50}) de 460 nM et est capable de démétyler et réactiver un gène rapporteur dans les cellules, a été utilisé en tant que pesticide et fongicide, sans que son action génotoxique soit comprise.

Cette étude a des retombées intéressantes en toxicolo-

gie des insecticides, pesticides et fongicides, montrant l'importance d'étudier leurs effets, à court et à long termes, sur les profils épigénétiques de la flore, de la faune et des hommes.

Christina Gros et Frédéric Cantagrel ont également participé à ce travail.

- [1] Rilova E. *et al.*, Design, synthesis and biological evaluation of 4-amino-N-(4-aminophenyl)-benzamides analogues of quinoline-based SGI-1027 as inhibitors of DNA methylation. *ChemMedChem*, **2014**, *9*, p. 590.
- [2] Ceccaldi A. *et al.*, Identification of novel inhibitors of DNA methylation by screening of a chemical library, *ACS Chem. Biol.*, **2013**, *8*, p. 543.

Identification d'un modulateur allostérique extracellulaire des récepteurs des facteurs de croissance des fibroblastes

Chantal Alcouffe et Corentin Herbert

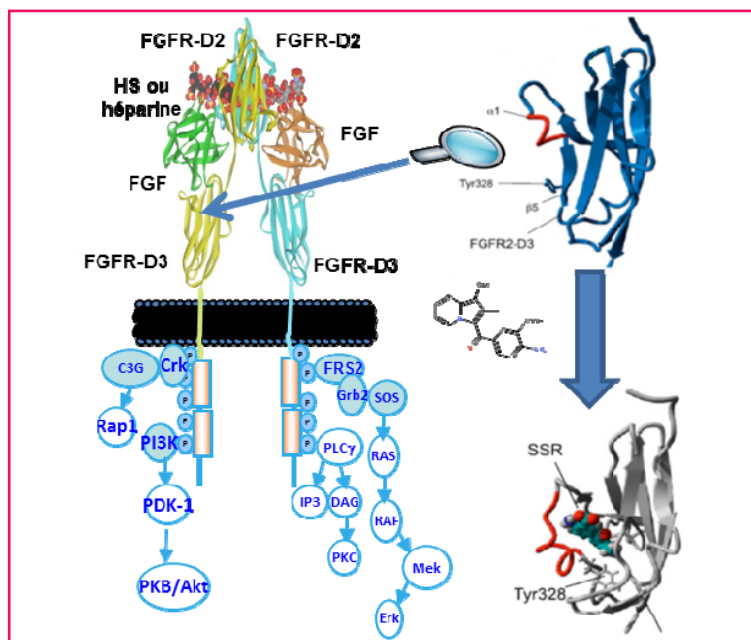
Les facteurs de croissance des fibroblastes (FGF) ainsi que leurs récepteurs associés (FGFR) jouent un rôle clé dans l'angiogenèse, la survie et la prolifération des cellules tumorales.

Nous avons identifié, par criblage à haute capacité puis optimisation, une molécule, SSR128129, capable de se lier au domaine extracellulaire (D1D2D3) du récepteur induisant une modulation de la signalisation intracellulaire des FGFR [1-2]. Ce composé bloque sélectivement l'une des voies de signalisation des FGFR. De plus, SSR128129 inhibe la phosphorylation de ces récepteurs en maintenant une activité résiduelle, essentielle pour l'homéostasie cellulaire (voir figure).

Ces deux phénomènes de sélectivité fonctionnelle et d'effet plafond sont caractéristiques des modulateurs allostériques. Ce mécanisme allostérique mis en évidence *in silico* par dynamique moléculaire montre que SSR128129 induit la conversion d'un feuillet β en hélice α , autorisant l'ouverture d'un site permettant la liaison de la molécule.

Des études de spectroscopie IRTF associée à de la mutagenèse dirigée, ainsi que des études de RMN et de cristallisation ont validé expérimentalement cette hypothèse. Cette modulation allostérique, plus spécifique et induisant potentiellement moins d'effets secondaires qu'un inhibiteur orthostérique ciblant la tyrosine kinase intracellulaire, ouvre la voie à de nouvelles opportunités thérapeutiques dans le traitement du cancer.

Gilbert Lassalle et Françoise Bono ont également participé à ce travail.



L'inhibiteur allostérique SSR128129 se lie spécifiquement à un domaine extracellulaire des récepteurs à activité tyrosine kinase des facteurs de croissance des fibroblastes (FGFR). Au niveau moléculaire, la fixation de l'inhibiteur induit le changement d'une conformation en feuillet à une conformation en hélice, créant ainsi une poche de fixation qui donne lieu à un complexe de conformation très stable.

- [1] Herbert C. *et al.*, Molecular mechanism of SSR128129E, an extracellularly acting, small-molecule, allosteric inhibitor of FGF receptor signaling, *Cancer Cell*, **2013**, *23*, p. 489.
- [2] Bono F. *et al.*, Inhibition of tumor angiogenesis and growth by a small-molecule multi-FGF receptor blocker with allosteric properties, *Cancer Cell*, **2013**, *23*, p. 477.

Dérivés de N-acyl-homosérines lactones, inhibiteurs de la formation du biofilm bactérien

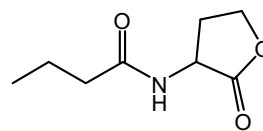
Aurélien Furiq Chusseau et Barbora Lajoie

Pseudomonas aeruginosa, une bactérie opportuniste à Gram négatif, peut être à l'origine de différentes infections chez les personnes souffrant de déficiences immunitaires ou présentant des pathologies favorisant le développement d'infections (diabète, grands brûlés...), et ce notamment par sa capacité à coloniser les surfaces des muqueuses sous forme de biofilm.

L'échec des thérapeutiques antipyocyaniques classiques a conduit au cours de ces dernières années à développer de nouvelles approches ayant pour cible la formation du biofilm et l'expression des facteurs de virulence. La mise en place d'un biofilm est principalement régulée par des mécanismes de « quorum-sensing » (QS), qui repose sur la synthèse et la

diffusion d'auto-inducteurs du type *N*-acyl-homosérines lactones (HSL) [1]. Dans ce contexte, la recherche de molécules inhibitrices du QS apparaît comme une voie innovante dans le traitement des infections.

Des molécules originales, analogues de C4-HSL (voir figure), ont été obtenues en remplaçant la chaîne aliphatique ou le cycle de la lactone par des groupements modulant les effets électroniques ou l'encombrement stérique des molécules. Parmi celles-ci, un composé (*N*-pyrimidyl-butamide) a montré une inhibition dose-dépendante significative de la formation du biofilm (90 % à 50 μ M sur un biofilm de 24 h) [2]. Ce composé ne possède pas d'activité antibactérienne sur cellules planctoniques et n'est pas cytotoxique envers les cellules pulmonaires MRC-5. L'activité antibiofilm de ce composé est conservée sur un biofilm développé en conditions anaérobie et, de plus, une potentialisation significative de l'effet antibiofilm est observée lors de l'association avec les antibiotiques (ciprofloxacine, tobramycine et colistine).



Molécule C4-HSL.

Les études des relations structure-activité ont conduit à la synthèse de nouveaux analogues afin d'obtenir des inhibiteurs agissant à plusieurs stades de la formation du biofilm. Ce travail est soutenu par l'Association Vaincre la Mucoviscidose.

- [1] Ruimy R., Andremont A., Quorum-sensing chez *Pseudomonas aeruginosa* : mécanisme moléculaire, impact clinique, et inhibition, *Réanimation*, **2004**, 13, p. 176.
- [2] Khalilzadeh P., Lajoie B., El Hage S., Baziard G., Berge M., Roques C., Growth inhibition of adherent *Pseudomonas aeruginosa* by an *N*-butanoyl-L-homoserine lactone analog, *Can. J. Microb.*, **2010**, 56, p. 317.

