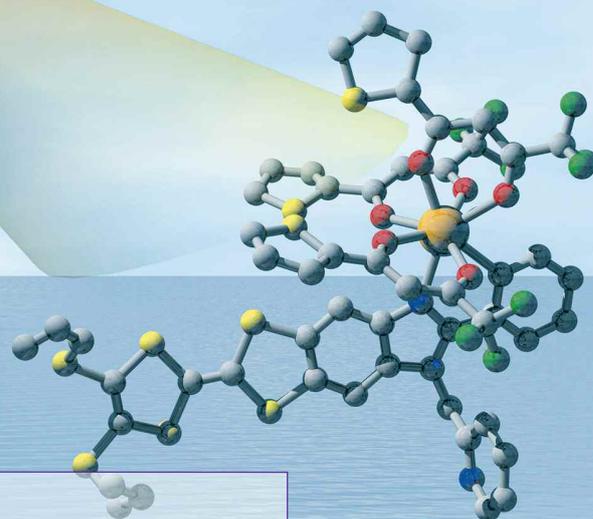


L'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France
Décembre 2015 - N° 402

De jeunes chercheurs
talentueux
vous font découvrir
leurs travaux



Et aussi :

**Jeunes chimistes : adhérez à la SCF !
La place de la chimie à Polytechnique
Jules Verne, les diamants et *Nature***



Société Chimique de France

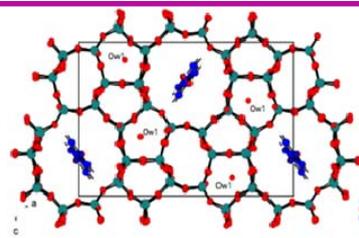


Sous forme de poudres, de membranes, de monolithes, de fibres, d'émulsions, de matériaux composites ou encore de couches minces, la matière divisée est présente dans de nombreux procédés industriels et est à l'origine de problèmes fondamentaux ouverts. Le MADIREL apporte une contribution déterminante dans le domaine de la chimie et de la physico-chimie de ces matériaux grâce à une maîtrise de la chaîne **synthèse/caractérisation/propriétés/modélisation**. Le laboratoire réunit des spécialistes de l'élaboration des matériaux divisés, de la thermodynamique des interfaces, de l'adsorption et de l'électrochimie.

Calorimétrie MOFs Adsorption

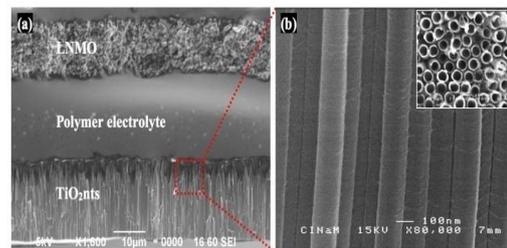
Les activités de recherche du MADIREL s'articulent autour :

- ❖ des matériaux poreux utilisables pour le captage de **gaz à effet de serre**, la purification et le **stockage** de gaz tels que l'**hydrogène**, la purification des fluides en général.
- ❖ du stockage et la production d'énergie par voie électrochimique : **électrodes**, micro-électrodes nanostructurées, membranes pour **batteries**, **piles à combustible**, **biopiles**.
- ❖ **du transport** de charge et de matière dans les milieux poreux, les suspensions, les émulsions en relation avec les propriétés interfaciales.



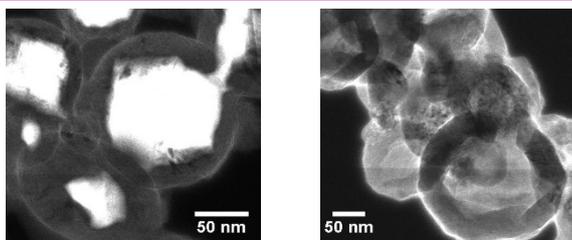
Mise en évidence par simulation numérique de la coadsorption d'eau et de paracrésol dans une zéolithe de type silicalite.

Synthèse hydrothermale Nanostructuration



Microbatterie Li-ion tout solide constituée par des nanotubes de TiO₂ (électrode négative), un matériau polymère (électrolyte) et une couche mince de LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (électrode positive).

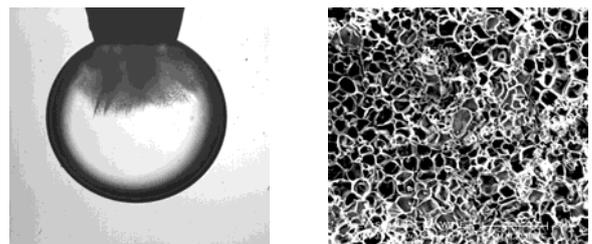
Sol-Gel Matériaux énergétiques



Nanoparticules d'aluminium oxydées à différentes températures observées par MET filtrée en énergie.

Analyse thermique

Chromatographie



Formation de microstructures par congélation de nanofluides

RÉDACTION

Rédactrice en chef : Rose Agnès Jacquesy

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « L'Actualité

Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin

Conseiller de la Rédaction : Jean-Pierre Foulon

Secrétariat : Martine Maman

Webmestre : Pierre Miquel

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Rose Agnès Jacquesy,

Industrie : Jacques Bousquet, Enseignement et

formation : Katia Fajerberg, TP : Xavier Bataille,

Histoire de la chimie : Danielle Fauque, Un point

sur : Jean-Pierre Foulon, Chimie des aliments et

du goût : Hervé This, En bref : Séverine Bléneau-

Serdel et Roselyne Messal, Actualités de la SCF

et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias :

Yves Dubosc

Comité de rédaction :

J. Belloni, E. Bordes-Richard, C. Cartier dit Moulin,

G. Chatel, P. Colombar, C. de Novion, J. Fournier,

N. Jaffrezic, R. Lescouezec, J. Livage, P. Massiani,

M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau,

J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, J. Rangapanaiken,

H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale

de la Maison de la Chimie

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION : Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

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

redaction@lactualitechimique.org

www.lactualitechimique.org

Directeur de la publication : Olivier Homolle,

président de la Société Chimique de France

Imprimerie : Friedling Graphique, 68170 Rixheim

Maquette articles : e-Press, Casablanca

Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca

(Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design

www.magdesign.info

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges

Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

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

edition@edif.fr, www.edif.fr

Index des annonceurs : p. 62

© SCF 2015 - Tous droits réservés

Dépôt légal : décembre 2015

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait

sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou

ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article

40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procé-

dé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par

les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars

1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41,

que les copies et les reproductions strictement réservées

à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation

collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et

les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2015 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 102 € - Étranger 107 €

Institutions : France 202 € - Étranger 215 €

Lycées : France 115 € - Étranger 135 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

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

Membres de la SCF : abonnement inclus

dans la cotisation ou à tarif préférentiel

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

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

abonnement@lactualitechimique.org

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



Éditorial

2

Plus de 150 années d'existence et la volonté de se réformer pour avancer,
par **le Bureau de la SCF**

2

Clin d'œil étymologique

3

À propos de zéolithes, par **P. Avenas**

3

Chroniques

4

Oh baril oh !, par **J.-C. Bernier**

4

Le grain de sel du RJ-SCF

6

Pourquoi adhérer à la Société Chimique de France ?, par **C. Addamiano**
et **G. Chatel**

6

À propos de

8

Le cholestérol, un ami qui vous veut du mal ?, par **C. Monneret**

8

Chimie et transition énergétique : quel rôle pour les chimistes ?,
par **C. Sanchez** et **S. Pommeret**

11

Parcours de chimistes

13

Quand la République avait besoin de savants, par **R.A. Jacquesy**

13

Recherche et développement

16

Jeunes chercheurs Médailles de bronze 2014 du CNRS

L'électrochimie pour les nanosciences : contacts atomiques et

jonctions moléculaires, par **J. Ghilane**

16

Des complexes de cuivre(I) pour l'énergie solaire, par **Y. Pellegrin,**

E. Blart et **F. Odobel**

21

Ions lanthanide et ligands à cœur tétrathiofulvalène pour l'élaboration

de molécules magnétiques et luminescentes, par **O. Cadot,**

B. Le Guennic (prix Jeune chercheur 2014 de la division Chimie physique)

et **F. Pointillart**

28

Prix de thèse 2014 de la division Chimie physique

Les métaux carbonyles : une plateforme moléculaire pour l'imagerie

bimodale vibrationnelle et de luminescence, par **S. Clède**

37

Industrie

42

Uranalyze®, une innovation pour la détection de l'uranium, par **N. Drogat,**

J.-P. Morlet, **C. Ringot** et **J. Vergnaud**

42

Enseignement et formation

45

Les travaux pratiques

Quantifier les imprécisions en travaux pratiques : détermination de

la précision d'une concentration inconnue obtenue à partir d'une droite

d'étalonnage, par **E. Curis** et **M.-C. Menet**

45

Littérature et chimie

50

Jules Verne, la géogenèse des diamants et la revue *Nature*,

par **J.-C. Bollinger**

50

En bref

54

Livres et médias

56

Agenda

58

Actualités de la SCF

59

Un point sur

63

Applications et propriétés de TiO₂, par **R. Poisson**

63

Index 2015

site*

* L'index est disponible uniquement en format pdf, téléchargeable librement sur le site de *L'Actualité Chimique* (lien dans le sommaire en ligne du numéro de décembre).

Plus de 150 années d'existence et la volonté de se réformer pour avancer

Ce numéro de *L'Actualité Chimique* vous parviendra lorsque se sera réuni pour la sixième année consécutive le Séminaire de la SCF qui rassemble pendant deux demi-journées les membres du Conseil d'administration et les présidents (ou leurs représentants) de toutes les entités de la SCF : divisions scientifiques, groupes thématiques, sections régionales et clubs de jeunes sociétaires qui leur sont associés avec, depuis 2014, leur organe fédératif, le réseau des jeunes chimistes de la SCF (RJ-SCF). Ce séminaire coïncide avec un apport de nouveaux participants tant au niveau du Conseil d'administration que des divisions et des sections régionales, largement renouvelés cet automne.

Sa mise en place constitue certainement une étape clé de l'évolution de notre association. Cet outil, maintenant incontournable, en offrant aux responsables des entités l'occasion de se rencontrer, de dialoguer et d'échanger, permet d'établir une feuille de route qui a guidé les actions et l'évolution de la SCF. Cette année, il accueillera le directeur de l'Institut de Chimie du CNRS, Dominique Massiot, marquant ainsi une nouvelle étape par la volonté d'être un interlocuteur incontournable des organismes institutionnels.

Véritables catalyseurs d'idées, ces séminaires ont d'abord permis de remodeler la physionomie de la SCF par :

- la reconnaissance du rôle essentiel des entités régionales en leur attribuant des moyens selon des critères identiques à ceux des divisions scientifiques et en leur demandant de susciter la création de clubs de jeunes sociétaires, maintenant au nombre de 14, et surtout stabilisés dans le temps malgré le turnover important inhérent aux statuts d'étudiant, élève-ingénieur et doctorant ;
- l'émergence du réseau des jeunes chimistes, le RJ-SCF : toujours présents et actifs dans les séminaires, les jeunes chimistes ont pris conscience qu'ils représentaient pratiquement le tiers des adhérents de l'association. Ils ont conçu ce nouveau réseau qui rassemble les clubs de jeunes au niveau national et qui les porte aussi à l'international, principalement dans le cadre du réseau des jeunes chimistes de l'EuCheMS (European Young Chemists' Network, EYCN). Leur identité a été reconnue et elle apparaîtra clairement dans les nouveaux statuts de la SCF, en cours de validation. Dès à présent, leur visibilité est acquise, en particulier dans *L'Actualité Chimique* et le journal en ligne de la SCF, *SCF Info en ligne* ;
- un plus grand fédéralisme, qui s'est déjà concrétisé au sein de la division de Chimie physique qui rassemble maintenant six subdivisions : chimie analytique, électrochimie, modélisation et simulation, nanosciences, magnétisme et résonance magnétique, et spectroscopie optique et neutronique. D'autres divisions travaillent également sur ce concept, car le besoin se fait sentir de mieux intégrer les diverses composantes de la SCF dans des projets fédérateurs et de s'adapter à l'évolution rapide des domaines scientifiques en devenir, domaines de plus en plus aux frontières entre disciplines ;
- le souci de rassembler les forces de la SCF autour de grands sujets d'actualité : il a conduit naturellement à aborder le dossier de la transition énergétique par la mise en place d'une inter-division Énergie qui, comme l'inter-division Enseignement-Formation, associera des membres de pratiquement toutes les divisions.

Un débat prospectif aura lieu pendant ce séminaire SCF6 sur les différentes thématiques interdisciplinaires autres que l'énergie qui correspondent à des attentes de notre communauté et qui devraient donc être prises en compte au niveau de la SCF.

Ces séminaires ont ensuite permis de dessiner les contours d'une plus grande visibilité de notre association avec :

- l'importance de reconnaître nos adhérents par d'autres moyens que les prix nationaux et des entités. Il en est sorti le concept de membre distingué décerné à un chercheur, un industriel ou un enseignant qui a fait preuve d'excellence dans le domaine de la chimie et procuré une contribution substantielle à la SCF. En associant les distingués seniors et juniors de l'année à la cérémonie solennelle de remise des Grands Prix et des Prix internationaux, introduite en 2010, nous avons eu l'occasion d'échanges scientifiques exceptionnels et de retrouvailles amicales entre générations ;
- la relance des congrès de la SCF, laissés de côté depuis sept ans, en centrant l'édition 2015 sur le thème de l'apport de la chimie à l'énergie : c'est SCF'15, *Chimie et transition énergétique*, dont un bilan est présenté dans ce numéro et dont le concept doit également faire l'objet d'une discussion lors du sixième séminaire. En prologue à cet événement, l'appropriation du thème de la transition énergétique a également conduit la SCF à présenter sa position sur le projet de loi sur la transition énergétique (voir *L'Act. Chim.*, 2014, 390) ;
- le développement de nos moyens de communication, d'abord avec notre journal, *L'Actualité Chimique*, qui s'est enrichi de nouvelles rubriques comme « *Le grain de sel du réseau* » et dont la nouvelle version du site Internet connaît un succès grandissant ; ensuite avec une mise à jour constante du site Internet de la SCF qui fut un vecteur essentiel de la popularisation de l'Année internationale de la chimie 2011, notamment avec la série quasi quotidienne des « produits du jour » ; et enfin avec son complément, *SCF Info en ligne*, qui s'est ouvert à nos partenaires « naturels » que sont, entre autres, le CNRS, l'UIC, l'EuCheMS et ChemPubSoc Europe ;
- le renforcement de nos relations européennes au travers de l'EuCheMS, par une plus forte présence au sein de son *Executive Board* et des bureaux de différents groupes d'intérêt et divisions, mais aussi des journaux européens du consortium ChemPubSoc Europe et sa lettre *ChemViews Magazine* diffusant d'une part les travaux de recherche de nos adhérents dans une palette de publications reconnues internationalement, d'autre part des informations sur nos adhérents lues pour deux tiers aux Amériques et en Asie.

Plus de 150 ans ? La Vieille Dame se porte donc bien ! Sa vie est celle d'un long fleuve – apparemment – tranquille dont les ramifications s'étendent ainsi vers la Chine avec la conclusion d'un accord avec la *Chinese Chemical Society* qui se concrétise par le nouveau prix binational Chine-France, vers l'IUPAC avec sa participation active au Congrès mondial IUPAC 2019, qui célébrera le 100^e anniversaire de sa fondation à **Paris, qui vit et vitra !**

Le Bureau de la SCF

14 novembre 2015



Couverture :
Concept de molécules aimants d'ions lanthanides luminescentes.
© Olivier Cador/ISCR 2015.

Oh baril oh !

La chute du prix du baril de pétrole est-elle une bonne ou une mauvaise nouvelle ? Les prix du Brent (baril de pétrole brut de la mer du Nord) pour l'Europe et du WTI (« West Texas Intermediate ») pour les États-Unis ont fricoté avec les 40 dollars en septembre dernier après avoir atteint des sommets en juillet 2008 (144 \$) puis être redescendus vers 100 \$ en 2014. Ils ont donc perdu près de 60 % en neuf mois. Après le troisième choc pétrolier de 2010-2014, assistons-nous à un nouveau contre-choc ?