Détection de compléments alimentaires adultérés par résonance magnétique nucléaire

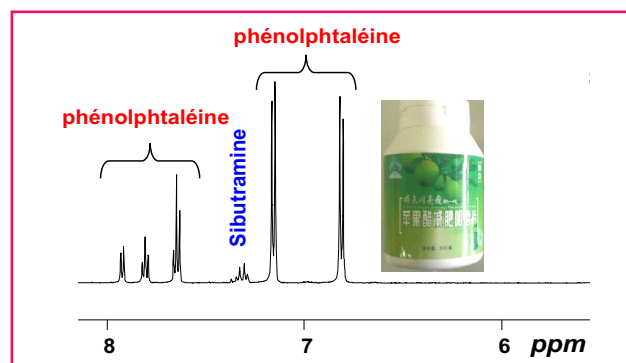
Véronique Gilard et Myriam Malet-Martino

La consommation de compléments alimentaires est en constante augmentation dans l'ensemble des pays industrialisés et la falsification de certains d'entre eux par l'ajout de médicaments ou de substances potentiellement toxiques est un phénomène alarmant couramment observé.

Notre objectif est de démontrer la pertinence d'utiliser la résonance magnétique nucléaire – RMN du proton, RMN DOSY (« diffusion ordered spectroscopy »), ainsi que les techniques de RMN ^{13}C et bidimensionnelles classiquement utilisées pour la détermination structurale – pour détecter les adultérants et les caractériser.

Nous avons par exemple montré que sur 128 compléments alimentaires amaigrissants analysés, 53 % étaient adultérés principalement par des médicaments retirés du marché comme la sibutramine ou la phénolphtaléine [1] (voir figure). Sur 175 compléments alimentaires pour l'amélioration des fonctions érectiles analysés, 68 % étaient adultérés par des médicaments comme le sildénafil (Viagra[®]), le tadalafil (Cialis[®]) ou le vardénafil (Levitra[®]), mais aussi par des analogues dont la structure est très proche de celle des molécules précédentes mais qui n'ont pas d'autorisation de mise sur le marché [2].

Les fabricants cherchent ainsi à échapper aux contrôles analytiques ciblés au mépris des risques pour les consommateurs.



Spectre RMN ^1H d'un complément alimentaire démontrant la présence de sibutramine et de la phénolphtaléine.

Robert Martino, Stéphane Balayssac, Rabab Hachem, Aurélie Tinaugus et Julie Vaysse ont également participé à ce travail.

- [1] Vaysse J., Balayssac S., Gilard V., Desoubdanne D., Malet-Martino M., Martino R., Analysis of adulterated herbal medicines and dietary supplements marketed for weight loss by DOSY 1H-NMR, *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess.*, **2010**, 27, p. 903.
- [2] Balayssac S., Gilard V., Zedde C., Martino R., Malet-Martino M., Analysis of herbal dietary supplements for sexual performance enhancement: first characterization of propoxyphenyl-thiohydroxyhomosildenafil and identification of sildenafil, thiosildenafil, phentolamine and tetrahydropalmitate as adulterants, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2012**, 63, p. 135.

Architectures hétérobimétalliques : des outils prometteurs pour l'imagerie bimodale

Eric Benoist et Béatrice Mestre-Voegtli

L'imagerie médicale duale, qui permet d'envisager des diagnostics plus précis et plus précoces, repose sur l'utilisation de traceurs bimodaux aptes à donner simultanément des informations complémentaires au moyen de deux techniques d'imagerie différentes.

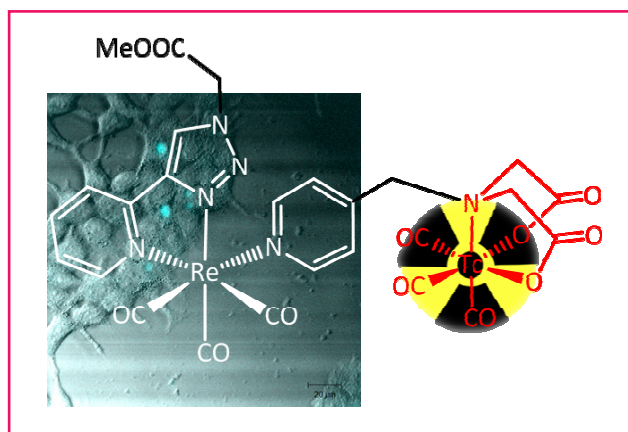
Dans ce cadre, le développement de complexes hétéro-dinucléaires représente une approche prometteuse car ces sondes duales de petites tailles permettent d'envisager toutes les combinaisons d'imagerie possibles (IRM/optique, IRM/nucléaire et nucléaire/optique). À titre d'exemples,

nous avons développé différents systèmes [1-2], dont les premiers complexes hétérodinucléaires potentiellement utilisables pour une imagerie duale nucléaire (émission γ du radioisotope technétium-99 m)/optique (fluorescence du complexe tricarbonylrhénium) (voir figure).

Alison François, Alexandre Boulay, Nadine Leygue, Chantal Galaup et Claude Picard ont également participé à ce travail.

- [1] Boulay A., Artigau M., Coulais Y., Picard C., Mestre-Voegtli B., Benoist E., First dinuclear Re/Tc complex as a potential bimodal optical/SPECT molecular imaging agent, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, p. 6206.
- [2] Boulay A., Laine S., Leygue N., Benoist E., Laurent S., Vander Elst L., Muller R.N., Mestre-Voegtli B., Picard C., Synthesis and properties of a functionalized heterobimetallic Re(I)-Gd(III) complex as a potential dual-contrast agent for molecular imaging, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, p. 5395.

Une bibliographie supplémentaire est disponible en annexe (fichier pdf téléchargeable librement à partir de la page liée à cet article sur le site www.lactualitechimique.org).



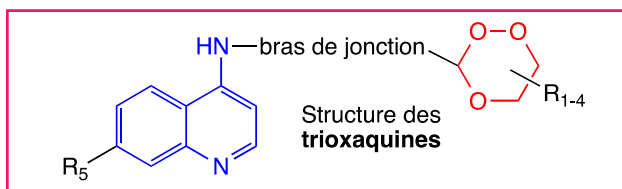
Premier complexe Re/Tc pour l'imagerie bimodale optique-nucléaire.

L'hème : une cible pour la chimiothérapie des parasites hématophages

Bernard Meunier et Anne Robert

Le paludisme et la schistosomiase (ou bilharziose) sont des maladies parasitaires responsables d'une mortalité et d'une morbidité importante [1-2]. Les organismes pathogènes responsables (*Plasmodium* et *Schistosoma*) ont une caractéristique commune : ils parasitent le système sanguin de l'homme et, n'ayant pas de synthèse de novo d'acides aminés, ils « découpent » l'hémoglobine de leur hôte en acides aminés qui sont ensuite utilisés pour la synthèse de leurs propres protéines.

Cette digestion de l'hémoglobine conduit à la libération d'hème-fer(II) hors d'un environnement protéique, complexe toxique du fait de sa capacité à réduire le dioxygène. Pour éviter d'être empoisonnés par le déchet qu'ils ont généré, ces parasites transforment l'hème en un polymère microcristallin où le fer, oxydé en fer(III), n'est plus toxique. Les trioxaquinines (voir figure) sont des molécules comportant deux pharmacophores capables d'interagir avec l'hème par deux mécanismes différents, inhibant ainsi le processus de polymérisation/détoxification du parasite. Le fragment 4-aminoquinoléine interagit avec l'hème par empilement ; le trioxane, après activation réductrice, alkyle le cycle porphyrinique. Leur mode d'action dual en fait une sorte de « fusil à deux coups » efficace. La trioxaquinine PA1103 est curative chez des souris infectées par un *Plasmodium* chimiorésistant ; la



Structure des trioxaquinines.

trioxaquinine PA1647 réduit efficacement la parasitémie chez les souris infectées par *Schistosoma* et présente une synergie notable avec le praziquantel, seul médicament actuellement disponible pour traiter la schistosomiase.

Les variations structurales sur ces molécules hybrides, dont l'activité duale a été démontrée, permettent de rendre ces molécules actives sur différents parasites hématophages.

- [1] Meunier B., Robert A., Heme as trigger and target for trioxane-containing antimalarial drugs, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, p. 1444.
- [2] Thétiot-Laurent S.A.-L., Boissier J., Robert A., Meunier B., *Schistosomiasis* chemotherapy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 7936.

Cuivre, stress oxydant et maladie d'Alzheimer

Peter Fallor et Fabrice Collin

La formation de plaques amyloïdes dans le cerveau est l'une des spécificités liées au développement de la maladie d'Alzheimer. Ces plaques sont constituées d'agrégats d'un peptide appelé amyloïde- β ($A\beta$) et contiennent de fortes concentrations en ions métalliques (Cu, Zn et Fe). En particulier, les complexes $A\beta$ -Cu sont capables de catalyser la production d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) telles que le peroxyde d'hydrogène ou le radical hydroxyle, qui contribuent à la dégradation des lipides et protéines

neuronales et du peptide $A\beta$ lui-même, puisqu'il est retrouvé oxydé dans les plaques amyloïdes *in vivo* [1].

Les deux états redox du cuivre, Cu^I et Cu^{II} , sont impliqués dans le processus catalytique de production d'espèces réactives de l'oxygène. Les sites de coordination du Cu^{II} et du Cu^I sont situés dans la partie N-terminale du peptide et impliquent respectivement l'Asp1, les His6, 13 et 14 dans une géométrie plan carrée, et les His13 et 14 dans une géométrie linéaire. Étant donné la différence structurale entre

ces deux sphères de coordination, le processus redox ne peut s'effectuer directement mais procède *via* un complexe dans une géométrie intermédiaire en équilibre avec les espèces présentes au repos. Dans ce complexe, le cuivre est lié aux trois résidus Asp1, His13 et His14, comme cela a été montré très récemment pour la première fois par spectrométrie de masse [2], la décoordination de l'His6 étant nécessaire à l'amorçage du cycle redox. Ce complexe intermédiaire représente donc une nouvelle cible thérapeutique.

- [1] Chassaing S., Collin F., Dorlet P., Gout J., Hureau C., Faller P., Copper and heme-mediated Abeta toxicity: redox chemistry, Abeta oxidations and anti-ROS compounds, *Curr. Top. Med. Chem.*, **2012**, 12, p. 2573.
 [2] Cassagnes L.-E., Hervé V., Nepveu F., Hureau C., Faller P., Collin F., The catalytically active Cu-amyloid-beta state: coordination site responsible for reactive oxygen species production, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 11110.

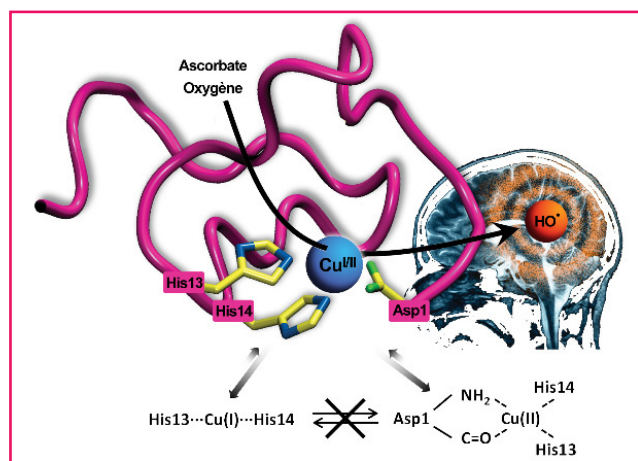
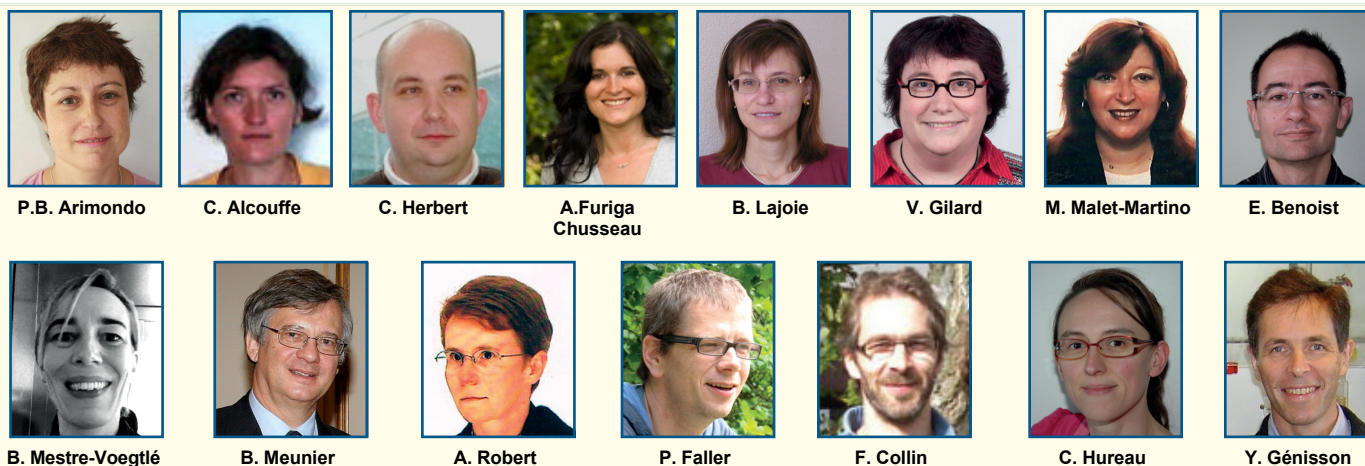


Schéma de la coordination du cuivre dans l'espèce active pour la production de ERO.



Paola B. Arimondo est directrice de recherche CNRS, USR CNRS-Pierre Fabre 3388, ETaC^(a).

Chantal Alcouffe est responsable de laboratoire, et **Corentin Herbert**, directeur de recherche, chez Sanofi^(b).

Aurélie Furiga Chusseau est postdoctorante et **Barbora Lajoie**, enseignant-chercheur, au Laboratoire de Génie Chimique, Université Paul Sabatier Toulouse 3^(c).

Véronique Gilard est professeur et **Myriam Malet-Martino**, professeur émérite, Laboratoire SPCMIB, Université Paul Sabatier^(d).

Éric Benoist est professeur et **Béatrice Mestre-Voegtlé**, maître de conférences, Laboratoire SPCMIB, Université Paul Sabatier^(e).

Bernard Meunier est directeur de recherche émérite et président de l'Académie des sciences, **Anne Robert**, directrice de recherche CNRS, **Peter Faller**, professeur à l'Université de Toulouse, et **Christelle Hureau** (*auteur correspondant*), chargée de recherche, au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC)^(f).

Fabrice Collin est maître de conférences à l'Université de Toulouse et à l'IRD^(g).

Yves Génisson (*auteur correspondant*) est directeur de recherche CNRS au Laboratoire SPCMIB (UMR CNRS 5068)^(h).

(a) Pharmacochimie de la régulation épigénétique du cancer - ETaC USR 3388 CNRS/Pierre Fabre Centre de R & D, BP 13562, 3 avenue Hubert Curien, F-31035 Toulouse Cedex 01.

(b) Unité de recherche et développement E2C (Early to candidate Department), Sanofi R & D, 195 route d'Espagne, F-31036 Toulouse Cedex.