Pour les soubresauts géopolitiques, on a déjà donné. Lors des deux premiers chocs pétroliers de 1973 et 1979, la chasse aux énergies alternatives avait enflammé les médias : « *En France, on n'a pas de pétrole mais on a des idées* », et la recherche et le développement avec le nucléaire, le photovoltaïque, l'éolien, l'hydrogène... pour ne garder *in fine* que le nucléaire, lors du contre-choc de 1986-2004. Ce n'est qu'avec la prise de conscience du « changement global » après les années 1990 que les publications en ces domaines redécollèrent, pour atteindre des sommets ces derniers temps, témoins d'une intense activité. Cette agitation va-t-elle retomber à nouveau comme un soufflet, jouet d'aléas géopolitiques complexes, et va-t-on continuer « *as usual* » à brûler le pétrole et le charbon pas cher ?

À qui profite la baisse ?

Tout d'abord, à nous particuliers qui roulons à l'essence et nous chauffons au fuel. Pour un Américain, une baisse d'un dollar à la pompe entraîne une économie de près de 1 000 \$ annuels sur les pleins de son gros pick-up qu'il peut dépenser autrement. Pour un Français, l'impact est réduit car l'essentiel du prix est constitué des taxes qui cachent l'abîme et l'économie annuelle pour un véhicule moyen n'est que de 200 €. Mieux pour ceux qui remplissent leur cuve de fuel pour le chauffage : ils économisent plus de 30 % par rapport à leur facture de 2014. Par ailleurs, les experts ont calculé que la baisse couplée à la dépréciation de l'euro est une bénédiction pour les activités industrielles atones de l'Europe. Pour la France, il est estimé que le bénéfice pour l'industrie est de 2 à 3 milliards d'euros (Md€) (mieux que le crédit d'impôt pour la compétitivité et l'emploi, CICE). L'Observatoire français des comptes économiques (OFCE) estime que suivant les scénarios,

0,1 à 0,4 points de PIB seront gagnés en 2015 si la baisse se confirme. Pour la chimie, dont la matière principale est le pétrole (naphta), l'avantage est de près de 22 % sur son excédent brut d'exploitation [1]. Je n'en dirais pas autant pour la chimie végétale dont les produits biosourcés vont souffrir de la concurrence.

À qui la baisse ne profite-t-elle pas ?

Tout d'abord, aux pays producteurs dont l'essentiel du budget vient de l'exportation, aux pétroliers et les industries parapétrolières. À la cote de 60 \$ le baril, les forages profonds offshore (3 000 à 4 000 m) ne passent plus, les compagnies mettent en sommeil les puits et commencent à licencier sur les plates-formes. Au Canada, les investissements sur les sables bitumineux sont stoppés. Les grands champs d'huile de schiste américains d'Eagle Ford ou de Bakken sont encore rentables à 55 \$, mais les petits producteurs qui se sont fortement endettés pour investir continuent à vendre à perte pour pouvoir rembourser leurs emprunts. Nombre d'entre eux mettront la clé sous la porte. Entre 2014 et 2015, près de mille forages ont été fermés, soit près de 60 %. Que réserve l'année 2016 ? Les projets d'exploration des grands leaders pétroliers sont en stand-by, et les parapétroliers en souffrent. Les départements d'exploration s'adaptent, mais les sondeurs comme Schlumberger suppriment des milliers de postes dans le monde, et Vallourec, très engagé dans le forage, réduit la voilure et pratique une politique drastique d'économie. Les raffineurs, bien que pleurant sur leur chiffre d'affaires après une baisse de l'or noir de 60 %, se rattrapent sur l'essence qui a bien moins baissé (même hors taxes) en améliorant les marges.

La baisse tueuse des énergies renouvelables ?

Heureusement, l'histoire ne répète pas toujours les mêmes balbutiements. En 1973, 25 % de l'électricité mondiale étaient issus du pétrole ; en 2015, ils sont réduits à 5 %, c'est dire que « ce contre-choc » n'aura que des conséquences limitées. Il faut dire aussi que les progrès techniques, les subventions des États (prises dans la poche de l'utilisateur...) et la prise de conscience de l'opinion bien chauffée par les médias ont largement favorisé leur développement. La production de

masse des panneaux solaires, les grands projets de fermes photovoltaïques, de champs d'éoliennes offshore, après la quasi faillite du solaire et les retards lors de la crise 2012-2013, sont repartis à la hausse.

Pour le solaire, les prix des matières premières ont dégringolé : l'argent a chuté de 60 %, le silicium polycristallin est passé de 475 \$ le kilo en 2008 à 16 \$ aujourd'hui, mais il peut encore baisser sachant que chaque année, c'est plus de 40 000 tonnes qui s'ajoutent à la production mondiale. Le prix des installations a suivi la même pente : on est passé de 150 \$ le watt crête installé en 1970 à environ 1 € en 2015, d'où de grands champs en projet ou qui se réalisent dans le désert californien, le désert de Gobi ou les landes françaises près de Cestas. Bien sûr, le développement chez les particuliers a été encouragé par les tarifs de rachat imposés aux électriciens et compensés en France par la CSPE, et en Allemagne par l'EEGU. Mais ces tarifs ont fini par se croiser avec le prix de vente pratiqué : 26 centimes d'euro pour une installation particulière, 10,5 centimes pour les installations supérieures à 250 kW crête en France, avec une érosion future de - 8 % par an. En Allemagne, le prix de rachat est de l'ordre de 13 centimes d'euros le kWh alors que ce dernier est vendu 25,6 centimes HT et 43 centimes TTC. Pas question d'effet d'aubaine pour nos voisins de l'Est, et malgré cela, les investissements continuent, la puissance installée est de 38 000 mégawatts (MW), fournissant une production équivalente à cinq tranches nucléaires de 1 000 MW. Le gouvernement français vient de relancer l'objectif de puissance solaire installée à 8 000 MW en 2020, ce qui représente une forte progression.

Pour l'éolien, l'évolution suit la même tendance. Les progrès faits sur les matériaux composites ont permis de mouler des pales géantes solides, le rendement des générateurs à base d'aimants de terres rares a été multiplié, la production en série a fait baisser les coûts. Le Royaume-Uni, champion de l'offshore, vient ainsi de décider l'implantation à 130 km de ses côtes, dans la zone venteuse de Dogger Bank, de 200 turbines de 6 MW représentant un investissement de l'ordre de 5 milliards d'euros. Le coût du MWh offshore qui était de 190 € en 2011 s'est abaissé à 150 € en 2015, plus très loin des 130 €/MW promis par les deux réacteurs nucléaires

NOUS AUSSI, ON DEVRAIT PENSER
À FAIRE DES RÉSERVES...



de type EPR à construire sur le site de Hinkley Point. Couplé au terrestre, l'éolien représente 10,8 % de l'électricité totale chez nos voisins outre-Manche. En France, 9 100 MW sont installés, fournissant 16 TWh (1,5 tranche nucléaire) et 3,1 % de l'électricité nationale.

Reste pour ces énergies le coût de l'intermittence : une ferme photovoltaïque a un taux de charge de 14 %, c'est-à-dire qu'elle produit sa puissance nominale seulement 1 200 heures par an (soit environ 50 jours), et suivant les régions, un champ d'éoliennes présente un taux de charge de l'ordre de 20 % (environ 73 jours) (un peu mieux en mer), avec des variations de production de facteurs 20 à 1 rapides et imprévisibles. Il faut donc développer des moyens de production d'électricité d'accompagnement (gaz, charbon...) qui prennent le relais, mais dont la rentabilité est extrêmement faible compte tenu des séquences arrêt/marche fréquentes et coûteuses. Il est assez paradoxal de voir que l'Allemagne,

avec un mix de seulement 40 % d'électricité décarbonée, et le Royaume-Uni, avec moins de 30 %, tous deux champions européens du solaire et du vent, sont largement dépassés par la France avec 90 % d'électricité décarbonée. Car ces deux pays sont obligés d'avoir des centrales thermiques, à gaz, pétrole ou charbon, qui émettent « à tous vents » des gaz à effet de serre.

En conclusion, à part pour le transport où les sources fossiles (pétrole, gaz) vont rester indispensables encore longtemps, les énergies renouvelables ont un bel avenir. Le croisement des prix de rachat et de vente de l'électricité va encourager l'autoconsommation et le verrou technologique encore à résoudre reste le stockage. Plusieurs voies sont ouvertes : les packs lithium-ion « intelligents » de l'américain Tesla ou du français easyLi, le solaire à concentration (Laboratoire PROMES, CNRS/Université de Perpignan), la production d'hydrogène ? Pour l'éolien, l'obstacle majeur à son développement

reste la résistance bien française à la dégradation paysagiste, d'où les investissements offshore. En augmentant la part du renouvelable dans l'électricité prévue dans la loi sur la transition énergétique, il faut aussi adapter le réseau de distribution pour faire face aux à-coups de production, et en passer par la généralisation complexe des « smart grids ». C'est ce que ERDF commence à réaliser en remplaçant progressivement les compteurs électriques classiques par de nouveaux compteurs communicants Linky qui informeront et surveilleront notre consommation, mais ces derniers sont déjà contestés par quelque fraction libertaire comme l'envahissement de « Big Brother » chez le particulier !



Jean-Claude Bernier
Octobre 2015

[1] Bernier J.-C., L'industrie chimique en 2014, *L'Act. Chim.*, 2015, 400-401, p. 7.

 **Oméga**
cat system

Solutions to improve
your Olefin Metathesis

6 rue Pierre Joseph Colin
Biopole
35000 Rennes
02 99 38 85 60



www.omega-cat-system.com



Pourquoi adhérer à la Société Chimique de France ?

Pourquoi adhérer à la SCF ? Que m'apportera la SCF si j'adhère ?

Voici deux questions récurrentes auxquelles les membres du Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France (RJ-SCF) doivent répondre afin de convaincre ou reconvenir de l'importance de notre société savante. Des questions légitimes qui proviennent de jeunes et moins jeunes, de ceux qui commencent à peine à découvrir « le monde de la chimie », de ceux qui en sont des acteurs confirmés, de ceux qui connaissent à peine la SCF, ou encore de ceux pour qui l'importance de la SCF reste encore marginale.

Il y a de nombreux avantages à adhérer à « l'association fondée en 1857 par des jeunes chimistes pour les chimistes » ! La SCF est bien « la société savante de la chimie française » et pour en dire plus, c'est « le réseau des chimistes en France ». Plus concrètement encore, les jeunes investis dans la vie de la SCF ont à leur disposition une importante liste d'arguments infaillibles. Regardons cela d'un peu plus près...

Les avantages d'un réseau

La SCF et le RJ-SCF constituent un réseau de chimistes en plein essor. Il est très important de se créer « son réseau professionnel », et encore plus à la sortie de ses études ou en début de carrière. En effet, mieux vaut commencer tôt à remplir son carnet d'adresses pour trouver son futur emploi ou développer ses activités scientifiques. Il est même essentiel de discuter avec d'autres chimistes, dans le milieu académique et industriel, de connaître les gens et de se faire connaître. On se rend rapidement compte que « le monde de la chimie est petit ». La SCF permet de faciliter ces rencontres et peut devenir, pour tout chimiste, **un réseau professionnel sur mesure** via les sections régionales, les clubs de jeunes, les divisions scientifiques et les groupes thématiques. Le RJ-SCF permet aussi aux jeunes chimistes d'appartenir à un réseau national, et même international, puisque tout membre du RJ-SCF est de fait affilié à l'European Young

Chemists' Network (EYCN), le réseau des jeunes chimistes de l'EuCheMS.

La cotisation à la SCF, dont le montant n'a pas augmenté depuis plusieurs années (15 € annuels pour les étudiants, 30 € pour les doctorants, 15 € pour les demandeurs d'emploi et 70 € pour les professionnels de moins de 35 ans) et qui donne droit à une réduction d'impôts de 66 %, ouvre les portes d'un réseau local, scientifique, thématique, national et même européen. Cette large mise en réseau ne peut être que bénéfique pour tous, notamment en début de carrière. L'accès à l'annuaire des membres de la SCF, directement en ligne, favorise également les échanges au sein du réseau.

Au niveau du RJ-SCF, le contact « entre jeunes chimistes » permet souvent de faciliter et développer de nouveaux échanges. Les clubs de jeunes, relais directs de la SCF sur le terrain, constituent une source de conseils et un réel soutien professionnel. En effet, ces clubs, en lien avec le RJ-SCF, pourront directement vous aider et vous conseiller, ou vous rediriger vers les personnes appropriées.

Alors profitez dès maintenant du réseau de la SCF !

Des tarifs préférentiels pour rester informé et participer

Tout d'abord, grâce à la newsletter **SCF Info en ligne**, chacun reçoit gratuitement tous les quinze jours et directement sur sa messagerie électronique toutes les actualités concernant la SCF, le RJ-SCF, l'EuCheMS, le CNRS, l'UIC, et plus globalement toutes les nouvelles de la chimie en France et dans le monde.

Pour tous les membres de la SCF, des **tarifs préférentiels et très compétitifs** sont proposés pour les journaux de *ChemPubSoc Europe*, publiés par Wiley-VCH et dont la SCF est copropriétaire : *Chemistry: A European Journal*, *European Journal of Organic Chemistry*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, *ChemPhysChem*, *ChemBioChem*, *ChemMedChem* et *ChemSusChem*, ainsi qu'à *Analytical and Bioanalytical Chemistry* publié par Springer.

Pour les jeunes chimistes, des tarifs avantageux sont également proposés

pour **L'Actualité Chimique**, le journal de la SCF. Ainsi, pour seulement 20 € supplémentaires chaque année, vous aurez accès à la version électronique du journal, et pourquoi pas y publier des articles sur vos recherches ! Pour débiter votre collection dans votre bibliothèque, l'abonnement à *L'Actualité Chimique* en version papier vous sera proposé pour seulement 40 € par an.

Enfin, des **tarifs préférentiels pour les congrès organisés par ou en partenariat avec la SCF** sont proposés lors de l'inscription dans ces divers événements scientifiques. C'est d'ailleurs aussi le cas pour les manifestations scientifiques en lien avec l'EuCheMS et les sociétés nationales européennes avec lesquelles des accords de partenariat ont été signés (Allemagne, Royaume-Uni, Pays-Bas, Belgique, Espagne, Italie). D'autre part, si vous organisez une manifestation scientifique, vous pouvez solliciter un soutien (communication, logistique ou financier) de la SCF.

Trouvez du soutien dans le réseau SCF !

L'identité du chimiste

Être chimiste, c'est appartenir à un corps de métier, à une communauté scientifique. Adhérer à la SCF, c'est donc être fier d'être chimiste et d'appartenir à cette communauté ! En tant que scientifique, il est également important d'être représenté à travers sa société savante vis-à-vis des pouvoirs publics, des agences de financements et du grand public notamment.

Votre reconnaissance scientifique et votre investissement pour la SCF peuvent également être récompensés. En effet, la SCF remet chaque année des prix et des distinctions à travers ses Grands Prix (Le Bel, Süe et Trombe), ses prix binationaux, ses prix des divisions scientifiques (prix jeunes chercheurs, prix de thèse, etc.) et ses médailles (Lavoisier, Centenaire). Depuis 2014, les titres de « Membre distingué » et « Membre distingué junior » sont décernés (pour une durée de cinq ans en ce qui concerne les

Pourquoi rejoindre le RJ-SCF ?

Destiné aux chimistes de moins de 35 ans, le RJ-SCF réunit déjà plus de 1100 chimistes dans le but de porter aux niveaux national et européen la voix des jeunes chimistes de France. Ses principaux objectifs sont les suivants :

- ✎ Fédérer les jeunes chimistes en France et créer un véritable « esprit SCF » ;
- ✎ Mettre en réseau les Clubs de jeunes régionaux ;
- ✎ Améliorer la visibilité nationale et internationale des jeunes chimistes de la SCF ;
- ✎ Être un partenaire actif de l'European Young Chemist's Network (EYCN) ;
- ✎ Favoriser les actions développées par et pour les jeunes chimistes ;
- ✎ Accompagner les jeunes chimistes dans leurs études et au début de leur carrière ;
- ✎ Promouvoir la chimie auprès du grand public et des scolaires.

• rj-scf@societechimiquedefrance.fr



© RJ-SCF

membres distingués junior) à plusieurs chimistes sur candidatures proposées par les différentes entités de la SCF.