(c) Laboratoire de Génie Chimique, UMR CNRS 5503, Université Paul Sabatier, Faculté des Sciences pharmaceutiques, 35 chemin des Maraîchers, F-31062 Toulouse Cedex 9.

(d) Groupe de RMN biomédicale, Laboratoire SPCMIB, UMR CNRS/UPS 5068, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 09.

(e) Laboratoire SPCMIB-UMR CNRS 5068, Groupe SOMAB, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 09.

(f) LCC, CNRS UPR 8241, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex 04 ; Université de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse. Courriel : christelle.hureau@lcc-toulouse.fr

(g) Université de Toulouse, UPS, UMR 152 PHARMA-DEV, Université Toulouse 3, F-31062 Toulouse Cedex 09 ; Institut de Recherche pour le Développement (IRD), UMR 152 PHARMA-DEV, F-31062 Toulouse Cedex 09.

(h) Laboratoire SPCMIB-UMR CNRS 5068, groupe SANTé, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 09. Courriel : genisson@chimie.ups-tlse.fr

Chimie et environnement

Frédéric Guillen (coord.), Laurence Maurice, Laure Laffont, Christine Ducamp, Felipe Ramon Portugal, Ménana Haddou, Florence Benoit-Marquié, Isabelle Favier, Faouzi Chahdoura, Sébastien Bontemps, Sylviane Sabo-Etienne, Nicolas Galy et Jean-Christophe Plaquevent

Mots-clés Chimie environnementale, chimie durable, méthylmercure, communication chimique, photocatalyse, glycérol, dioxyde de carbone, liquide ionique.

Keywords Environmental chemistry, sustainable chemistry, methylmercury, chemical communication, photocatalysis, glycerol, carbon dioxide, ionic liquid.

La thématique « chimie et environnement » recouvre les deux champs d'étude interdépendants mais distincts que sont la chimie de l'environnement, ou chimie environnementale, qui s'attache à la compréhension, à l'échelle moléculaire, du fonctionnement et de l'évolution des systèmes naturels, et la chimie pour l'environnement, ou chimie durable, qui s'attache à l'étude et au développement d'une chimie plus respectueuse de l'environnement.

La prise en compte des concepts de la chimie durable est désormais incontournable pour l'industrie chimique : afin de relever ce défi, un « Cluster Chimie Verte »* a été créé en janvier 2014 pour promouvoir la chimie verte et l'ancrer

durablement dans le territoire Midi-Pyrénées en regroupant une quarantaine d'entreprises de la région, parmi lesquelles Air Liquide, Arkema, BASF Agricultural Specialties et BASF Health and Care Products France, Herakles (groupe Safran) ou Pierre Fabre Médicaments.

Parallèlement à cet intérêt industriel, de nombreux laboratoires académiques de la région consacrent tout ou partie de leurs activités à des recherches en chimie environnementale ou en chimie durable ; les contributions réunies ici présentent un tour d'horizon de quelques-uns de ces axes de recherche.

Frédéric Guillen

*www.clusterchimieverte.fr

Traçage des sources de mercure dans le bassin amazonien

Laurence Maurice et Laure Laffont

Le mercure (Hg), et plus particulièrement le méthylmercure, est neurotoxique. Le méthylmercure se forme dans le système aquatique, à partir de Hg inorganique, principalement par voie bactérienne, et sa concentration augmente le long de la chaîne trophique : les espèces en fin de chaîne, les prédateurs, dont l'Homme, peuvent présenter des concentrations très élevées en méthylmercure dans leur organisme.

L'un des enjeux actuels de la recherche sur le mercure est de connaître son cycle biogéochimique et de tracer ses sources dans l'environnement, en particulier de quantifier la part des apports d'origines naturelle et anthropique. Pour répondre à cette question, l'étude du fractionnement des isotopes stables de Hg est un outil performant, développé récemment.

Dans notre équipe, nous nous intéressons au traçage des sources de Hg dans le bassin amazonien où l'orpaillage constitue l'une des principales sources anthropogéniques de cet élément, entraînant des risques sanitaires graves pour les populations amérindiennes. Nous étudions ainsi les sources de mercure, mais aussi son transfert dans l'environnement et la chaîne trophique aquatique, jusqu'aux populations

humaines riveraines des rivières orpaillées. Notre équipe est la première au monde à s'être intéressée au fractionnement isotopique de Hg dans les cheveux [1-2]. Ce travail interdisciplinaire mêle des enjeux sociétaux, politiques et environnementaux et a fait l'objet de plusieurs programmes de recherche (EC2CO-RIMES en Bolivie et actuellement l'ANR CESA RIMNES (2012-2014) avec des applications en Guyane française et en Chine).

Ces travaux ont été effectués en collaboration avec Jeroen Sonke et Sylvaine Goix (Laboratoire GET, Toulouse), Régine Maury-Brachet, Alexia Legeay et Patrice Gonzalez (Laboratoire EPOC, Arcachon), et le Parc amazonien de Guyane.

- [1] Laffont L., Sonke J.E., Maurice L., Hintelmann H., Pouilly M., Sanchez Y., Perez T., Behra P., Anomalous mercury isotopic compositions of fish and human hair in the Bolivian Amazon, *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, *43*, p. 8985.
- [2] Laffont L., Sonke J.E., Maurice L., Monrroy S.L., Chincheros J., Amouroux D., Behra P., Hg speciation and stable isotope signatures in human hair as a tracer for dietary and occupational exposure to mercury, *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, *45*, p. 9910.

L'armement chimique des insectes

Christine Ducamp et Felipe Ramon Portugal

L'un des objectifs de nos recherches en chimie analytique est d'identifier les molécules intervenant dans la communication chimique de certains modèles biologiques étudiés comme les coccinelles.

La communication chimique par contact est due à des composés comme les hydrocarbures, des alcools, des cétones, des acides gras... Par exemple, les larves de coccinelles laissent en marchant une trace à la surface des plantes et la composition chimique de ces traces de différentes espèces de coccinelles contient plus de 80 % d'hydrocarbures cuticulaires. L'identification par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) permet de déterminer des alcanes linéaires (nC12 à nC37), mais aussi des alcanes ramifiés avec des « séries » (comme 13-MeC23, 13-MeC25, 13-MeC27, 13-MeC29). Des alcènes (C21 :1, C23 :1...) sont présents chez les espèces *Harmonia* (*Ha* et *H4*) et absents chez *Adalia* (*A2* et *A10*). La composition chimique de ces traces est mise en regard avec les distances phylogénétiques [1].

La communication chimique peut également être effectuée sans contact physique par le biais de molécules volatiles, comme dans le cas de la production de trois alkylméthoxy-pyrazines dans des propositions bien précises



Harmonia axyridis Ha



Adalia bipunctata A2

par la coccinelle *Adalia bipunctata* qui déclenche leur agrégation [2]. L'utilisation de la micro-extraction sur phase solide (SPME) permet l'adsorption des molécules volatiles sur des fibres puis l'injection directe dans la GC-MS sans passer par les étapes d'extraction et de purification.

Ces travaux ont été menés en collaboration avec Gilles Espinasse (EDB, UMR 5174 (ENFA), Toulouse).

- [1] Magro A., Ducamp C., Ramon-Portugal F., Lecompte E., Crouau-Roy B., Dixon A.-F.-G., Hemptinne J.-L., Oviposition deterring infochemicals in ladybirds: the role of phylogeny, *Evolutionary Ecology*, **2010**, *24*, p. 251.
- [2] Susset E.C., Ramon-Portugal F., Hemptinne J.-L., Dewhurst S.Y., Birkett M.A., Magro A., The role of semiochemicals in short-range location of aggregation sites in *Adalia bipunctata* (Coleoptera, Coccinellidae), *J. Chem. Ecol.*, **2013**, *39*, p. 591.

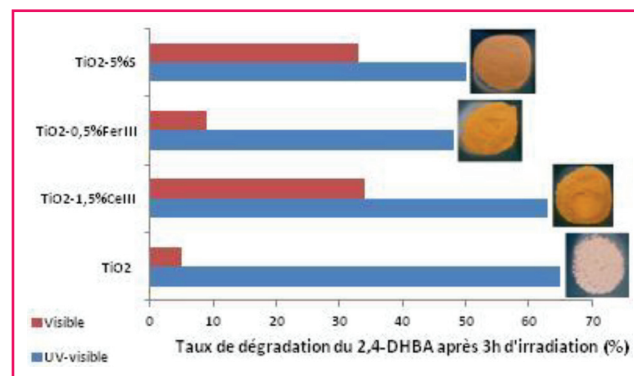
La photocatalyse solaire

Ménana Haddou et Florence Benoit-Marqué

La photocatalyse, qui utilise le semi-conducteur TiO_2 , a montré son efficacité pour l'oxydation de polluants organiques grâce à la formation de paires électron-trou sous irradiation UV (bande interdite : 3,2 eV).

Pour obtenir un procédé solaire, il faut élargir la bande d'absorption du TiO_2 vers le visible. Pour ce faire, nous avons incorporé lors de la synthèse du photocatalyseur par sol-gel différents types de dopants [1] : un élément non métallique (S), un métal de transition (FeIII) et un élément du groupe des terres rares (CeIII). Plusieurs pourcentages molaires par rapport au titane ont été testés. L'analyse par diffraction des rayons X des poudres obtenues (après traitement thermique) montre que seul le TiO_2 est cristallisé sous la forme anatase, la plus active photochimiquement. Les surfaces spécifiques des poudres dopées sont toutes supérieures ou égales (entre 66 et 108 m^2/g) à celle du TiO_2 non dopé (67 m^2/g). Les spectres UV-visible par réflexion diffuse des différentes poudres colorées montrent une nette augmentation de l'absorption dans le visible, sans différence notable entre les trois dopages.

Leurs propriétés photocatalytiques ont été mesurées en suivant le taux de dégradation d'un polluant modèle, l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque. L'irradiation est réalisée avec une lampe au xénon, des filtres coupant le spectre respectivement à 320 et 420 nm ont été utilisés afin de mesurer l'efficacité des TiO_2 dopés soit sous irradiation UV-visible, soit seulement en lumière visible. En effet, le but est de vérifier que l'efficacité gagnée dans le visible ne s'accompagne pas d'une perte dans l'UV. Les meilleurs taux de dégradation du polluant modèle obtenus pour chaque type de TiO_2 sont représentés sur la figure. Sans surprise, le



Taux de dégradation par photocatalyse ([photocatalyseur] = 1,5 g L^{-1}) du 2,4-DHBA ($V = 4 \text{ mL}$; $C_0 = 400 \text{ mg L}^{-1}$) après 3 heures d'irradiation (cuve en pyrex, lampe au xénon XBO, Osram, 125 W).

TiO_2 non dopé présente une très faible activité dans le visible. Le dopage par le fer III conduit à une activité dans le visible un peu supérieure à celle du TiO_2 non dopé (9 % vs 5 %), mais surtout à une baisse d'activité dans l'UV (48 % vs 64). Le dopage par le soufre ou le cérium III conduit à une forte augmentation de l'activité photocatalytique dans le visible (34 et 33 %), mais seul le cérium conserve l'activité dans l'UV.

Par conséquent, le dopage par le cérium III-1,5 % est donc très favorable pour la photocatalyse solaire. Ce résultat a été vérifié avec un photocatalyseur dopé au Ce III supporté sur acier [2] irradié en lumière solaire qui a aussi montré une activité photocatalytique supérieure de 20 % à celle du TiO_2 non dopé. Ce travail prometteur est actuellement poursuivi

en collaboration avec le laboratoire PROMES de Perpignan afin d'effectuer des expériences avec des simulateurs solaires.

Ces travaux ont été effectués en collaboration avec Marie-Thérèse Maurette (Laboratoire IMRCP) et Florence Ansart (CIRIMAT).

[1] a) Bailleux C., Benoit-Marqué F., New photocatalytic reactors containing

titanium dioxide on support silica for the treatment of the air and water, European Patent N° 1132133 A1, 2001 ; b) Haddou M., Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancés en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Thèse de l'Université de Toulouse, 2010.

[2] Bamoulid L., Benoit-Marqué F., Aries L., Guenbour A., Ben Bachir A., Maurette M.T., Ansart F., El Hajjaji S., Investigations on composition and morphology of electrochemical conversion layer/titanium dioxide deposit on stainless steel, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 201, p. 2791.

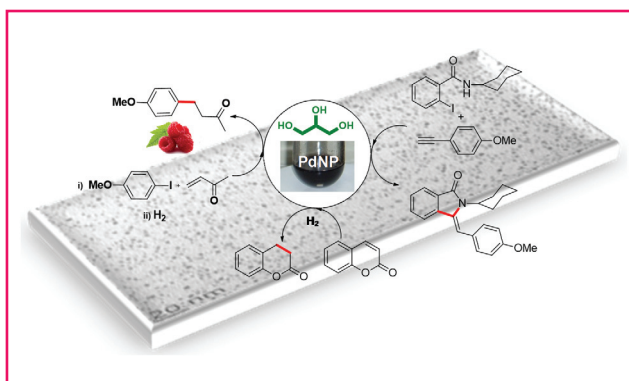
Les nanocatalyseurs et le glycérol : une alliance durable

Isabelle Favier et Faouzi Chahdoura

Notre équipe, intéressée par le développement de procédés respectueux de l'environnement, a montré l'apport du glycérol en tant que milieu pour la catalyse, en particulier avec des nanoparticules métalliques (MNP) comme précurseurs catalytiques [1-2].

Le glycérol est un solvant de choix grâce à ses propriétés physico-chimiques : point de fusion élevé, tension de vapeur négligeable, capacité à dissoudre de nombreux réactifs, peu miscible avec les solvants organiques. Il a en outre une faible toxicité et est peu onéreux. Contrairement à l'approche polyol où le solvant agit comme réducteur, le glycérol favorise dans notre utilisation la stabilisation des MNP formées.

Ces solutions catalytiques colloïdales sont particulièrement performantes pour des processus multi-étapes « one-pot », menant à la synthèse de molécules polyfonctionnelles. Aussi, elles immobilisent efficacement le catalyseur, d'où l'obtention de produits à teneur en métal insignifiante. Dans le cas de nanoparticules de palladium, leur double comportement catalytique (homogène/hétérogène) permet de réaliser des processus séquentiels, tels que le couplage C-C suivi d'hydrogénation, utilisant un seul catalyseur, et sans isoler les produits intermédiaires, conduisant à des produits d'intérêt comme des arômes alimentaires (voir figure). Quant aux nanoparticules de Cu_2O , elles catalysent des processus



Processus one-pot catalysés par des nanoparticules de palladium dans le glycérol.

tandem impliquant à la fois la formation de liaisons C-N ou C-S et des cycloadditions de Huisgen.

[1] Chahdoura F., Pradel C., Gómez M., Palladium nanoparticles in glycerol: a versatile catalytic system for C-X bond formation and hydrogenation processes, *Adv. Synth. Catal.*, 2013, 355, p. 3648.

[2] Favier I., Chahdoura F., Teuma E., Gómez M., Nano-catalyseurs métalliques dans le glycérol et applications en synthèse organique, UPS/CNRS, Brevet français n° 1000175671 (21/12/2012). Demande internationale : PCT/FR 2013/053215 (20/12/2013).