Un réseau qui valorise la chimie et les chimistes !

Une porte d'entrée pour l'emploi

Tout d'abord, votre adhésion à la SCF vous donne accès à la **Bourse de l'emploi de la SCF** avec des propositions de stages, de thèses et de postes régulièrement mis en ligne pour les membres de la SCF. Le réseau de connaissances au sein de la SCF vous permettra sans doute d'établir des contacts en vue de tel ou tel poste.

L'enquête réalisée par le RJ-SCF en début d'année a clairement montré que la principale attente des jeunes chimistes concerne l'emploi et l'insertion professionnelle. Ainsi, le RJ-SCF souhaite travailler de façon plus étroite, et de plus en plus, avec les laboratoires et les entreprises, qui sont les points de repères pour les jeunes (notamment vis-à-vis de l'emploi).

Enfin, les activités de la SCF permettent d'acquérir des compétences en termes de communication scientifique et d'échanges professionnels qui ne peuvent être que bénéfiques dans une recherche d'emploi.

Acquérir des compétences via le réseau !

Créer de nouveaux échanges scientifiques

La SCF organise (ou est partenaire) de nombreux congrès et journées scientifiques, à travers notamment les divisions scientifiques et les sections régionales. Ces manifestations sont des occasions de valoriser vos travaux de recherche devant la communauté. Vous pourrez également y rencontrer d'autres personnes travaillant dans le même domaine que vous, mais dans d'autres laboratoires. Ces moments d'échanges vous permettront de nouer de nouvelles collaborations concernant vos travaux de recherche ou de créer des contacts qui pourront vous être utiles par la suite.

Un réseau pour créer votre propre réseau !

Sortir de son laboratoire

Les activités de la SCF permettent également une ouverture sur les autres chimistes et sur d'autres domaines de la chimie en développant des activités extra-laboratoire. De plus, venir à la rencontre d'autres chimistes ou du grand public est une expérience unique qui permet d'acquérir et de développer de nouvelles compétences.

Régulièrement, les clubs de jeunes des différentes sections régionales participent à des événements nationaux (« Fête de la science », « Rencontres Chimie & Terroir », « Faites de la

science »...), pendant lesquels le grand public est invité à découvrir la chimie, à interagir avec elle et à ouvrir les yeux sur ce monde qui peut être des plus fascinants. La plupart du temps, petits et grands repartent avec une image différente de la chimie, et cela constitue une grande fierté pour les jeunes de la SCF. À travers l'écriture d'articles dans *L'Actualité Chimique* ou la participation à des actions vers les scolaires et le grand public, la vulgarisation scientifique vous permettra de montrer la chimie de façon concrète et pratique. Faites partager votre expérience et votre passion ! Participez à la valorisation de l'image de la chimie et du chimiste ! Montrez cette science expérimentale qu'est la chimie !

Le lien entre le réseau et les autres, c'est vous !

Alors, encore des doutes ?

Si vous n'êtes pas encore membre de la SCF, vous avez sûrement compris maintenant qu'il est indispensable d'adhérer dès aujourd'hui. Encouragez vos collègues chimistes à participer à ce réseau en plein essor... car il serait dommage de rater le train qui est bel et bien en marche !

Vous pouvez adhérer en ligne*, alors rejoignez-nous !

Claudia Addamiano et Grégory Chatel

* www.societechimiquedefrance.fr/1/adhesion-et-renouvellement.html



Claudia Addamiano est doctorante au Laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie de Molécules d'Intérêt Biologique (Université Paul Sabatier, Toulouse). Elle est secrétaire du RJ-SCF depuis juillet 2014.

Courriel : addamiano@chimie.ups-tlse.fr



Grégory Chatel est maître de conférences à l'Université de Poitiers, à la Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées (UFR SFA), à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP, CNRS). Il est l'actuel président du Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France (RJ-SCF).

Courriel : gregory.chatel@univ-poitiers.fr

Le cholestérol, un ami qui vous veut du mal ?

Claude Monneret



© tulpahn-Fotolia.com

Le cholestérol est un composé chimique parfaitement défini répondant à la formule brute $C_{27}H_{46}O$ et au nom chimique de 10,13-diméthyl-17-(6-méthylheptan-2-yl)-2,3,4,7,8,9,11,12,14,15,16,17-dodécahydro-1H-cyclopenta-[a]phénanthrén-3-ol, selon la nomenclature IUPAC. Découvert à l'état solide dans des calculs biliaires par Francis Poulletier de la Salle en 1758, il sera baptisé du nom de cholestérol par Eugène Chevreul [1].

C'est un lipide indispensable à la vie : il joue un rôle clé dans de nombreux processus biochimiques, entre dans la composition des membranes cellulaires et sert de base à la fabrication de nombreuses hormones comme les stéroïdes. Ces hormones jouent des rôles essentiels pour la reproduction, la gestion du stress, la croissance. Le cholestérol participe aussi à la synthèse de la vitamine D et des acides biliaires, qui jouent un rôle dans l'absorption des graisses lors de la digestion.

C'est seulement en 1970, après bien des débats scientifiques, que le nutritionniste américain Ancel Keys a montré qu'il existerait une corrélation entre le taux de cholestérol sanguin et les accidents cardiovasculaires [2], corrélation en partie contestée aujourd'hui.

Seul fait avéré, les patients atteints d'hypercholestérolémie familiale voient leur risque de faire un accident cardiovasculaire multiplié par 3. Il convient donc de limiter leur taux de cholestérol lorsqu'il dépasse 3 g/L.

Le « bon » et le « mauvais » cholestérol

Le cholestérol étant un composé hydrophobe, son transport dans le sang s'effectue grâce à des lipoprotéines, et

c'est là qu'intervient la notion de bon et de mauvais cholestérol. Les lipoprotéines de basse densité (LDL pour « low density lipoprotein ») sont responsables du dépôt de cholestérol sur les parois des artères (plaques d'athérome). En revanche, les lipoprotéines de haute densité (HDL pour « high density lipoprotein ») ont la faculté de « débarrasser » les artères du cholestérol, pour le véhiculer vers le foie où il est capturé par un récepteur avant d'être dégradé [3].

Outre ce rôle au niveau des artères, moins de LDL-cholestérol et plus de HDL serait également bon pour le cerveau [4], tandis que l'activité physique est associée à une augmentation du HDL-cholestérol et à une diminution modeste du cholestérol total et du LDL-cholestérol [5].

On comprendra aisément que toutes les stratégies thérapeutiques auront pour but de diminuer le taux de LDL-cholestérol et donc d'abaisser le rapport LDL/HDL.

Les différentes classes thérapeutiques

Les fibrates

La première grande classe d'hypocholestérolémiants est celle des fibrates. Ce sont des agonistes des récepteurs nucléaires PPAR- α . Quatre composés ont ainsi été commercialisés : le gemfibrozil (*figure 1*) ou Lipur[®] en 1982, le bézafibrate ou Béfizal[®] en 1982, le fénofibrate ou Lipanthyl[®] en 1987 et le ciprofibrate ou Lipanor[®] en 1983. Responsables d'atteintes musculaires comme des myalgies et parfois de rhabdomyolyses sérieuses, ils ont été remplacés par les statines pour les traitements en première intention. Toutefois, dans un communiqué fin 2010 [6], l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM), considérant que le rapport bénéfice/risque est favorable à leur utilisation, les recommandait lorsque les statines s'avèrent inefficaces ou mal tolérées.

Les statines, des médicaments controversés

Les statines ont été commercialisées sous les noms de rosuvastatine (*figure 1*) ou Crestor[®] (2003), atorvastatine (*figure 1*) ou Tahor[®] (1997), fluvastatine ou Lescol[®] (1994), pravastatine ou Elisor[®] (1991) et simvastatine ou Zocor[®] (1988). Quant à la lovastatine, elle n'est plus guère prescrite et la cérivastatine (1998) a été retirée du marché en 2001 à cause de ses effets secondaires graves (nombre élevé de cas de rhabdomyolyse avec insuffisance rénale aiguë et décès).

Toutes ces molécules agissent en diminuant ou en stoppant la synthèse du cholestérol en inhibant la HMG-CoA réductase qui est une oxydoréductase intervenant dans la voie du mévalonate (*figure 2*), dont elle régule l'intensité. La

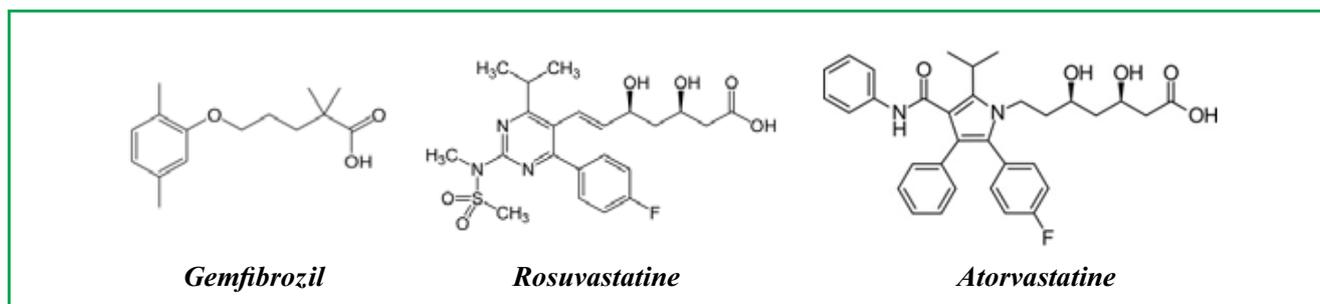


Figure 1 - Formules des gemfibrozil, rosuvastatine et atorvastatine.

voie du mévalonate est une voie métabolique importante chez les eucaryotes supérieurs et certaines bactéries car elle produit les précurseurs du cholestérol et d'autres terpénoïdes. Son gène est le HMGCR situé sur le chromosome 5 humain.

En dépit de la campagne médiatique menée par les professeurs Philippe Even et Bernard Debré [7] contre l'utilité des statines et leurs effets secondaires, celles-ci demeurent indispensables en prévention secondaire chez les sujets ayant fait un accident cardiovasculaire. Toutefois, comme le souligne le Pr Éric Bruckert [8], les statines sont trop souvent prescrites ou mal prescrites et leurs génériques insuffisamment prescrits, rejoignant sur ce dernier point l'avis de la Haute Autorité de Santé (HAS). Se pose également la question de l'utilité de leur prescription en prévention primaire chez les sujets sans antécédents.

Une nouvelle famille d'hypocholestérolémiants : les inhibiteurs de PCSK9

En 2003, un réseau international de chercheurs coordonné par Catherine Boileau de l'hôpital Necker mettait en évidence l'implication d'un nouveau gène dans le métabolisme du cholestérol [9]. Ce gène du nom de PCSK9, qui est situé sur le chromosome 1, assure la synthèse d'une enzyme, une subtilase exprimée majoritairement au niveau du foie, la « neural apoptosis regulated convertase 1 »

(NARC-1). Celle-ci joue un rôle dans la régulation du taux de cholestérol dans le sang, rôle qui a été découvert par la mise en évidence d'un excès de protéine PCSK9 chez des patients atteints d'hypercholestérolémie familiale (gain de fonction) et l'observation inverse d'une réduction de près de 90 % d'évènements cardiovasculaires chez des patients ayant un déficit en PCSK9 (perte de fonction). Bloquer PCSK9 est donc devenu une cible prioritaire dans ce domaine.

La seule stratégie thérapeutique actuellement développée est celle par anticorps monoclonaux très sélectifs du LDL-cholestérol, administrés par voie sous-cutanée tous les 15 jours ou tous les mois selon la posologie, avec une excellente tolérance. Deux anticorps médicaments sont en développement. Le premier, l'alirocumab (Sanofi/Regeneron), a montré son efficacité dans neuf essais cliniques dont l'essai ODYSSEY à long terme avec une excellente tolérance chez des patients hypercholestérolémiques, résistant aux statines [10]. Associé à une statine, l'alirocumab peut réduire jusqu'à 60 % le taux de LDL-cholestérol et de triglycérides. Cet anticorps a obtenu le feu vert de la FDA en juillet 2015 sous le nom de Praluent®. Le second anticorps monoclonal est l'évolocumab d'Amgen (essai « OSLER 1 et 2 ») [11] dont le profil global est le même ; il a obtenu le feu vert de la FDA et de son homologue européen, l'EMA (European Medicinal Agency), en août 2015 sous le nom de Repatha®. Les essais ont été menés sur au moins une année (12 à 18 mois) et sur de nombreux patients (2 341 et 4 465, respectivement) – des

patients non seulement atteints d'hypercholestérolémies familiales, mais aussi réfractaires ou peu répondeurs aux statines, et tous à très haut risque d'évènements cardiovasculaires. Globalement, le LDL-cholestérol a chuté de plus de 50 % dans les deux essais (61 % avec l'évolocumab, passant d'une médiane de 120 à 48 mg/L pour atteindre chez certains patients des valeurs extrêmement basses de l'ordre de 20 à 30 mg/L).

De manière très claire, cette baisse très marquée du LDL-cholestérol par ces deux inhibiteurs de PCSK9 s'est traduite par une baisse de plus de 60 % des évènements cardiovasculaires composant le critère primaire de ces études (décès de maladie coronaire, infarctus du myocarde non fatal, angor instable nécessitant une hospitalisation, accident vasculaire cérébral fatal ou non), ce qui conforte les résultats antérieurs menés sur de plus courtes durées. Dans les deux essais, le traitement a été bien toléré, voire même mieux

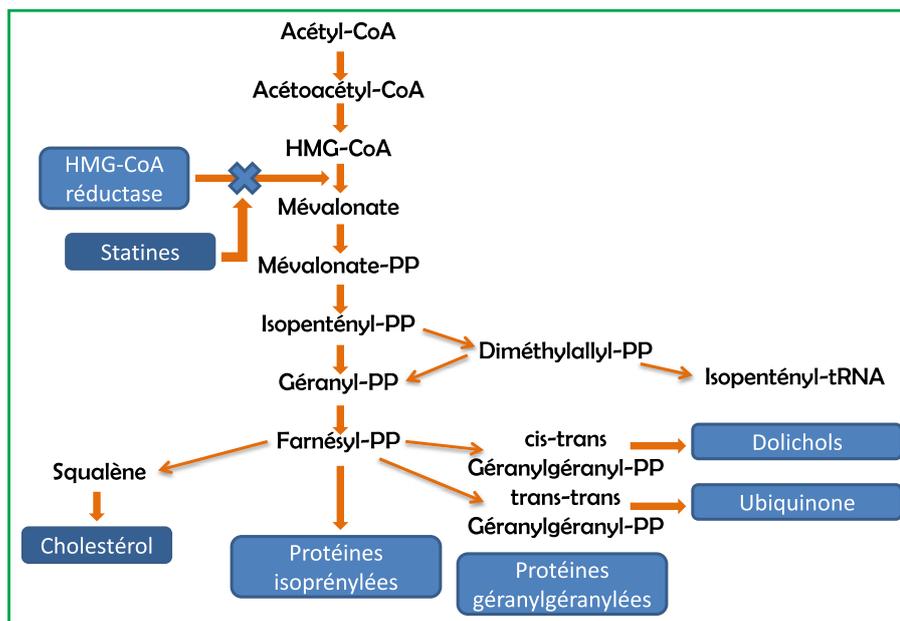


Figure 2 - Mécanisme d'action des statines.

que dans d'autres essais menés avec des hypocholestérolémiants agissant par des mécanismes différents.

Des normes qui évoluent et suscitent bien des interrogations

Alors que la norme généralement admise vers les années 1960 était celle d'un taux de cholestérol inférieur à 3 g/L, la norme actuelle est descendue à 2 g/L, permettant à l'industrie pharmaceutique d'engranger de substantiels bénéfices.

Une question de fond à laquelle il est difficile de répondre de façon formelle pour l'instant, faute d'un recul suffisant, est celle du taux minimum de cholestérol et de LDL-cholestérol à maintenir. Il s'agit notamment de la survenue possible d'accidents vasculaires cérébraux de nature hémorragique et surtout des conséquences de ces traitements sur le plan cognitif, car on sait que le LDL-cholestérol est nécessaire pour un maintien normal de ces fonctions. Soulignons que dans ces études, le taux de LDL-cholestérol peut, dans les cas extrêmes, être proche de celui du nouveau-né...

Selon les termes de l'éditorial du *New England Journal of Medicine* [12], ces résultats sont donc, pour l'instant, très encourageants sur le plan de la réduction de la morbi-mortalité cardiovasculaire, mais ne permettent toutefois pas encore d'affirmer que « *lower is always better* » s'agissant de l'abaissement du LDL-cholestérol sanguin et qu'il faut, pour l'instant encore, réserver ces traitements aux malades atteints d'hypercholestérolémies familiales ou à ceux résistant aux statines.

Bien sûr, l'industrie pharmaceutique prétend que descendre à 0,5 g/L serait mieux.

Les compléments alimentaires

Deux catégories principales de compléments alimentaires sont censées abaisser le taux de LDL-cholestérol : la levure de riz rouge et le magnésium.

La commercialisation en France de plusieurs compléments alimentaires contenant de la levure de riz rouge, et revendiquant une allégation santé, peut réaliser un apport quotidien atteignant jusqu'à 10 mg de monacoline K, qui présente les caractéristiques pharmacologiques des statines. L'Académie nationale de pharmacie s'est prononcée pour l'interdiction en France de tous les compléments alimentaires contenant de la levure de riz rouge, à moins que ceux-ci ne renferment que des traces de monacoline et de citrinine, mycotoxine également présente dans la levure de riz rouge [13]. Il est en effet inadmissible qu'un tel produit soit commercialisé sans réglementation alors que les statines sont inscrites en France sur la liste I des médicaments (usage exclusif sur prescription et sous surveillance médicale), eu égard à leurs effets secondaires.

D'ailleurs vingt-cinq signalements d'effets indésirables (douleurs musculaires violentes, atteintes hépatiques...) ont été reçus par l'Anses suite à la consommation de ce complément alimentaire [14]. Le risque identifié par l'Agence est que ces produits fassent double emploi avec les traitements à base de statines. Dans un avis publié en février 2014, elle les a donc déconseillés aux malades prenant des statines et aux personnes qui y sont intolérantes [15].

Difficile par ailleurs de trancher quant aux effets bénéfiques ou non des compléments alimentaires à base de magnésium. Celui-ci participe à plus de 300 réactions métaboliques de l'organisme et est paré de nombreuses vertus dont l'augmentation des taux de lipoprotéines de haute densité dites « bon cholestérol ». Malgré près de 900 publications scientifiques recensées à ce jour, il est impossible d'avoir une vue claire [16].

Références

- [1] Bodo B., La saga du cholestérol : de la substance à la structure, *L'Act. Chim.*, **2015**, 399, p. 52 ; Les produits du jour : Cholestérol, www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/cholesterol.html.
- [2] Keys A., Coronary heart disease in seven countries, *Circulation*, **1970**, 41, p. 186.
- [3] Fabre A.C. et al., P2Y13 receptor is critical for reverse cholesterol transport, *Hepatology*, **2010**, 52(4), p. 1477.
- [4] Mak A.C. et al., Effects of the absence of apolipoprotein E on lipoproteins, neurocognitive function, and retinal function, *JAMA Neurol.*, **2014**, 71(10), p. 1228.
- [5] *Traité médecine et chirurgie de l'obésité*, A. Basdevant (coord.), Médecine Sciences/Lavoisier, **2011**.
- [6] Médicaments contenant des fibrates : l'Agence européenne des médicaments recommande leur utilisation en deuxième intention, Communiqué du 22 octobre **2010**.
- [7] Even P., Debré B., *Guide des 4 000 médicaments utiles, inutiles ou dangereux*, Le Cherche Midi, **2012**.
- [8] Bergmann J.-F. et al., *La vérité sur vos médicaments*, Odile Jacob, **2015**.
- [9] Abifadel M. et al., Mutations in PCSK9 cause autosomal dominant hypercholesterolemia, *Nat. Genet.*, **2003**, 34(2), p. 154.
- [10] Moriarty P.M. et al., Efficacy and safety of alirocumab, a monoclonal antibody to PCSK9, in statin-intolerant patients: design and rationale of ODYSSEY ALTERNATIVE, a randomized phase 3 trial, *J. Clin. Lipidol.*, **2014**, 8(6), p. 554.
- [11] Koren M.J. et al., Efficacy and safety of longer-term administration of evolocumab (AMG 145) in patients with hypercholesterolemia: 52-week results from the Open-Label Study of Long-Term Evaluation Against LDL-C (OSLER) randomized trial, *Circulation*, **2014**, 129(2), p. 234.
- [12] Stone N.J., Lloyd-Jones D.M., Lowering LDL-cholesterol is good, but how and in whom?, *N. Engl. J. Med.*, **2015**, 372, p. 1564.
- [13] Avis de l'Académie nationale de pharmacie sur les risques liés à la présence de « levure de riz rouge » dans les compléments alimentaires, **2014** (www.acadpharm.org/dos_public/Avis_PrEsence_levure_riz_rouge_dans_compléments_alimentaires_Bureau_%28VF%29.pdf).
- [14] Compléments alimentaires à base de levure de riz rouge : mises en garde de l'ANSM - Point d'information, **2013** (<http://ansm.sante.fr/S-informer/Points-d-information-Points-d-information/Compléments-alimentaires-a-base-de-levure-de-riz-rouge-mises-en-garde-de-l-ANSM-Point-d-information>).
- [15] Avis de l'ANSM relatif aux risques liés à la présence de « levure de riz rouge » dans les compléments alimentaires, **2014** (<https://www.anses.fr/fr/system/files/NUT2012sa0228.pdf>).
- [16] Numéro spécial « Compléments alimentaires : démêler le vrai du faux », *Science & Santé* (Inserm), **2015**, 23 (www.inserm.fr/actualites/rubriques/actualites-societe/compléments-alimentaires-demeler-le-vrai-du-faux).



Chimie et transition énergétique : quel rôle pour les chimistes ?



La transition énergétique se place dans le cadre du processus de Kyoto relayé par les engagements de l'Union européenne pour 2020 (- 20 % d'émissions de dioxyde de carbone, + 20 % d'efficacité énergétique, 20 % d'énergie renouvelable) et leurs déclinaisons françaises. L'année 2015 est marquée par la 21^e Conférence des Parties (COP21) à la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) et la 11^e session de la réunion des Parties au Protocole de Kyoto (CMP11). Ces événements sont organisés par la France en décembre à Paris. Avec la loi de programmation de la transition énergétique pour la croissance verte promulguée le 17 août dernier, la France s'est dotée d'une stratégie pour les décennies à venir.

Lors de son congrès général SCF'15 « Chimie et transition énergétique » qui a eu lieu à Lille du 4 au 9 juillet dernier, la Société Chimique de France (SCF) a choisi de présenter son analyse de l'apport de la chimie à la transition énergétique dans le but de faire le point sur les recherches des chimistes de notre pays contribuant à l'innovation des systèmes énergétiques suivant sept thèmes qui sont, par nature, transdisciplinaires : conversion et stockage de l'énergie, chimie bio-inspirée pour l'énergie, lumière et énergie, matériaux pour les énergies renouvelables, efficacité énergétique, énergie nucléaire aujourd'hui et demain, biomasse et fossile.

Elle a relevé l'importance de certaines approches transdisciplinaires dans les défis énergétiques à venir : les nanosciences, la simulation/modélisation multi-échelle, l'analyse et le génie des procédés. Il a été choisi de les intégrer dans les thèmes en rapport avec des filières énergétiques existantes ou en devenir. Tous les types de recherche – académique, technologique, industrielle –, tous les types de vecteurs énergétiques et toutes les filières énergétiques ont été abordés et présentés. Ainsi, après la conférence introductive de Didier Paillard sur l'évolution du Climat, Emily Carter a montré à quel point la simulation intervenait dans tous les défis que les sciences de l'énergie doivent relever. D'autre

part, Christophe Copéret a présenté une méthodologie avancée pour la conception rationnelle des sites actifs en catalyse hétérogène, outil important transverse à plusieurs thèmes de SFC'15.

Un numéro spécial de *L'Actualité Chimique*, faisant suite à ce congrès, sera consacré, courant 2016, à la transition énergétique. Nous vous proposons ici un court résumé des sept thématiques présentées lors de ces journées scientifiques*.

La conversion et le stockage de l'énergie sous ses différentes formes renouvelables est certainement le défi majeur à relever à court terme. En ouverture de cette session, Jean-Marie Tarascon a résumé les apports de la chimie dans le domaine de la conception d'électrodes pour le stockage. Ces apports ont ensuite été déclinés autour des grands domaines d'application que sont les supercondensateurs, les matériaux pour les batteries, les piles à combustible, l'électrolyse à haute température. Nous y avons ainsi vu l'émergence d'une nouvelle chimie avec la filière « ion sodium » et de matériaux « exotiques » pour le stockage de l'énergie.

Ces apports du chimiste ne seront efficaces que si les mécanismes mis en jeu lors du fonctionnement sont bien identifiés et compris. Le symposium a ainsi illustré l'importance des études *in situ* ou *in operando* pour mieux comprendre « la chimie » des différents processus. Il a également montré l'apport de la modélisation dans les différentes étapes que sont la conception du matériau et la compréhension de son fonctionnement. Toutes les interventions ont illustré le dynamisme et la richesse de notre communauté dans le domaine du stockage et de la conversion de l'énergie par le croisement de la chimie des matériaux avec le développement de techniques de caractérisation originales et de modélisation.

La conversion photovoltaïque est l'autre grand domaine arrivé à maturité. Le symposium « De la lumière à l'énergie » a fait la part belle à ses plus récents développements, autour des concepts émergents qui permettent d'accéder à de très hauts rendements dépassant les limites des simples jonctions. Les exposés, qui ont porté sur les cellules en couches minces à base de sulfures ou séléniures inorganiques, les cellules photovoltaïques moléculaires à colorants, ou les cellules organiques et à base de nouveaux matériaux hybrides tels que les pérovskites (systèmes suscitant aujourd'hui un engouement exceptionnel), ont mis en valeur ce domaine en pleine effervescence.

Ce symposium a aussi permis d'illustrer le couplage croissant entre les domaines du photovoltaïque et de la photocatalyse afin de conduire, *via* l'énergie chimique, au stockage direct de l'électricité. La richesse de la recherche en ce domaine a été illustrée par des travaux allant de la compréhension fondamentale des interactions photon-matière à l'exploration de dispositifs et de procédés à l'échelle préindustrielle, comme l'a souligné Michael Graetzel lors de ses interventions.

La photocatalyse est également au cœur de la chimie bio-inspirée pour l'énergie, voie de recherche encore fondamentale,

mais extrêmement prolifique et prometteuse. Lors de sa conférence plénière, Marc Fontecave a décrit les approches de la chimie bio-inspirée et ses applications dans le domaine de l'énergie. Il a notamment développé son argumentaire en ciblant les technologies pour la production de dihydrogène ou pour la valorisation du dioxyde de carbone.

Cette thématique a été déclinée au cours de trois sessions scientifiques. La première était centrée sur l'étude du fonctionnement de certaines enzymes et sur la modélisation de leurs sites actifs pour élaborer de nouveaux catalyseurs de réduction électrocatalytique du dioxygène, du dioxyde de carbone ou la production de dihydrogène. Au cours de la seconde session, la discussion a porté sur la conception de biopiles enzymatiques et microbiennes. Ces systèmes intègrent des enzymes, notamment des hydrogénases, des complexes bio-inspirés ou des micro-organismes, et permettent la production d'électricité à partir de combustibles, comme le dihydrogène mais aussi le glucose, ou d'effluents organiques. L'exploitation d'organismes photosynthétiques tels que les micro-algues ainsi que la mise au point de systèmes de photosynthèse artificielle pour la production de « carburants solaires » ont été au cœur de la troisième session.

Comme l'ont affiché les deux premiers thèmes et comme le montreront les deux suivants, la chimie des matériaux est devenue un point de passage obligé pour la recherche de nouveaux matériaux répondant aux défis posés par les besoins énergétiques du futur. Ainsi, il n'y a pas de véhicules électriques sans électrodes et électrolytes, pas de pales d'éoliennes sans composites, pas de moteurs électriques sans terres rares, pas de panneaux photovoltaïques sans semi-conducteurs, etc. Dans le cadre d'un développement durable, les quatre conférences thématiques et les vingt-six communications orales ont permis de préciser comment la chimie élargissait la gamme des matériaux disponibles en tenant compte des problèmes liés à la disponibilité des matières premières, à la toxicité des éléments utilisés et aux possibilités de recyclage après usage. Les principaux thèmes développés ont concerné la recherche de matériaux innovants, en particulier dans le domaine du stockage thermique, des thermoélectriques et des semi-conducteurs. Une attention particulière a porté sur l'élaboration de matériaux présentant une composition ou une structure originale comme les matériaux nanoporeux et hybrides et les systèmes nanostructurés.

Ce thème a été complété par une quinzaine d'affiches qui présentaient une grande variété d'études portant sur des systèmes originaux, allant des matériaux moléculaires aux polymères, en passant par les céramiques, les carbones allotropiques et les systèmes métalliques. Elles ont souligné, si besoin était, la place importante de la chimie des matériaux, vecteur incontournable permettant de répondre aux besoins créés par le développement des énergies renouvelables.

L'approche transversale du congrès SCF'15 a permis de rassembler la communauté des chimistes concernés par l'énergie nucléaire. En effet, les manifestations dédiées à l'énergie nucléaire (cycle du combustible, stockage, réacteurs, radiochimie, radiolyse, sûreté...) sont le plus souvent trop spécialisées. Ces trois jours ont réuni dans un même amphithéâtre les acteurs de ces thématiques très diversifiées qui concernent à la fois la chimie des matériaux, la modélisation et la dynamique moléculaires, la chimie des solutions, la chimie des actinides, la corrosion et la chimie de l'environnement.

Les conférences d'introduction ont illustré l'approche du chimiste pour l'exploitation des centrales nucléaires, pour les matériaux pour le nucléaire et le recyclage des matières, pour la production des premiers milligrammes de plutonium français, ainsi que pour la modélisation du transport de radionucléides dans l'argile. Les conférences invitées, d'une très grande qualité,

ont permis de mesurer l'engagement des chimistes aux frontières du développement et de la maîtrise des divers moyens de production d'énergie.

Pour achever ce parcours sur le « mix énergétique », le congrès SCF'15 a également abordé la question de l'avenir des chimies du carbone par l'examen de la complémentarité de la biomasse et des ressources fossiles.

La conférence plénière de Christophe Rupp-Dahlem sur la chimie du végétal a apporté un éclairage sur une stratégie industrielle déjà mise en œuvre. Elle s'est avérée une excellente introduction aux nouvelles perspectives en chimie verte, session qui a permis de faire le point sur les avancées récentes dans les procédés de production de biocarburants de deuxième génération, d'une part, et de molécules plateformes pour la pétrochimie basées sur le bioéthanol, d'autre part.

La transformation des ressources en carburants propres a été abordée dans la seconde session avec le rappel des enjeux pour l'industrie chimique de la récupération assistée du pétrole. La comparaison des impacts du co-traitement de produits biosourcés et fossiles pour leur production en raffinerie selon les deux voies complémentaires du craquage catalytique et des hydrotraitements a ensuite été détaillée dans deux exposés, suivis de plusieurs présentations montrant le rôle central des catalyseurs hétérogènes dans ces procédés de gros tonnages.

L'exploitation des ressources renouvelables et la valorisation des produits issus de traitements primaires ont été introduits dans la troisième session par la présentation des résultats du projet européen Eurobioref qui a permis d'évaluer, sur champs et sous divers climats européens, le potentiel des principales plantes oléagineuses et lignocellulosiques comme ressources pour la chimie et l'énergie. Les présentations suivantes ont permis d'illustrer la versatilité et la puissance de la chimie analytique et des voies de synthèse et séparation pour valoriser les mélanges parfois très complexes issus de la transformation physique de biomasses.

Enfin, la valorisation catalytique de molécules plateformes a, par contraste, montré le parti qu'il est possible de tirer par catalyse hétérogène (oxydation ou déshydratation sur des solides originaux) ou homogène (métathèse croisée de biooléfines ou hydroalcoxylation) de molécules relativement simples mieux définies et souvent issues des bioprocédés de fermentation (alcools, acide lactique...). Cette session a également soulevé le problème de la disponibilité du dihydrogène comme vecteur énergétique, véritable enjeu souligné par la conférence invitée dédiée à la dissociation photocatalytique de l'eau par l'énergie solaire.