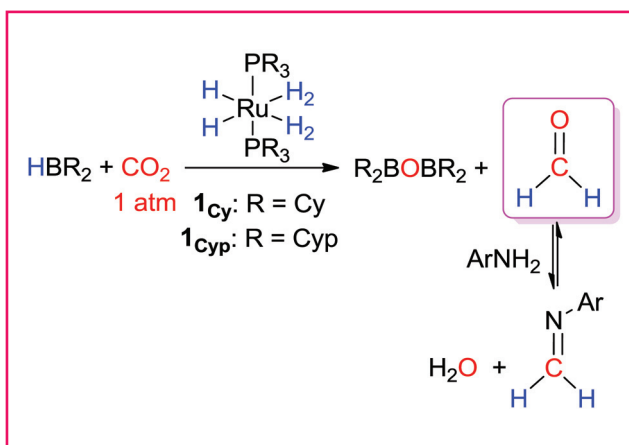
Catalyse de réduction du dioxyde de carbone en formaldéhyde

Sébastien Bontemps et Sylviane Sabo-Etienne

L'utilisation du CO_2 comme source de carbone est un enjeu fondamental à l'heure actuelle en remplacement des ressources fossiles, et la catalyse homogène a permis de synthétiser HCOOH , CO et CH_3OH dans des conditions douces. Le formaldéhyde (CH_2O) constituait la dernière brique élémentaire C1 de réduction du CO_2 n'ayant jamais été identifiée dans ces conditions.

En étudiant dans le détail le résultat de la réduction du dioxyde de carbone par un borane (HBR_2) avec un complexe de ruthénium polyhydrure ($\mathbf{1}_{\text{Cy}}$) comme précurseur catalytique, nous avons pu démontrer que du formaldéhyde était généré transitoirement et que le composé boré servait de réducteur en piégeant l'oxygène [1]. En faisant varier le catalyseur – $\mathbf{1}_{\text{Cyp}}$ utilisé dans les mêmes conditions –, du formaldéhyde libre est formé ainsi que d'autres produits de réduction. L'addition d'une amine (ArNH_2) dès le début de la réaction a permis d'obtenir un système parfaitement sélectif et de caractériser l'imine ($\text{ArN}=\text{CH}_2$) issue de la condensation de l'amine avec le formaldéhyde. Cette

réaction réversible permet de récupérer une solution de formaldéhyde après un traitement aqueux (voir figure) [2].



Cette découverte constitue une avancée fondamentale permettant de valider les mécanismes impliquant le formaldéhyde comme intermédiaire réactionnel et ouvre de nouveaux champs d'utilisation du CO₂, puisque plus de 20 millions de tonnes de formaldéhyde sont utilisés chaque année dans le monde par l'industrie chimique.

- [1] Bontemps S., Sabo-Etienne S., Trapping formaldehyde in the homogeneous catalytic reduction of carbon dioxide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 10253 (sélectionné comme « hot article »).
 [2] Bontemps S., Vendier L., Sabo-Etienne S., Ruthenium-catalyzed reduction of carbon dioxide to formaldehyde, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 4419.

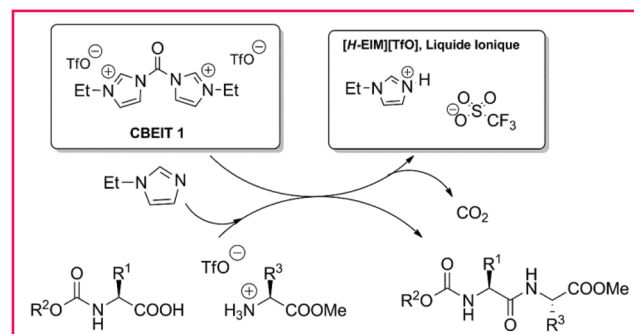
Vers une chimie organique sans rejets à l'aide des liquides ioniques : exemple de la synthèse peptidique

Nicolas Galy et Jean-Christophe Plaquevent

Les liquides ioniques, sels fondus à température ambiante, sont désormais considérés comme d'utiles alternatives aux solvants organiques. Non volatils, généralement ininflammables, aisés à conditionner et à recycler, ils présentent l'avantage de dissoudre la plupart des molécules organiques dont les peptides et les protéines.

Dans ce contexte, nous développons une nouvelle approche de couplage peptidique [1], où l'agent de couplage est simultanément le précurseur d'un liquide ionique ; celui-ci joue alors le rôle du solvant de la réaction au fur et à mesure de sa libération. Ce nouvel agent de couplage, le CBEIT (1), s'intègre dans une stratégie de synthèse à forte économie d'atome, laquelle inclut les étapes indispensables de protection des aminoacides. Les seuls sous-produits générés sont le dioxyde de carbone et le triflate d'éthylimidazolium [H-EIM][TfO], liquide ionique qui sert alors de solvant.

La performance synthétique globale est identique à celle réalisée en conditions classiques. Les futurs travaux porteront sur une variante sans protection préalable



des aminoacides précurseurs, afin d'améliorer encore l'économie d'atomes de la réaction et de diminuer le nombre d'étapes nécessaires à la synthèse de polypeptides.

- [1] Galy N., Mazières M.-R., Plaquevent J.-C., Toward waste free peptide synthesis using ionic reagents and ionic liquids, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, p. 2703.



F. Guillen



L. Maurice



L. Laffont



C. Ducamp



F. Ramon Portugal



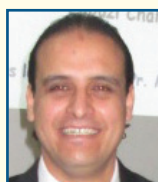
M. Haddou



F. Benoit-Marqué



I. Favier



F. Chahdoura



S. Bontemps



S. Sabo-Etienne



N. Galy



J.-C. Plaquevent

Frédéric Guillen (auteur correspondant) est professeur au Laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie de Molécules d'Intérêt Biologique (SPCMIB), Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse^(a).

Laurence Maurice est directrice de recherche IRD et **Laure Laffont**, ingénieur d'étude, au Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET) UMR 5563 CNRS/UR 234 IRD, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse^(b).

Christine Ducamp est maître de conférences et

Felipe Ramon Portugal, ingénieur de recherche, au Laboratoire Évolution et Diversité Biologique (EDB), UMR 5174, ENFA/Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse^(c).

Ménana Haddou a été doctorante et **Florence Benoit-Marqué** est maître de conférences au Laboratoire des Interactions Moléculaires et de la Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP), Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse^(d).

Isabelle Favier est ingénieur d'étude CNRS et **Faouzi Chahdoura** a été doctorant au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA), Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse^(e).

Sébastien Bontemps est chargé de recherche au CNRS et **Sylviane Sabo-Etienne**, directrice de recherche au CNRS, au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), Toulouse^(f).

Nicolas Galy a été attaché temporaire d'enseignement et de recherche et **Jean-Christophe Plaquevent** est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie de Molécules d'Intérêt Biologique (SPCMIB), Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse^(a).

(a) SPCMB, UMR CNRS 5068, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 09.

Courriel : guillen@chimie.ups-tlse.fr

(b) Géosciences Environnement Toulouse, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse.

(c) EDB, UMR CNRS 5174 (ENFA), Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, bât. 4R1, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex.

(d) IMRCP, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9.

(e) LHFA, UMR CNRS 5069, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9.

(f) Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex 4.

Matériaux pour l'aéronautique et l'espace

Fabien Blas, Lisa Pin, Christophe Casademont, Laurent Arurault, Hélène Cerda, Candida Magalhaes, Alicia Weibel, Christophe Laurent, Lydie Valade, Stéphanie Remaury et Bénédicte Garreau-de Bonneval (coord.)

Mots-clés Anodisation, barrière thermique, espace, matériaux, nanotubes de carbone, lubrification, revêtements noirs, sol-gel.