Ce parcours du rôle des chimistes dans la transition énergétique ne saurait être complet sans rappeler la préoccupation récurrente de l'efficacité énergétique. Les intervenants de cette session se sont attachés à donner les clés essentielles pour comprendre des domaines aussi variés que la modélisation de réactions catalytiques, la synthèse de polymères issus du dioxyde de carbone, l'élaboration de nouveaux matériaux siliciés pour l'isolation de bâtiments, l'intensification des procédés, la catalyse en cascade et le contrôle de « monosites » pour des réactions de plus en plus sélectives : une manière de traduire pour ce premier congrès de la SCF depuis une quinzaine d'années le slogan – légalisé voici dix ans par un arrêté ministériel – « L'énergie est notre avenir, économisons-la ! »

* www.societechimiquedefrance.fr/congres/scf-15

Clément Sanchez, président du Comité scientifique, et **Stanislas Pommeret**, président du congrès et président de l'inter-division Énergie de la SCF, pour le Comité scientifique de SCF'15.

Quand la République avait besoin de savants

Rose Agnès Jacquesy



L'École « impériale » polytechnique du 5 rue Descartes à Paris, 1859-1861.
© Collections École polytechnique.

L'effervescence intellectuelle qui a suivi la Révolution française ne pouvait laisser de côté la réflexion sur la formation des futures élites, notamment celle des « savants » comme on disait alors. La Convention devait faire face en 1793 aux ennemis : le pays était envahi sur toutes ses frontières (Meuse, Roussillon, Provence), Lyon était en flammes et la guerre civile sévissait en Vendée. Six savants, ayant la confiance du Comité de Salut public, s'attelèrent à la tâche : Gaspard Monge, Claude Louis Berthollet, Jean-Antoine Chaptal, Antoine-François Fourcroy, Louis-Bernard Guyton-Morveau et Jacques-Élie Lamblardie. Grâce à leur engagement, avaient été fournis des armes, de la poudre, des ateliers de fonte et de forge, d'alsage des canons... Pour satisfaire le Comité, et les besoins immédiats, des officiers instruits et des ingénieurs capables furent formés. Mais comme l'avait dit Monge, il s'agissait de préparer l'avenir et élever « le plus magnifique monument à l'Instruction publique. »

Dans un rapport à la Convention, Fourcroy, un des chimistes du groupe (avec Chaptal et Berthollet), rappela même qu'il fallait « ranimer (...) l'étude des sciences exactes. » Une loi du 21 ventôse an II (11 mars 1794) créa la nouvelle école, alors intitulée *École Centrale des Travaux publics*, dépendant du Ministère de l'Intérieur (et non de la Guerre), qui quelques mois plus tard prit son nom définitif d'*École polytechnique*. En effet, Monge et ses collègues manœuvrèrent de façon à persuader les conventionnels de conserver (en les transformant) les anciennes écoles d'application technique pour permettre l'épanouissement d'une formation scientifique de très haut niveau.

La première promotion (avril 1794) fut de 400 élèves, repérés par des *missi dominici* dans toutes les écoles de France avec l'aide des instituteurs locaux. Ces enfants, âgés de 12 ans et demi à 20 ans, étaient recrutés sans aucune condition de nais-

sance, de titre ou de fortune. Ce qui était prodigieux : une grande école dont seul le mérite ouvrait la porte, aussi bien à l'enfant d'ouvrier ou de paysan, réquisitionné de fait pour les besoins présents et futurs de la patrie. Les provinciaux étaient accueillis dans des familles de patriotes, surnommés les *Pères sensibles*. Autre nouveauté révolutionnaire, pratiquement inconnue des institutions académiques de l'époque : il fut attribué à l'École non seulement des locaux d'enseignement (avec grand amphithéâtre à construire), mais aussi des salles où manipuler, le premier dans l'actuel Hôtel de Lassay (résidence actuelle du président de l'Assemblée nationale) et les dépendances du Palais Bourbon (site de l'actuel ministère des Affaires étrangères).

L'avènement du Consulat puis de l'Empire amena un changement radical et le 3 décembre 1804, le sergent-major Arago, premier de sa promotion, reçut le drapeau sur lequel était brodée la fameuse devise : « Pour la patrie, les sciences et la gloire ». De « mauvaises habitudes » avaient été prises : les élèves, qui étaient gardes nationaux et majoritairement républicains, se mêlèrent de toutes les batailles parisiennes, en particulier sous le Directoire, et désapprouvèrent vigoureusement les coups d'État et les fastes consulaires. Et c'est ainsi que Napoléon plaça l'École sous tutelle militaire... et caserna les élèves dans le Quartier latin, lieu où souffle l'esprit, y compris celui de François Villon, *escholier* et poète. L'internat et le régime militaire ne calmèrent pas les frondeurs. Et les savants qui avaient fondé l'École assistaient tristement à l'effondrement de leur œuvre : « L'empire a transformé une pépinière de savants en un séminaire de guerriers » (général Foy).

C'est pourquoi, et en hommage au rôle des chimistes déjà cités, nous nous limiterons à la chimie et à son enseignement entre 1795 et 1805, la période faste, et au comment et pourquoi de son évolution.

On ne peut nier que la naissance de l'École polytechnique ait influencé l'établissement d'un enseignement supérieur, y compris dans les autres pays. Pour la première fois, on assiste à une



© Collections École polytechnique.



Les uniformes des polytechniciens entre 1795 et 1854. © Collections École polytechnique.

organisation méthodique de l'enseignement des sciences en vue de la préparation à des études techniques supérieures : une base commune des principes des sciences mathématiques, physiques et chimiques, dont bénéficiaient les meilleurs esprits et destinée aux « techniciens » des spécialités les plus diverses, dans une formation complémentaire, les Écoles dites d'application (Mines, Ponts et Chaussées, Poudres et Salpêtres, etc.), futurs grands serviteurs de l'État.

Enseignement et laboratoires de chimie à l'École polytechnique

La chimie avait à la création de l'École une place importante dans le cursus des élèves. À la fin du XVIII^e siècle, elle était reconnue comme une science éminemment française, ce qui n'était plus le cas à la fin du XIX^e siècle où l'Allemagne dominait, grâce notamment à une industrie puissante et innovante. Les choses changent en France avec diverses réformes et la création de l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de Paris en 1882, première grande école spécialisée dans les sciences « physiques », rend les écoles généralistes (Polytechnique et Centrale) encore davantage tournées vers les mathématiques, reléguant comme accessoire la formation et surtout la recherche en chimie, malgré la nomination d'Édouard Grimaux, qui n'était pas polytechnicien, comme professeur en 1881 (révoqué en 1898 car dreyfusard, il fut président de la Société chimique de France en 1881, 1890 et 1900).

La militarisation de l'École a notamment eu des conséquences sur l'enseignement de la chimie, pas uniquement par interférence directe sur les programmes, mais plus profondément sur les missions de l'École et ses pratiques. Son installation dans ses nouveaux locaux, rue Descartes (de fait l'ancien collège de Navarre), a entraîné une détérioration évidente des conditions matérielles d'études et de travail dans les laboratoires. Un budget de plus en plus étreint, inadapté à la chimie encore plus que pour les autres sciences à fondement moins expérimental, n'a pas été étranger à la prédominance de plus en plus marquée (et souvent mal acceptée) de la théorie, et donc des mathématiques, dans le couple original et unique en France et en Europe à l'époque qu'elle formait avec la pratique. Il y avait effectivement des laboratoires de chimie destinés aux travaux pratiques des élèves dès 1794, ce qui était révolutionnaire et a beaucoup intéressé les historiens anglo-saxons qui n'ont pas manqué de souligner que les obstacles évoqués (comme l'inadéquation des locaux et les restrictions budgétaires) nuisaient fortement à l'introduction des progrès constants que connaissait la chimie, y compris dans les

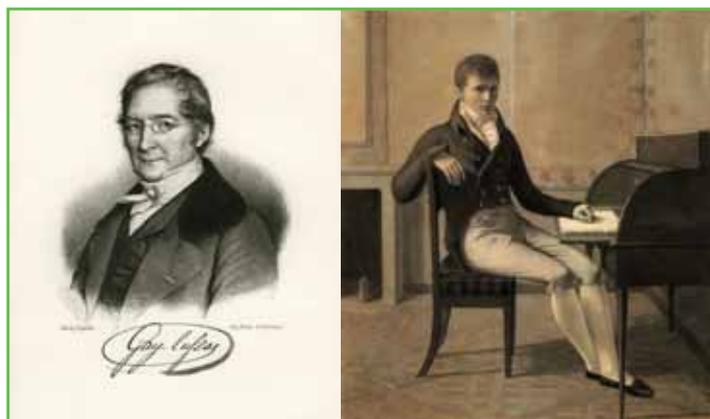
programmes de l'École. Alors qu'avant le déménagement, les élèves disposaient de laboratoires bien équipés, d'ateliers et de collections dans les dépendances du Palais Bourbon le long de « la cour des Tyrannicides », plus simplement appelée « la cour des laboratoires ».

Quelques portraits

Louis Joseph Gay-Lussac (promotion 1797) est recruté en 1799 par Berthollet (un des fondateurs de l'École) pour l'aider dans ses travaux de laboratoire. Chimiste à l'École, il fut élu en 1806, à l'âge de 28 ans, dans... la section de physique. C'était justice car il était aussi bien l'un que l'autre. Il publia d'ailleurs avec Louis Jacques Thénard quinze mémoires réunis sous le titre *Recherches Physico-chimiques* dans lesquels ils parlent de la préparation chimique du sodium et du potassium, du bore, de l'analyse élémentaire des corps organiques, mais aussi d'expériences sur l'électricité. Il fit également de nombreuses ascensions en ballon (c'était la mode), dont il rapporta de nombreuses observations qui en font, peut-être, l'un des pionniers de la météorologie moderne. Ce qui caractérise Gay-Lussac (comme nombre d'autres savants de l'époque) et ce à quoi sa formation à l'École le prédisposait, c'est l'intérêt qu'il a toujours porté à la chimie industrielle – préparation de l'acide sulfurique, méthodes d'analyse et essais standardisés –, tout ce qui fait de lui, non seulement un savant, mais un grand ingénieur. Rien d'étonnant à ce que la Fédération des vingt écoles de chimie porte son nom.

Après Gay-Lussac, plusieurs polytechniciens de grande renommée enseignèrent la chimie à l'École. **Henri Victor Regnault** (membre de l'Institut, promotion 1830) était un savant universel, à la fois géomètre, physicien, chimiste, géologue et mécanicien, comme le rêvaient les pères fondateurs. Après de multiples travaux consacrés à la chimie (éthers chlorhydriques, combustibles minéraux, alcalis organiques...) effectués à l'École des Mines, il passa à la physique des gaz (sur ordre de l'administration des Travaux publics, qui voulait légiférer sur les spécifications des machines à vapeur), travail qu'il développa au Collège de France, avant de revenir à la chimie vers 1852 à la tête de la Manufacture de Sèvres, tout en participant aux expériences sur l'emploi du gaz d'éclairage à Paris et à un important travail sur la respiration des animaux.

Une mention spéciale à un savant peu connu : **Jacques-Joseph Ebelmen** (promotion 1831). Après des classes de lettres, il entre à l'École à l'âge de 17 ans, puis à l'École des Mines, se passionne pour les minerais de Franche-Comté et se lance dans la chimie métallurgique. Il passera comme Regnault par la Manufacture de Sèvres en s'impliquant dans de nombreuses améliorations techniques comme dans la fabrication de la porcelaine tendre ou celle des émaux. Il mourra très jeune (38 ans)



Portraits de Joseph-Louis Gay-Lussac (X 1797, 1778-1850) et du baron Siméon-Denis Poisson (X 1798, 1781-1840). © Collections École polytechnique.



Les laboratoires de chimie de Polytechnique d'hier à aujourd'hui. © Collections École polytechnique et © École polytechnique/J. Barande.

d'une fièvre cérébrale. Son apport à la science métallurgique et au fonctionnement des hauts fourneaux, mêlant études théoriques et expérimentale, a été considérable et d'un grand intérêt économique. Minéraliste dans l'âme, sa contribution à la géologie et à la physique est indéniable.

On peut aussi citer, tous deux de la promotion 1835, **Auguste Cahours** pour la chimie organique et les produits naturels, ou le Genevois **Jean-Charles de Marignac** (métaux rares, ozone, et arbitre sur les équivalents chimiques et les poids atomiques comme bases d'un système de notation, 1877). Il avait compris que le développement et l'universalisation des concepts de la chimie nécessitaient un travail de fond pour créer un langage partagé par tous, permettant les échanges entre chimistes de tous les pays. À noter que c'est de cette période que date la création des sociétés savantes européennes, comme la Société chimique de France en 1857, la seconde après la Chemical Society en 1841.

Mais on ne peut quitter cette galerie de portraits de polytechniciens y ayant enseigné sans mentionner **Siméon-Denis Poisson**. Mécanicien, physicien, et surtout mathématicien, il est l'exemple même de ce que la République tentait de faire avec ses enfants en 1793 en créant la future École polytechnique. À 16 ans, c'était un petit paysan de Pithiviers que sa mère, veuve sans ressources, avait envoyé chez un oncle à Fontainebleau. Entré par hasard dans un cours sur les mathématiques pures, il impressionna l'enseignant qui le garda auprès de lui, assura sa formation accélérée, et en 1798, à 18 ans, il fut admis 1^{er} de liste à l'École. L'allocation réglementaire des polytechniciens notoirement trop faible et sa mère trop pauvre pour l'aider, des camarades se cotisèrent et il termina brillamment son cursus. Mais Poisson souffrait d'un autre handicap : il était totalement incapable de réaliser des dessins et des travaux graphiques, dans une école dont le père tutélaire était Monge, de la géométrie descriptive, des remparts et autres fortifications. Rédhibitoire ? Cela le serait actuellement, et encore il y a de nombreuses décennies. À l'époque héroïque de l'Institution, trois ans après la première promotion, l'intérêt de la science prévalait et Poisson fut exempté de dessin. La suite est un conte de fées, donc peu intéressant, quoiqu'il fut fait baron par Louis XVIII et se vit attribuer en 1832 un siège à la Chambre des pairs, sans l'avoir sollicité dit la légende.

Conclusion

La Révolution française, au moins à ses débuts, a été à l'origine d'un véritable bouleversement des hiérarchies sociales et a su mettre ses actes en accord avec ses déclarations. On a du mal, actuellement, à percevoir ce que représentait cette inversion des valeurs dans la formation des élites et la place accordée alors aux scientifiques. On comprend qu'elle ait inspiré les révolutionnaires de tous les pays, dans leur rêve d'un autre monde, plus respectueux des personnes (sauf des femmes, bien entendu), droits et devoirs vis-à-vis de la Nation, patrie et sciences mêlées, même si l'ambiguïté de la notion de gloire dans la trinité polytechnicienne saute aux yeux.

Dans une science aux multiples facettes comme l'était déjà la chimie à l'époque, l'importance d'une formation généraliste de très haut niveau (pour pouvoir dialoguer avec les autres sciences), le besoin d'un langage unifié (pour dialoguer avec les savants des autres pays), le respect de la personnalité de chacun (pour qu'il puisse exprimer sa singularité et ses talents spécifiques), cette liberté d'inventer ont été des facteurs considérables de progrès et d'innovations. Certes, il y avait beaucoup, presque tout même, à découvrir. À la remarque « la chimie est au carrefour de toutes les sciences », on ne répondait pas encore « carrefour, c'est le lieu des courants d'air »...

Au cours des dernières décennies, un regain d'intérêt pour l'enseignement de la chimie ainsi que pour le développement de laboratoires de recherche hautement compétitifs s'est affirmé. Leur coût devenu relativement modeste par rapport à celui des grands instruments de la physique et des grands calculateurs a joué en sa faveur. Le dialogue avec une physique également renouvelée dans ses pratiques, ses concepts et ses objectifs, comme avec la biochimie, une nouvelle venue à l'École, l'a également été. Comme la prise de conscience des autorités, militaires ou non, de la responsabilité de l'École de former, comme c'était sa vocation initiale, de vrais ingénieurs, impliqués dans la vie économique du pays, auxquels il faut plus que jamais des esprits libres, inventifs, prêts à prendre des risques, et qui ne se laissent pas arrêter par des contingences éphémères quoique pénibles, les budgets, les postes, et l'étrange idée que régler et administrer favorise l'épanouissement des meilleurs...

Non pas qu'à l'époque évoquée tout ait été simple et idyllique. La République n'a pas besoin de savants ? Antoine Laurent de Lavoisier a été guillotiné, non pour avoir été un traître à sa patrie, ou pour avoir été un génie qui a fait rayonner la France dans le monde entier et qu'on n'avait pas besoin de « ça ». Il a subi le sort des fermiers généraux ; il en avait acheté une charge à la fois pour satisfaire ses goûts personnels, mais aussi pour financer ses travaux de recherche. Il s'était livré de lui-même à l'automne 1793, alors que beaucoup de ses confrères (dont Laplace et Berthollet) préféreraient se faire oublier en ces temps où régnait la Terreur...

Quelles que soient les difficultés conjoncturelles, la chimie française doit s'affirmer, faire entendre sa voix, une voix forte et cohérente. Et surprise, pour la première fois depuis quelque trente ans, les *Annales des Mines* consacrent un numéro spécial à la chimie*.

* Jacquesy R.A., Lattes A., À quoi sert l'industrie chimique ?, in *Annales des Mines – Réalités industrielles. L'industrie chimique : quel avenir en France ?*, 2015/2, p. 8-13.

Pour en savoir plus

- Smeaton W.A., The early history of laboratory instruction in chemistry at the Ecole polytechnique, Paris, and elsewhere, *Annals of Science*, 1954, 10(3), p. 224-233.
- Bradley M., The facilities of practical instruction in science during the early years of the Ecole polytechnique, *Annals of Science*, 1976, 33(5), p. 425-446.
- Langins J., The decline of chemistry at the Ecole polytechnique, 1794-1805, *Ambix*, 1981, 28(1), p. 1-14.

L'électrochimie pour les nanosciences

Contacts atomiques et jonctions moléculaires

Jalal Ghilane

Résumé Cet article décrit l'utilisation de l'électrochimie dans le domaine des nanosciences, et plus précisément l'étude des systèmes ultimes constitués de quelques atomes métalliques ou molécules connectés entre deux électrodes. Ce travail est basé sur l'utilisation du microscope électrochimique (SECM) qui permet de fabriquer et d'étudier des systèmes stables, à l'échelle moléculaire ou atomique, dont on puisse contrôler les propriétés. Des contacts atomiques de cuivre par méthode électrochimique ont ainsi été réalisés. Ces expériences ont été adaptées au montage SECM, d'abord dans une configuration à deux, puis à quatre électrodes, qui a également permis de fabriquer des contacts atomiques de cuivre stables, présentant l'avantage d'être électrochimiquement commutables. De la même manière, des jonctions moléculaires à base de polymères conducteurs ont été réalisées. Les résultats obtenus montrent la possibilité de fabriquer des jonctions de polymère conducteur dont la conductance est contrôlée par un nombre limité d'oligomères.

Mots-clés **Microscope électrochimique SECM, électrochimie, microélectrode, jonction moléculaire, polymère conducteur, contact atomique.**

Abstract **Electrochemistry for nanosciences: atomic contacts and molecular junctions**
This work concerns the use of scanning electrochemical microscopy (SECM) for electrochemistry on the nanometer scale, in order to fabricate and study stable systems with controllable properties on the molecular or atomic scale. Copper atomic contacts were thus fabricated by a self-terminated electrochemical method. Those experiments have been successfully adapted to the SECM configuration, which enable to make stable atomic contacts that can be switched electrochemically. Moreover, conducting polymer junctions *via* SECM were fabricated. According to conductance values in nanoSimens range, stable nanojunctions which can be switched electrochemically have been obtained. Such behavior has been attributed to the formation of metal/polymer/oligomer/metal junctions, where few oligomers strands control the transport properties.

Keywords **Scanning electrochemical microscopy (SECM), electrochemistry, microelectrode, molecular junction, conducting polymer, atomic contact.**

L'augmentation de l'activité dans les divers domaines scientifiques et technologiques à l'échelle nanométrique est motivée par la nécessité de plus en plus importante de miniaturiser les dispositifs. Le domaine de l'électronique classique a évolué jusqu'à maintenant en suivant la conjecture de Moore dans la miniaturisation des circuits conventionnels en silicium [1]. Cependant, ce développement est en train de toucher à ses limites physiques et industrielles [2]. En effet, de nouveaux problèmes apparaissent avec la diminution extrême des tailles de grille des transistors actuels (32 nm), tels que la fluctuation du dopage des semi-conducteurs utilisés, l'apparition de courant tunnel, la difficulté de contrôler l'épaisseur des électrodes (quelques angströms pour les dispositifs les plus petits), mais aussi l'apparition d'effets quantiques sur la conductance. Des recherches sont alors nécessaires, d'une part pour comprendre et maîtriser les propriétés de transport électronique des systèmes atteignant des tailles nanométriques, voire atomiques, et d'autre part pour développer des technologies alternatives.

Dans le domaine des nanosciences, deux études complémentaires basées sur la connexion entre deux réservoirs

d'électrons (électrodes) par un atome métallique ou une molécule ont suscité un très grand intérêt. Le premier a pour objectif la formation de nanofils métalliques dont la conductance est gouvernée par un nombre limité d'atomes, voir un seul atome. Dans ce cas, l'appellation contact atomique métallique ou nanofils métalliques présentant une quantification de la conductance est généralement utilisée. Lorsque ce sont des molécules qui sont introduites entre deux électrodes pour établir le contact, on parle de jonction moléculaire.

Le concept de base commun à la fabrication des jonctions moléculaires et des contacts atomiques est relativement simple : il s'agit de créer un interstice de taille nanométrique, entre deux électrodes, dans lequel une ou plusieurs molécules ou atomes métalliques peuvent être piégés. De ce point de vue simplifié, l'objectif est d'établir des jonctions stables de quelques molécules ou atomes, voire d'une molécule ou d'un atome unique, et d'autre part d'étudier les propriétés de transport de ces systèmes. Afin de réaliser ce type d'études sur des systèmes ultimes, diverses techniques ont été mises en œuvre [3-4], qui peuvent être classées en deux catégories : méthodes mécaniques et méthodes électrochimiques.

Les méthodes dites mécaniques sont basées principalement sur l'utilisation de techniques de microscopie à champ proche telles que le microscope à effet tunnel (STM) et le dispositif de jonction à cassure par mécanisme de flexion à trois points [5-6]. Le principe est de rapprocher deux électrodes métalliques au moyen de moteurs piézo-électriques jusqu'au contact, puis de les rétracter jusqu'à rupture du contact. La conductance est enregistrée en fonction de l'éloignement des électrodes. En absence de molécules, des contacts atomiques sont formés ; en revanche, en présence de molécules, des jonctions moléculaires sont fabriquées.

Les méthodes électrochimiques sont basées sur des processus d'oxydoréduction, opérant dans l'interstice entre deux électrodes, et plus précisément des processus de dépôt-dissolution des atomes métalliques ou de déposition de molécules [7].

Par la suite, l'élaboration et l'étude de propriétés de transport de nanofils métalliques, avec quantification de la conductance, ainsi que des jonctions moléculaires par voie électrochimique seront développées.

Les contacts atomiques métalliques

En 1957, Landauer introduit de manière théorique le concept de quantification de la conductance. L'apparition d'effets quantiques sur le transport électronique dans les fils métalliques est observée à deux conditions :

- La longueur du fil doit être inférieure au libre parcours moyen de l'électron, c'est-à-dire la distance moyenne que parcourt un électron entre deux collisions (une trentaine de nanomètres pour le cuivre à température ambiante). Le transport électronique devient alors balistique, autrement dit sans collision le long du fil.
- Lorsque le diamètre du fil est comparable à la longueur d'onde de l'électron au niveau de Fermi, le phénomène de quantification de la conductance apparaît.

La conductance d'un nanofil répondant à ces conditions de transport balistique et de quantification est décrite par la formule de Landauer [8] :

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1}^N T_i$$

où e est la charge de l'électron, h la constante de Planck, T_i la probabilité de transmission du flux d'électrons à travers les atomes formant le contact, et N le nombre de canaux de conduction des électrons que possèdent les atomes formant le contact.

En présence d'une tension électrique appliquée entre les électrodes, le flux d'électrons est fonction du nombre de canaux disponibles et de l'efficacité de chacun d'eux. Cette efficacité est caractérisée par la probabilité de transmission T_i de chaque canal. Dans le cas idéal, la probabilité de transmission est égale à 1, et l'expression de la conductance se simplifie alors en :

$$G = n N_{C/A} G_0$$

avec G_0 le quantum de conductance ($G_0 = 2 e^2/h = 77,5 \mu S$), n le nombre d'atomes formant le contact et $N_{C/A}$ le nombre de canaux de conduction par atome.

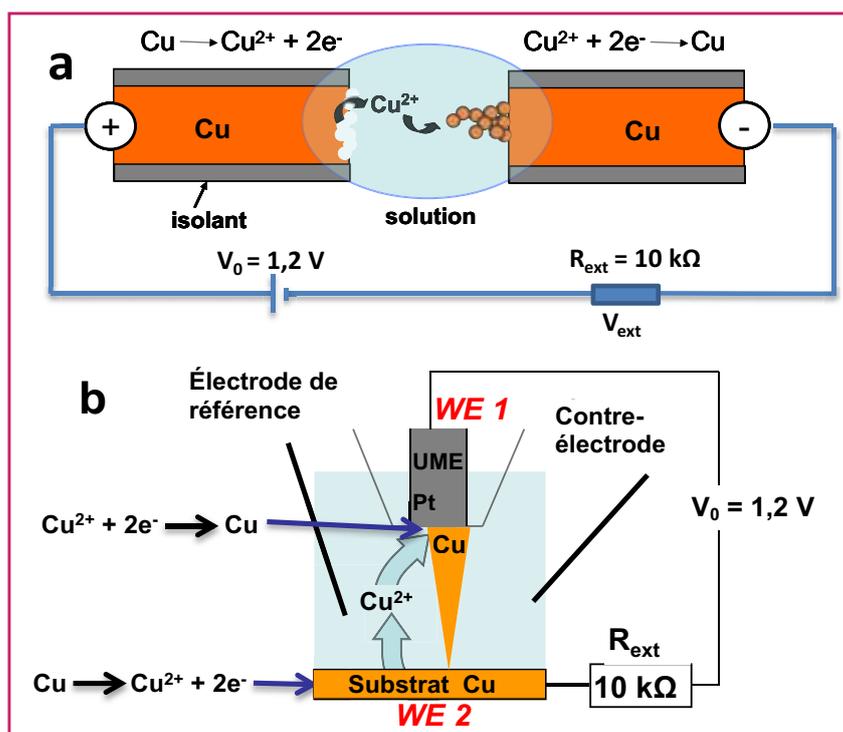


Figure 1 - Schéma du montage pour la fabrication de contacts atomiques de cuivre : à base de deux électrodes (a), à base de quatre électrodes en configuration SECM (b). UME : ultramicroélectrode ; WE : électrode de travail.

D'après [9], © 2012 Elsevier, avec autorisation.

Ainsi en connaissant le nombre de canaux de conduction pour un atome, il est possible de déterminer le nombre d'atomes formant le contact. Les atomes d'argent, d'or ou de cuivre possèdent un seul canal de conduction ($N_{C/A} = 1$). Dans le cas idéal où $T_i = 1$, lorsque les électrodes sont connectées l'une à l'autre par un seul atome, la valeur de la conductance est alors $G = 1 G_0$.

Dans un premier temps, des contacts atomiques de cuivre sont fabriqués suivant la méthode électrochimique auto-terminée avec un montage de base très simple (figure 1a), et un montage à base de microscope électrochimique à balayage (SECM) (figure 1b) [9]. L'avantage du montage SECM réside d'une part dans l'utilisation d'une configuration à quatre électrodes permettant de contrôler indépendamment le potentiel de chacune des électrodes, et d'autre part dans la création d'un contact atomique électrochimiquement commutable [10].

Le principe de fonctionnement pour les deux montages est le même. Deux électrodes anode et cathode sont séparées d'un gap micrométrique et un pico-ampèremètre est branché en série afin d'observer l'évolution du courant dans le circuit et de pouvoir suivre la formation du contact. L'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes (1,2 V) génère des réactions électrochimiques. Ainsi, les atomes métalliques sont oxydés à l'anode et passent dans la solution sous forme d'ions, qui sont alors réduits à la cathode. Une fois le contact entre les deux électrodes établi, le processus électrochimique s'arrête grâce à la résistance externe. En effet, l'introduction d'une résistance externe (R_{ext}) branchée en série permettra la diminution automatique du potentiel appliqué dans le gap entre les électrodes grâce à la création d'un pont diviseur de tension. Quand la résistance dans le gap devient largement inférieure à R_{ext} , la quasi-totalité de la tension délivrée par le générateur est appliquée aux bornes de la résistance externe et les réactions électrochimiques s'arrêtent [8]. La figure 2 montre la variation de la

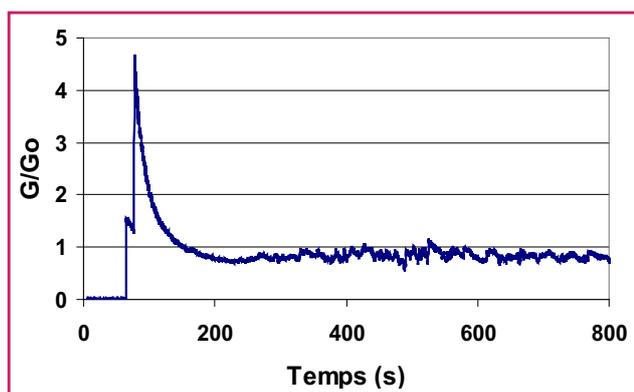


Figure 2 - Courbe de conductance pour un contact de cuivre dans l'eau pure, avec $R_{\text{ext}} = 10 \text{ k}\Omega$ et $V_0 = 1,2 \text{ V}$.

conductance normalisée par rapport au quantum de conductance G_0 en fonction du temps pour un contact de cuivre formé dans l'eau.

Pour $t < 70 \text{ s}$, la conductance est nulle car le contact n'a pas encore été formé. Après ce temps, correspondant au processus électrochimique de croissance, la connexion a lieu et se traduit par un saut de conductance. La conductance se stabilise à une valeur proche de $1 G_0$ et reste relativement stable pendant au moins 600 secondes. À ce stade, la conductance du fil est contrôlée par un seul atome de cuivre. Ce résultat a été vérifié en réalisant des caractéristiques $I(V)$ montrant un comportement ohmique avec une pente de $1 G_0$ [9-10].

Par la suite, nous avons étudié l'effet de l'ajout de molécules sur la conductance du contact atomique. Différents types de tensioactifs ont été ajoutés : anionique (SDS), cationique (HDTAB) et neutre (Triton). La *figure 3* résume les résultats obtenus.

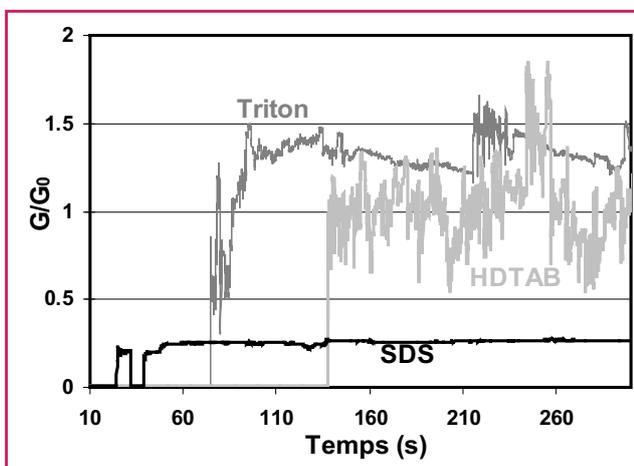


Figure 3 - Courbes de conductance des contacts atomiques de cuivre fabriqués dans des solutions de HDTAB $0,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (en gris clair), de Triton-X405 $0,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (en gris foncé), et de SDS $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (en noir).

D'après [10], © 2011 American Chemical Society, avec autorisation.