La Région Midi-Pyrénées est réputée pour ses activités reconnues par un pôle de compétitivité mondial « Aéronautique, espace et systèmes embarqués » – Aerospace Valley¹ –, qui associe entreprises, centres de recherche et organismes de formation. L'Institut de recherche technologique Antoine de Saint Exupéry² apporte ses compétences par le développement de technologies de rupture matures, en phase avec les besoins de l'industrie. En 2005, une Fondation de Recherche pour l'Aéronautique et l'Espace (FRAE³) a été créée pour soutenir des programmes de recherche en partenariat public-privé ; parmi les industriels à l'initiative de cette fondation : Airbus Group (ex EADS), Airbus Defense and Space, Thales, ou encore Latécoère.

La région est riche de ses universités, de ses écoles d'ingénieurs et centres de formation dans ce domaine d'intérêt (UPS, ISAE, INSA, INPT, ENAC...) et l'Université

Paul Sabatier (UPS) héberge une formation spécialisée de niveau master, MSAS (« matériaux et structures pour l'aéronautique et le spatial »), en liaison avec les différents partenaires précités et également avec le CNES et l'ONERA, présents à Toulouse.

Les matériaux, d'une grande diversité, utilisés à tous les niveaux pour les avions, hélicoptères, drones, lanceurs, satellites ou ballons sondes, doivent répondre à des critères contraignants : posséder des caractéristiques précises pour ne pas être dégradés dans l'espace (propriétés optiques, thermo-optiques, mécaniques et électriques) et respecter l'environnement (nocivité des débris spatiaux, cimetière spatial, satellites nucléaires...).

Bénédicte Garreau-de Bonneval

¹www.aerospace-valley.com

²www.irt-saintexupery.com/irt-2

³www.fnrae.org

Élaboration et renforcement de barrières thermiques de nouvelle génération par voie sol-gel

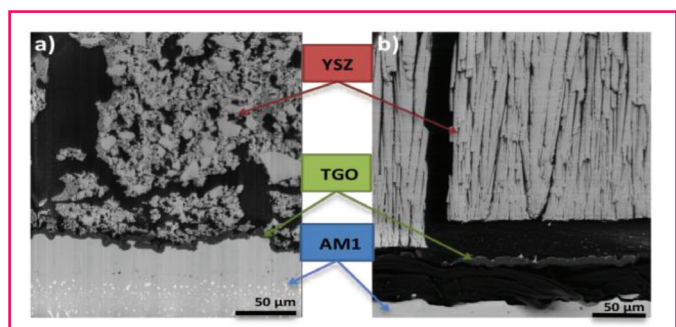
Fabien Blas et Lisa Pin

Les températures atteintes dans les turboréacteurs sont supérieures aux températures d'endommagement des matériaux utilisés tels que les superalliages base nickel par exemple. Pour protéger ces superalliages en température et augmenter leur durée de vie, la notion de « barrière thermique » a évolué grâce à de nouvelles approches.

Dans cette étude, une alternative aux procédés industriels classiques est proposée : la voie sol-gel, méthode par chimie douce développée au CIRIMAT, qui a montré un réel potentiel dans l'obtention de barrières thermiques fonctionnalisées à morphologie et composition contrôlées.

L'élaboration des barrières consiste à coupler les techniques du trempage retrait à vitesse contrôlée à la pulvérisation [1]. La première technique permet d'obtenir le revêtement fonctionnel, la deuxième de renforcer le réseau de microfissures obtenu après traitement thermique. Les conditions d'utilisation les plus représentatives sont l'oxydation cyclique (cycle 1 h à 1100 °C ; 5 min de refroidissement).

Ces tests, réalisés à l'Institut Clément Ader (ICA), ont montré que les barrières thermiques issues de la voie sol-gel ont une durée de vie semblable (1 480 cycles) à celles issues du procédé industriel EBPVD (« electron beam physical vapor deposition ») [2]. Le mode d'endommagement des



Micrographies en coupe après 1 480 cycles ; échantillon élaboré par a) voie sol-gel, b) EBPVD.

barrières est néanmoins différent suivant le procédé utilisé. L'avantage du procédé sol-gel est que l'écaillage s'effectue par zones localisées alors que dans le cas du procédé par EBPVD, l'endommagement est soudain et complet (voir *figure*). Grâce à ces nouvelles techniques, une pièce partiellement endommagée pourra être réparée, ce qui n'était pas le cas actuellement.

Ces travaux ont été encadrés par Florence Ansart, Sandrine Duluard et Jean-Pierre Bonino au CIRIMAT, ainsi que par Philippe Lours et Vanessa Vidal à l'ICA.

- [1] Pin L. *et al.*, Reinforced sol-gel thermal barrier coatings and their cyclic oxidation life, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2013**, 33, p. 269.
- [2] Pin L. *et al.*, Optimized sol-gel thermal barrier coatings for long-term cyclic oxidation life, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2014**, 34, p. 961.

Élaboration de nouveaux revêtements anodiques pour applications thermo-optiques dans le domaine spatial

Christophe Casademont et Laurent Arurault

Dans le domaine spatial, la température interne des satellites est régulée grâce notamment à des revêtements aux propriétés thermo-optiques – absorptivité solaire (α_s) et émissivité (ϵ) – contrôlées. Une des approches actuelles consiste à élaborer des revêtements anodiques noirs, ayant de hautes propriétés thermo-optiques ($\geq 0,9$) et un rapport α_s/ϵ proche de 1. Toutefois, ces revêtements présentent parfois des problèmes en environnement spatial [1-2], ce qui a motivé la recherche de revêtements alternatifs.

C'est ainsi que des films anodiques ont été élaborés, dans diverses conditions opératoires, sur substrats d'aluminium (AA1050 ou 7175), puis fonctionnalisés par coloration électrochimique et/ou chimique. La microstructure et la composition chimique de ces revêtements ont été étudiées par MEB-FEG (microscope électronique à balayage équipé d'un canon à effet de champ) et EDX (« energy dispersive

X-ray »), tandis que leurs propriétés thermo-optiques et leur comportement en environnement spatial ont été évalués, notamment en appliquant des cycles thermiques et des irradiations sous ultraviolets*. Les résultats obtenus sont très prometteurs.

*Avec la contribution de Julien Eck et Denis Lavielle de la société TRAD (www.trad.fr) et le soutien financier de la DIRECCTE Midi-Pyrénées (www.midi-pyrenees.directe.gouv.fr) dans le cadre du projet DOSIMAT.

- [1] Goueffon Y., Arurault L., Mabru C., Tonon C., Guigue P., Black anodic coatings for space applications: study of the process parameters, characteristics and mechanical properties, *J. Mater. Process. Technol.*, **2009**, 209, p. 5151.
- [2] Goueffon Y., Arurault L., Fontorbes S., Tonon C., Mabru C., Guigue P., Chemical characteristics, mechanical and thermo-optical properties of black anodic films prepared on 7175 aluminium alloy for space applications, *Mater. Chem. Phys.*, **2010**, 120, p. 636.

Le projet « SOL-GREEN » : élaboration de revêtements par voie sol-gel pour la protection anticorrosion d'alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie aéronautique

Hélène Cerda et Candida Magalhaes

Le projet SOL-GREEN consiste à proposer une alternative aux systèmes de traitement de surface anticorrosion des alliages d'aluminium formulés à partir de précurseurs chimiques contenant du chrome hexavalent, composé classé CMR*. Il s'agit d'une véritable rupture technologique : l'élaboration de revêtements hybrides anticorrosion par voie sol-gel.

De tels revêtements ont ainsi été élaborés sur alliage d'aluminium 2024 T3 par trempage-retrait (« dip coating ») d'un sol composé d'un organoalcoxy silane, d'un alcoxyde métallique et d'un inhibiteur de corrosion. Des dépôts d'épaisseur maîtrisée, homogènes, adhérents et présentant de très bonnes propriétés anticorrosion ont été obtenus par cette méthode [1]. La structure chimique de l'hybride a été étudiée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. Les caractérisations mécaniques et électrochimiques de ces dépôts ont permis d'établir des corrélations entre les propriétés anticorrosion et mécaniques des

revêtements et leur structure chimique. Il a été montré d'autre part que l'ajout dans le sol de nanoparticules modifiées permettait de disposer au sein même des revêtements de nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion [2].