Brièvement, sur les trois types de tensioactifs utilisés (anionique, cationique et neutre), les tensioactifs cationiques et neutres n'ont pas donné de résultats vraiment spécifiques qui permettent de les discerner, quelle que soit leur concentration. En effet, la valeur de la conductance reste autour de $1 G_0$, indiquant l'absence ou la faible interaction de ces tensioactifs vis-à-vis du contact atomique. En revanche, dans le cas du tensioactif anionique (SDS), un comportement spécifique

apparaît pour des concentrations inférieures à sa concentration micellaire critique. Des valeurs de conductance étonnamment faibles sont enregistrées, de l'ordre de $0,2 G_0$, suggérant une très forte adsorption des molécules de SDS sur le contact atomique. En effet, dans le cas d'adsorption de molécules sur le contact atomique, le facteur de transmission est inférieur à 1, engendrant des valeurs de conductance inférieures à 1. Cette sélectivité de la reconnaissance des tensioactifs avec des contacts atomiques de cuivre est certainement due à l'interaction privilégiée des têtes anioniques des molécules de SDS avec les cations de cuivre. Ces observations ont été confirmées par l'établissement d'histogrammes basés sur les valeurs de conductances obtenues pour une certaine d'expériences et par la réalisation de courbes $I(V)$ [10].

Élaboration et étude de jonctions moléculaires par SECM

Durant les quinze dernières années, des recherches variées ont été menées dans le domaine de l'électronique moléculaire qui désigne, comme son nom l'indique, l'emploi de molécules ou d'assemblages moléculaires pour la fabrication de composants électroniques, actifs ou passifs [11]. Depuis les travaux pionniers d'Aviram et Ratner en 1974, proposant l'emploi d'une molécule organique unique entre deux électrodes pour la fabrication d'une diode, l'attention portée à l'électronique moléculaire a connu une croissance considérable [12].

En principe, concevoir des circuits entièrement faits de molécules et d'assemblages moléculaires permettrait de créer des systèmes des millions de fois plus denses que les circuits intégrés conventionnels en silicium. Cependant, la miniaturisation des dispositifs pose de nombreux défis, tant sur le plan de la compréhension fondamentale des phénomènes de transport électronique que sur le plan technique. En effet, décroître la taille des composants et des circuits n'est pas le seul défi à relever. La rapidité d'opération, la fiabilité, la stabilité du système, sa consommation d'énergie, et bien sûr les coûts de production, sont également des aspects essentiels à considérer pour le développement de cette technologie. Déterminer les variables clés qui influent sur les caractéristiques du transport électronique au travers de ces jonctions moléculaires, et parvenir à les contrôler et à les manipuler, permettrait l'élaboration de toutes sortes de composants nécessaires à l'électronique, tels les transistors, les diodes, etc. [13]. De nombreuses études récentes portent ainsi sur la fabrication de jonctions moléculaires, suivant diverses méthodes, et sur les propriétés de transport électronique au travers de ces jonctions [14-16].

Le concept de base pour fabriquer des jonctions moléculaires consiste à insérer une ou plusieurs molécules dans un interstice de taille moléculaire entre deux électrodes. Par la suite, le courant passant au travers de cette jonction est mesuré en fonction de la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes. Une troisième électrode jouant le rôle de grille, comme dans un transistor, peut éventuellement être employée pour faire varier les niveaux d'énergie de la molécule et ainsi moduler sa conductivité.

Nous avons ainsi utilisé le microscope électrochimique à balayage (SECM) comme configuration de base pour connecter deux électrodes avec des molécules organiques. Le SECM permet de positionner deux électrodes en vis-à-vis, séparées d'une distance de l'ordre du μm ou une centaine de nm [17-18]. À partir de cette configuration, le gap séparant les deux électrodes a été comblé par un polymère conducteur et

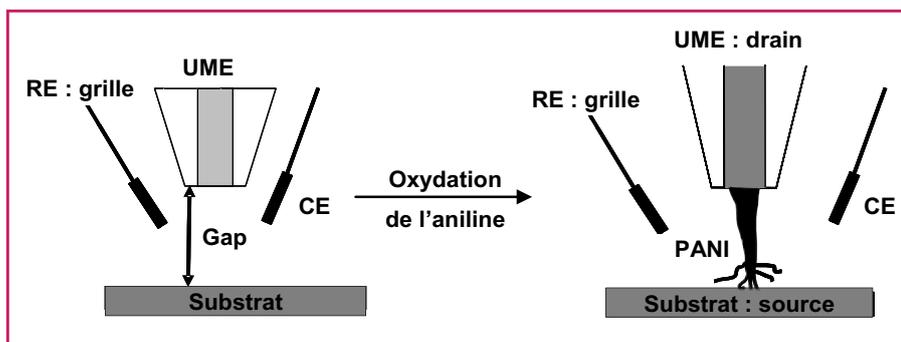


Figure 4 - Schéma montrant le principe de formation de jonction métal-polymère-métal à partir d'une configuration SECM.

PANI : polyaniline, UME : ultramicroélectrode.

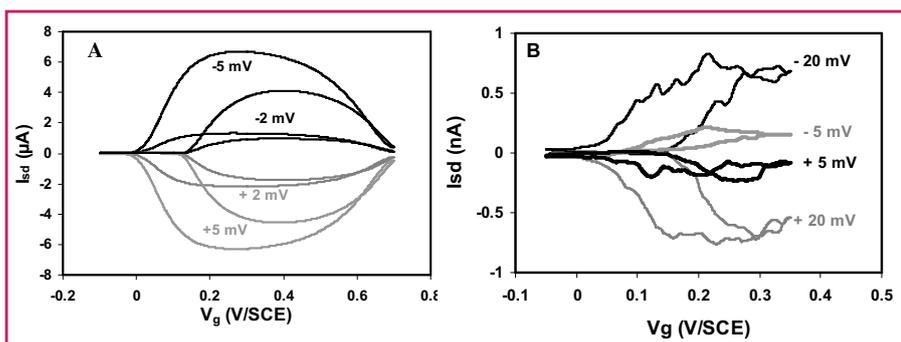


Figure 5 - Variation du courant de transport de charge de la jonction de polyaniline avec différents biais : A) macrojonction, B) nanojonction.

D'après [19], © 2011 American Chemical Society, avec autorisation.

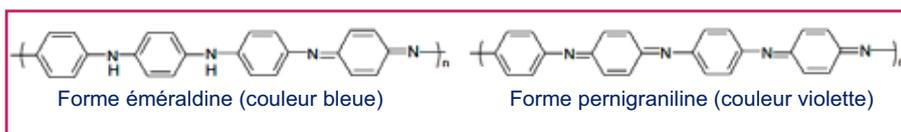


Figure 6 - Les différentes formes de la PANI : émeraaldine et pernigraniline.

les propriétés de la jonction métal-polymère-métal ont été étudiées [19]. La *figure 4* illustre la procédure d'obtention de contact entre deux électrodes par le polymère en configuration SECM.

Les jonctions obtenues ont par la suite été caractérisées par des mesures électrochimiques. Cette caractérisation est similaire à celle utilisée dans le cadre des transistors à effet de champs qui consiste à suivre l'évolution du courant qui passe entre les deux électrodes *via* le polymère en fonction de la différence de potentiel entre les deux électrodes (source et drain). La *figure 5* résume les résultats obtenus pour une jonction de polyaniline.

Sur la *figure 5A*, le courant commence à augmenter vers 0,15 V. Ce potentiel correspond au pic d'oxydation de la polyaniline (PANI), qui passe à l'état oxydé sous la forme émeraaldine conductrice. Pour une différence de potentiel entre les deux électrodes de 5 mV, le courant atteint alors un maximum de 4 µA à 0,4 V. Au-delà de ce potentiel, le courant diminue et retombe à 0 vers 0,7 V car la PANI est oxydée davantage, passant à la forme pernigraniline isolante (*figure 6*).

Sur le cycle retour, le courant augmente de nouveau jusqu'à un maximum de 7 µA environ vers 0,2 V, puis chute de nouveau rapidement et s'annule à 0 V, potentiel du pic de réduction de la PANI. Il apparaît que les augmentations et diminutions de courant correspondent directement à des

augmentations et diminutions de la conductance de la jonction de PANI, qui sont liées à son état d'oxydation. L'hystérésis observée entre la courbe aller et retour est due aux relaxations structurales de la PANI au cours du cycle d'oxydation-réduction. À partir de la courbe présentée, il est possible d'estimer la conductance de la jonction de polymère créée à l'état conducteur qui est d'environ 10^{-3} S. Sur la courbe présentée *figure 5A*, le comportement de la jonction de PANI est parfaitement réversible lorsque la polarité de la jonction est inversée. Pour un biais positif, les électrons circulent donc de la pointe vers le substrat ; en revanche, pour un biais négatif, le courant circule dans le sens inverse avec la même intensité, en présentant la même hystérésis. Les courbes obtenues pour la même valeur de biais mais de signe opposé sont parfaitement symétriques. De plus, la jonction montre une grande stabilité sur toute la durée de l'expérience malgré l'application répétée de différents potentiels. Ces premiers résultats démontrent la possibilité d'utiliser le SECM comme configuration de départ pour fabriquer des jonctions de polymère conducteur électrochimiquement commutables présentant une grande stabilité dans le temps, et ce malgré des processus d'oxydation et de réduction répétés. La conductance maximale estimée à 10^{-3} S à 0,4 V indique que plusieurs brins de PANI connectent la pointe au substrat, et que la jonction formée est considérée comme macroscopique.

La *figure 5B* montre la réponse d'une nanojonction de PANI fabriquée entre deux électrodes. La courbe obtenue a la même allure que celle présentée sur la *figure 5A*.

De plus, une dépendance du courant qui passe à travers la jonction en fonction du biais appliqué a été enregistrée. La seule différence réside dans l'intensité du courant qui traverse la jonction de PANI. En effet, dans ce dernier cas, un courant mille fois plus petit est observé. De ce fait, la conductance de la jonction de PANI à l'état oxydé est de l'ordre de 40 nS. Dans la littérature, il a été montré que la conductance d'un brin d'aniline, heptamère de l'aniline, est de 5 nS. En prenant en compte ces résultats, la conductance de 40 nS qui a été calculée pour les jonctions formées par le SECM pourrait être due à seulement une dizaine de brins d'oligoaniline qui connectent le substrat, et qui contrôleraient le transport de charge au travers de la jonction toute entière. Ces résultats ont été confirmés par la réalisation de courbes $I(V)$.

Ces études montrent la possibilité de fabriquer et de caractériser des jonctions métal-oligomère-métal par SECM tout en utilisant un gap initial de quelques µm. Un des avantages de fabrication de jonctions métal-molécules-métal par SECM par rapport aux méthodes classiques comme le STM réside dans la simplicité de l'expérience, dans le fait de s'affranchir de la formation d'un gap de la taille de la molécule à étudier (~ nm), et dans la grande stabilité de la jonction, permettant ainsi d'établir différentes mesures de conductance.

Par la suite de ces travaux, des jonctions de polymère conducteur entre deux ultramicroélectrodes (UME)

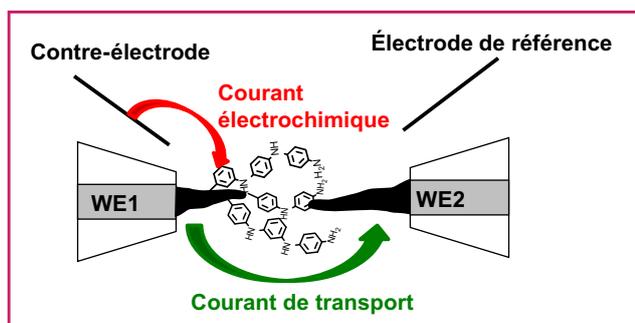


Figure 7 - Formation de jonction de PANI en configuration SECM avec deux ultramicroélectrodes en vis-à-vis.

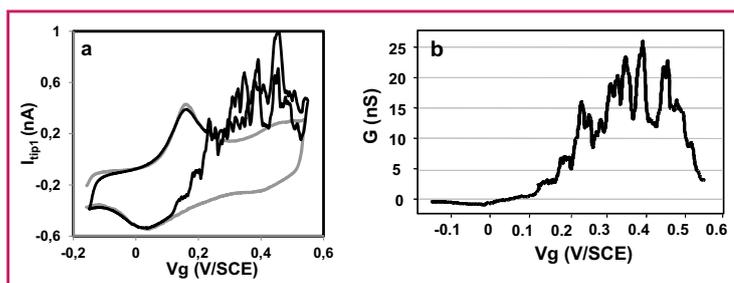


Figure 8 - (a) En noir, courant à la pointe en fonction du potentiel lorsque la jonction de PANI est connectée et soumise à un biais de 20 mV ; en gris, courant à la pointe lorsque la jonction est à 0 mV de biais ; (b) courbe de conductance en fonction du potentiel.

D'après [20], © 2013 American Chemical Society, avec autorisation.

positionnées en vis-à-vis ont été réalisées (figure 7). Cette étude a permis de confirmer que des résultats similaires à ceux obtenus précédemment sont reproduits malgré le changement de configuration. D'autre part, l'utilisation d'une UME en tant que substrat est également un moyen de réduire la surface active du substrat et ainsi limiter tout débordement du polymère conducteur sur le substrat, favorisant l'obtention plus systématique de nanojonctions [20].

Cette configuration a permis d'obtenir des jonctions de polyaniline dont la conductance, qui avoisine 20 nS, est contrôlée par une dizaine de brins d'oligoaniline. Un résultat marquant de cette étude est la possibilité d'observer pour la première fois sur la même expérience le transfert d'électrons correspondant au dopage du polymère et le transport d'électrons à travers la jonction. En effet, la figure 8a montre que pour des potentiels entre -0,15 et 0,25 V/ECS, le signal observé correspond au signal électrochimique de la PANI. Ceci est mis en évidence par la juxtaposition de la courbe noire et de la courbe grise, correspondant à la réponse de la PANI avant contact. Cependant, passé le pic d'oxydation, la courbe s'écarte du signal de PANI initial et des fluctuations du courant apparaissent. Lors du balayage retour, à des potentiels proches de 0 V/ECS, juste avant le pic de réduction de la PANI, les fluctuations observées disparaissent et le voltammogramme correspond de nouveau au signal caractéristique de la PANI. Ces fluctuations semblent s'ajouter à la réponse électrochimique de la PANI initialement observée à la pointe. La soustraction de ces deux courbes permet de rendre compte, uniquement, du courant de transport traversant la jonction de PANI. Sur la figure 8b, on peut distinguer des marches de conductance de valeurs multiples d'environ 5 nS, et la conductance atteint un maximum de 20 nS. Il est à noter que les jonctions obtenues présentent une grande stabilité, permettant ainsi de réaliser plusieurs caractérisations électrochimiques.

De ce fait, une étude de cette jonction en fonction de la vitesse de balayage et du biais appliqué a été réalisée. Cela a permis de montrer que le courant électrochimique, transfert d'électrons, varie exclusivement en fonction de la vitesse de balayage ; par contre, le courant traversant la jonction, transport d'électrons, est indépendant de la vitesse de balayage et varie linéairement en fonction du biais appliqué. Enfin, des jonctions dont la conductance est contrôlée par un seul brin d'oligoaniline ont été obtenues. L'ensemble de ces résultats a montré qu'il est possible de fabriquer des contacts atomiques à un atome, ainsi que des jonctions moléculaires permettant d'étudier les propriétés de quelques molécules, voire d'une molécule unique. Quelques expériences ont même permis la commutation de ces jonctions moléculaires entre deux états de conductivités distinctes. Les mécanismes de transport particuliers de ces systèmes à l'échelle atomique et moléculaire sont ainsi de mieux en mieux compris et exploités, ce qui ouvre la voie à leur utilisation dans le domaine de l'électronique moléculaire et des mémoires atomiques.