Il est à noter que des travaux sur les mêmes thématiques ont été menés avec succès sur d'autres types d'alliages tels que l'acier inoxydable X13VD (thèse de Jean-Baptiste Cambon) ou l'alliage de magnésium Elektron 21 (thèse de Noé Verner Murillo).

*Classement CMR : identification des dangers cancérigène, mutagène ou toxique.

- [1] Esteban J., Développement par procédé sol-gel de revêtements anticorrosion d'alliages d'aluminium à usage aéronautique : de l'effet barrière à l'auto-cicatrisation, Thèse de l'Université de Toulouse, **2011**.
- [2] Jaubert O., Revêtements hybrides multifonctionnels élaborés par voie sol-gel pour la protection d'alliages d'aluminium pour l'aéronautique (AA2024-T3), Thèse de l'Université de Toulouse, **2012**.

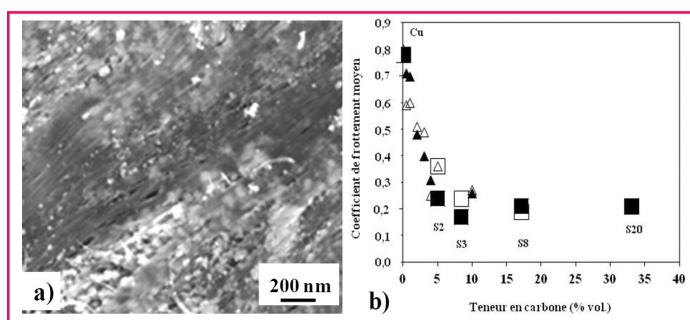
Matériaux composites nanotube de carbone-cuivre autolubrifiants

Alicia Weibel et Christophe Laurent

L'usure et la fiabilité des pièces sous l'effet de frottements et de mouvements – grande amplitude ou vibrations – concernent particulièrement les engins motorisés et les outils d'usinage. Leur impact économique dans les transports et la production d'énergie est considérable. La lubrification par un fluide est une solution onéreuse, parfois impossible à mettre en œuvre, d'où l'intérêt des matériaux autolubrifiants.

Des composites nanotube de carbone-cuivre* (figure a) ont été préparés par une méthode incluant lyophilisation puis consolidation par « spark plasma sintering ». Par rapport au cuivre pur, le coefficient de frottement est divisé par 3-4 (figure b) et le taux d'usure par 10-20. Le nombre moyen de parois (2, 3, 8, 20) des nanotubes de carbone a une influence sur les mécanismes de lubrification [1].

*Cet article est basé sur la thèse de doctorat de Christophe Guiderdoni (Université Toulouse 3 Paul-Sabatier, 2011, CIRIMAT), financée par la Fédération de Recherche pour l'Aéronautique et l'Espace. Ont notamment contribué au travail les auteurs de la



a) Image de MEB-FEG de la surface d'un composite nanotube de carbone-cuivre ; b) coefficient de frottement moyen en fonction de la teneur en carbone.

référence [1], tous membres du CIRIMAT sauf Ekaterina Pavlenko, Pascal Puech et Wolfgang Basca (CEMES).

- [1] Guiderdoni C., Pavlenko E., Turq V., Weibel A., Puech P., Estournès C., Peigney A., Basca W., Laurent C., The preparation of Cu-matrix composites containing carbon nanotubes with a different number of walls and their hardness, friction and wear properties, *Carbon*, 2013, 58, p. 185.

La chimie et le développement de projets dans le domaine du spatial

Lydie Valade et Stéphanie Remaury

Le Centre national d'études spatiales (CNES) mène des études avec les laboratoires de chimie du site toulousain (LCC, CIRIMAT, LHFA) dans des domaines comme les matériaux d'assemblages et les nanomatériaux afin d'améliorer les performances d'engins spatiaux ou d'équipements embarqués. Ces études, classiquement conduites en partenariat avec d'autres organismes et un industriel du spatial (TAS, ONERA, MAP⁽¹⁾), sont facilitées par les échanges au sein de la CCT Matériaux⁽²⁾. Nous citerons trois résultats marquants issus de ces collaborations.

Dans le domaine de la microélectronique hyperfréquence nouvelle génération, un matériau à forte conductivité thermique, susceptible de remplacer les brasures actuelles à base d'or/étain, a été obtenu à partir d'oxalate d'argent par une méthode originale de création transitoire de nanoparticules d'argent au sein même de la brasure, évitant ainsi leur manipulation [1]. Des nanoparticules du conducteur moléculaire tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (TTF-

TCNQ) ont été isolées en dispersions colloïdales et leur incorporation dans des matrices polymères est à l'étude. Leurs propriétés permettent d'envisager le remplacement de revêtements de blindage dans le domaine de l'absorption électromagnétique [2]. La compréhension des mécanismes de dégradation par les UV et les particules de l'environnement spatial dans les résines silicones, utilisées par exemple pour le collage des cellules solaires, ouvre des perspectives nouvelles pour la mise en œuvre pratique de solutions de stabilisation de ces résines [3].

- (1) MAP Innovative coatings, Pamiers (France), www.map-coatings.com.
 (2) CCT : Communauté de compétences techniques du CNES (cct.cnes.fr).
 [1] Kiryukhina K., Le Trong H., Tailhades P., Lacaze J., Baco V., Gougeon M., Courtade F., Dareys S., Vendier O., Raynaud L., Silver oxalate-based solders: new materials for high thermal conductivity microjoining, *Scripta Materialia*, 2013, 68, p. 623.
 [2] de Caro D., Souque M., Faulmann C., Coppel Y., Valade L., Fraxedas J., Vendier O., Courtade F., Colloidal solutions of organic conductive nanoparticles, *Langmuir*, 2013, 29, p. 8983.
 [3] Jochem H., Rejsek-Riba V., Maerten E., Remaury S., Sole S., Sierra G., Baceiredo A., Guillaumon O., Effects of 400 keV electrons flux on two space grade silicone rubbers, *Mater. Chem. Phys.*, 2013, 141, p. 189.

Une bibliographie supplémentaire est disponible en annexe (fichier pdf téléchargeable librement à partir de la page liée à cet article sur le site www.lactualitechimique.org).



F. Blas



C. Casademont



L. Arurault



A. Weibel



C. Laurent



H. Cerda



C. Magalhaes



L. Valade



B. Garreau-de Bonneval



S. Remaury

Fabien Blas et Lisa Pin sont doctorants au CIRIMAT et à l'Institut C. Ader^{a-b}.

Christophe Casademont est post-doctorant, Laurent Arurault, Alicia Weibel et Christophe Laurent, enseignants-chercheurs, Hélène Cerda et Candida Magalhaes, doctorantes, au Centre inter-universitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (CIRIMAT)^a.

Lydie Valade est directrice de recherche CNRS et Bénédicte Garreau-de Bonneval (auteur correspondant), enseignant-chercheur, au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC)^c.

Stéphanie Remaury est docteur-ingénieur au CNES^d.

^a CIRIMAT, UMR CNRS 5085, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex.

^b Institut C. Ader, Université de Toulouse, Mines Albi – Campus Jarlard, F-81013 Albi Cedex.

^c CNRS-LCC, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex 4.

Courriel : benedicte.debonneval@lcc-toulouse.fr

^d CNES-CST, 18 avenue Édouard Belin, F-31401 Toulouse Cedex 9.



L'Actualité Chimique

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

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

redaction@lactualitechimique.org

www.lactualitechimique.org