Références

- [1] Moore G., Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics*, **1965**, 38, p. 114.
- [2] Packan P.A., Pushing the limits, *Science*, **1999**, 285, p. 2079.
- [3] Xu B., Tao N.J., Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions, *Science*, **2003**, 301, p. 1221.
- [4] Akkerman H.B., de Boer B., Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2008**, 20, p. 013001.
- [5] Moreland J., Ekin J.W., Electron tunneling experiments using Nb-Sn "break" junctions, *J. Appl. Phys.*, **1985**, 58, p. 3888.
- [6] He H., Tao N.J., Electrochemical fabrication of metal nanowires, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, **1998**.
- [7] Boussaad S., Tao N.J., Atom-size contacts and gaps between electrodes fabricated with a self-terminated electrochemical method, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, p. 2398.
- [8] Ghilane J., Lacroix J.-C., Atomic sized metallic point contacts: fabrication methods and characteristics of quantized conductance, *Applied Surface Chemistry of Nanomaterials*, M.M. Chehimi, J. Pinson (eds), Nova Publisher, **2013**.
- [9] Janin M., Ghilane J., Lacroix J.-C., Scanning electrochemical microscopy for the fabrication of copper nanowires: atomic contacts with quantized conductance, and molecular adsorption effect, *Electrochim. Acta*, **2012**, 83, p. 7.
- [10] Janin M., Ghilane J., Randriamahazaka H., Lacroix J.-C., Formation of metallic nanowires via electrochemistry in aqueous surfactant media, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, p. 549.
- [11] Petty M.C., *Molecular Electronics: From Principles to Practice*, John Wiley and Sons, **2007**.
- [12] Aviram A., Ratner M.A., Molecular rectifiers, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 29, p. 277.
- [13] Lindsay S., Molecular wires and devices: advances and issues, *Faraday Discuss.*, **2006**, 131, p. 403.
- [14] Salomon A., Cahen D., Lindsay S., Tomfohr J., Engelkes V.B., Frisbie C.D., Comparison of electronic transport measurements on organic molecules, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, p. 1881.
- [15] Lindsay S.M., Ratner M.A., Molecular transport junctions: clearing mists, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, p. 23.
- [16] Kwok K.S., Ellenbogen J.C., Moletronics: future electronics, *Mater. Today*, **2002**, 5, p. 28.
- [17] Bard A.J., Mirkin M.V., *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker, **2001**.
- [18] Griveau S., Kanoufi F., Imageries électrochimiques et surfaces fonctionnelles, *L'Act. Chim.*, **2015**, 400-401, p. 51.
- [19] Janin M., Ghilane J., Randriamahazaka H., Lacroix J.-C., Electrochemical fabrication of highly stable redox-active nanojunctions, *Anal. Chem.*, **2011**, 83, p. 9709.
- [20] Janin M., Ghilane J., Lacroix J.-C., When electron transfer meets electron transport in redox-active molecular nanojunctions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 2108.



Jalal Ghilane

est chargé de recherche au CNRS au laboratoire ITODYS, Université Paris 7*.

Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2014.

* ITODYS (Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes), Université Paris 7, UMR CNRS 7086, Université Sorbonne Paris Cité, Bât. Lavoisier, 15 rue Jean Antoine de Baïf, F-75205 Paris.
Courriel : jalal.ghilane@univ-paris-diderot.fr

Des complexes de cuivre(I) pour l'énergie solaire

Yann Pellegrin, Errol Blart et Fabrice Odobel

Résumé

La communauté scientifique s'est intéressée très tôt aux complexes cuivre(I)-diimine CuL_2^+ . Ces espèces présentent en effet de troublantes similitudes avec leurs homologues au ruthénium, colorants photosensibles incontournables de la photochimie moderne, mais ont une toxicité et un coût moindres. Ils présentent cependant certains inconvénients majeurs : ils sont notamment moins intensément colorés que leurs homologues au ruthénium, et surtout les complexes hétéroleptiques CuL_AL_B^+ ne sont pas stables à cause du caractère hautement labile de la sphère de coordination cuivre(I)-diimine, limitant la complexité des systèmes, et donc l'éventail de leurs fonctionnalités. Cette problématique a été résolue par M. Schmittel en 1997 : le concept HETPHEN permet en effet d'utiliser astucieusement l'encombrement stérique de la cavité coordinante pour isoler des espèces dissymétriques CuL_AL_B^+ pures et stables. Nous avons employé cette stratégie pour construire des colorants à base de cuivre aux propriétés absorbantes exaltées, des photosystèmes artificiels de type dyade et triade et des photosensibilisateurs pour les cellules solaires hybrides à colorant afin de voir si les complexes cuivre(I)-diimine peuvent remplacer les complexes de ruthénium.

Mots-clés

Complexes de cuivre hétéroleptiques, cellule solaire à colorant, photosynthèse artificielle.

Abstract

Copper(I) complexes for solar energy conversion

Copper(I)-diimine CuL_2^+ complexes have attracted certain attention in the early 70's, because they can potentially substitute themselves for ruthenium polypyridine complexes, which are key compounds in modern photochemistry (owing to outstanding excited state properties), at lower toxicity and cost. However, those copper complexes exhibit weaknesses such as low absorbance in the visible and the coordination cage is labile. It is therefore very difficult to isolate pure stable asymmetric CuLL^+ compounds, and assemble multifunctional arrays. M. Schmittel addressed in 1997 this issue with the famous HETPHEN synthetic strategy, making a clever use of steric hindrance to construct heteroleptic copper(I)-bis(diimine) systems. We used this strategy to synthesize cheap copper based photosensitizers for various applications, from hybrid Grätzel solar cells to polyades for artificial photosynthesis. We attempted to improve the built-in properties of copper(I) complexes and unravel their potential impact in the field of photochemistry and solar energy conversion.

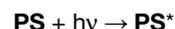
Keywords

Heteroleptic copper complexes, dye sensitized solar cell, artificial photosynthesis.

L'énergie solaire est une solution pérenne et éco-compatible au problème de la pénurie des énergies fossiles et de la pollution qu'engendre la surconsommation énergétique. Depuis longtemps déjà, la communauté scientifique s'est penchée sur la question et a développé des outils ingénieux pour capter et convertir l'énergie solaire en électricité grâce aux cellules photovoltaïques [1]. Une autre méthode consiste à s'inspirer de la photosynthèse naturelle pour créer des photosystèmes artificiels capables d'utiliser la lumière solaire comme seule source d'énergie afin de réaliser des réactions chimiques endothermiques transformant des molécules à faible valeur ajoutée en molécules à haute valeur ajoutée (du CO_2 au CO, au méthanol ou encore à l'acide formique, et bien sûr au dihydrogène considéré comme étant le vecteur énergétique du futur) [2].

Un même mécanisme se trouve à la base de tous les processus de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique ou chimique : lorsque les photons lumineux sont absorbés par une molécule colorée, qualifiée de chromophore ou encore de photosensibilisateur (**PS**), ses pouvoirs réducteur et oxydant sont fortement exaltés. Si un accepteur électronique **A** ou un donneur électronique **D** se trouvent à

proximité de **PS**, il se produit ainsi un transfert d'électron du donneur **D** vers **PS** excité (noté **PS***) ou de **PS*** vers **A**, respectivement. La séparation de charges photo-induite résultante possède le contenu énergétique du photon absorbé, mais sous la forme de pouvoir oxydant et/ou réducteur, en d'autres termes, de l'énergie chimique :



Ce domaine de recherche est très vaste et de nombreuses disciplines sont impliquées, tant en chimie des matériaux qu'en chimie moléculaire. On ne peut évoquer la photochimie moléculaire sans citer l'un des colorants inorganiques les plus célèbres qui s'est imposé comme la référence dans d'innombrables systèmes photochimiques : le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy : 2,2'-bipyridine) (figure 1) [3].

Les raisons d'un tel succès sont multiples : il est doté d'une absorption large et relativement intense dans le visible, de nature MLCT (« metal-to-ligand charge transfer », transfert

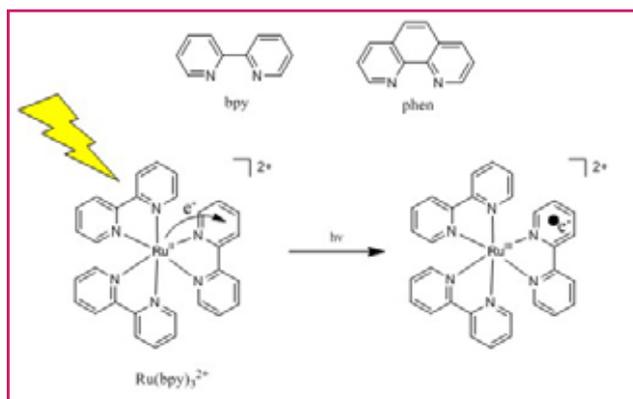


Figure 1 - Structures des ligands 2,2'-bipyridine (bpy), 1,10-phénanthroline (phen) et du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Illustration schématique de l'effet de l'absorption d'un photon par $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

de charge métal ligand). Ainsi, lorsque ce complexe absorbe un photon (vers 450 nm de longueur d'onde), un électron est physiquement éjecté du centre métallique vers un ligand organique périphérique, aboutissant à une séparation de charges photo-induite correspondant formellement à $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy}^{\bullet-})(\text{bpy})_2]^{2+}$. Cet état à charges séparées se trouve être de longue durée de vie (environ 0,5 μs) ; cela laisse largement le temps à **A** ou **D** de réagir avec $([\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+})^*$ dont les pouvoirs oxydant et réducteur sont naturellement accrus. Rajoutons à cela que le retour à l'état fondamental est une recombinaison de charges $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy}^{\bullet-})(\text{bpy})_2]^{2+} \rightarrow [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et qu'elle est radiative (célèbre luminescence vers 600 nm). Notons que cette propriété est très précieuse pour étudier les processus dynamiques se produisant sous l'action de la lumière : la luminescence est en effet le phénomène naturel témoignant que $([\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+})^*$ revient dans son état fondamental, son extinction – partielle ou totale – caractérise donc l'implication de l'état excité dans un autre processus tel qu'un transfert de charge comme indiqué ci-avant. Toutes les propriétés de ce complexe sont remarquables, et c'est sans nul doute la raison pour laquelle il domine le monde de la photochimie moderne, avec ses homologues au platine, rhénium, osmium, iridium et rhodium [4].

Cependant, le ruthénium (comme les autres métaux lourds cités précédemment) est rare (il est présent à hauteur de 0,001 ppm dans la croûte terrestre) – donc onéreux – et

toxique. La communauté scientifique s'est intéressée très tôt aux complexes de cuivre(I) $[\text{CuL}_2]^+$ avec les ligands diimine L de type bpy ou phen (phen : 1,10-phénanthroline) (figure 1) [5]. L'exemple type est les complexes que forme l'ion Cu^{I} avec les ligands néocuproïne (2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline, ncup) (figure 2). Ces complexes possèdent des caractéristiques étonnamment similaires à $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, tout en étant à la fois moins toxiques et beaucoup plus abondants (50 ppm de cuivre dans la croûte terrestre). Ils exhibent eux aussi une MLCT s'étendant dans le visible (450 nm environ), et leur état excité a une durée de vie raisonnablement longue pour peu que l'on prenne soin d'encombrer la cavité coordinante, en α des atomes d'azote. En effet, si tel n'est pas le cas, une extinction rapide de l'état excité est observée en solution à température ambiante. Cette désactivation non radiative est en réalité due à une déformation de type Jahn-Teller photo-induite : en effet, lors de l'excitation lumineuse dans la MLCT des complexes $[\text{CuL}_2]^+$, de façon similaire au cas du ruthénium, un électron est éjecté des orbitales d du métal vers les orbitales π^* vacantes des ligands périphériques (figure 2). L'ion métallique passe donc formellement de l'état d'oxydation +I à +II. Ainsi, la sphère de coordination passe d'une géométrie tétraédrique caractéristique des complexes de cuivre(I) à une géométrie plan-carré préférée pour les ions cuivre(II) ; l'espace libéré lors de cette déformation est de plus rapidement comblé par une molécule de solvant car les ions cuivre(II) sont plus souvent penta- voire hexacoordinés. Le retour à l'état fondamental est alors très rapide et non radiatif. Mais si l'on empêche cette déformation photo-induite, par exemple en encombrant la cavité coordinante par des substituants volumineux (figure 2), les propriétés de l'état excité sont restaurées [6]. Ces complexes se révèlent être de plus d'excellents photoréducteurs, meilleurs que le modèle $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ce qui ouvre la voie à de très nombreuses et fascinantes réactions de catalyse.

Il demeure néanmoins un problème de taille : à l'inverse des métaux de transition des 5^e et 6^e lignes de la classification périodique, les ions cuivre(I) forment des complexes labiles avec les ligands diimine. En présence de deux ligands diimine distincts, L^A et L^B , il est impossible d'isoler une espèce dissymétrique $[\text{Cu}^{\text{I}}L^A L^B]^+$ pure car un rapide échange de ligands se produit pour aboutir à un mélange des complexes $[\text{Cu}^{\text{I}}L^A L^B]^+$, $[\text{Cu}^{\text{I}}L^A_2]^+$ et $[\text{Cu}^{\text{I}}L^B_2]^+$ en équilibre. L'incroyable diversité des structures – et donc des fonctionnalités –, accessible si facilement pour les complexes de ruthénium, semblait hors d'atteinte pour les complexes cuivre(I)-diimine.

Heureusement, en 1997 Michael Schmittlel découvrit que si l'on employait des substituants très encombrants autour de la cavité coordinante, on pouvait empêcher la formation du complexe symétrique CuL_2^+ [7]. Mieux encore, il était possible d'isoler $\text{CuL}(\text{S})^+$ (où S est une molécule de solvant), puis de rajouter un ligand diimine moins encombré L' pour former CuLL'^+ pur, aussi bien en solution qu'à l'état solide. De nombreux groupes d'atomes encombrants sont envisageables, tels que le *tert*-butyle [8], mais ce sont les groupes aromatiques et plus particulièrement les mésityles qui sont les plus employés dans cette élégante stratégie de synthèse nommée « HETPHEN » (pour HETeroleptic PHENanthroline copper complexes) (figure 3). Ce choix est justifié pour une question de stabilité : en effet, l'interaction

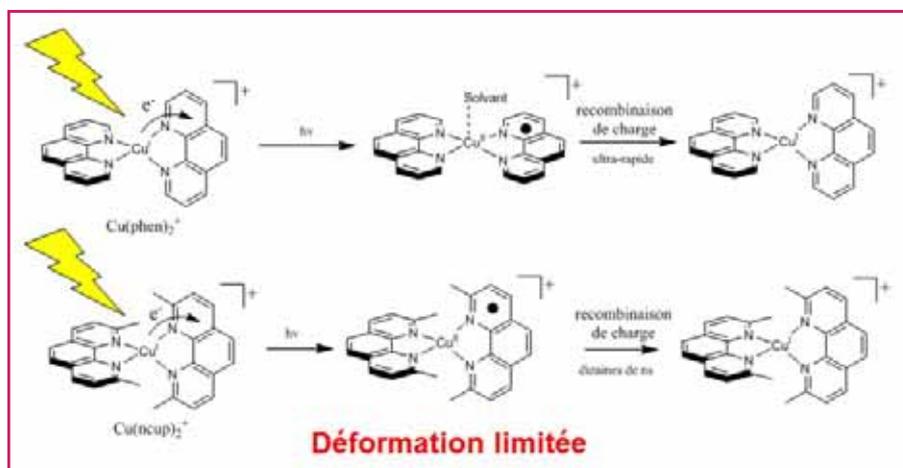


Figure 2 - Illustration de la déformation photo-induite des complexes cuivre(I)-bis(diimine).

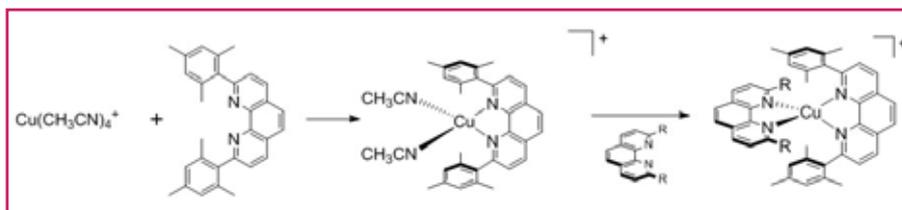


Figure 3 - Illustration schématique du principe HETPHEN.

pratiquement aucune raison pour que les complexes cuivre(I)-diimine homo- et hétéroleptiques ne remplacent les photosensibilisateurs au ruthénium plus coûteux et plus toxiques.

Ingénierie moléculaire pour augmenter la capacité des complexes cuivre(I)-diimine à absorber la lumière

Les complexes de cuivre(I) présentent toutefois quelques faiblesses. En particulier, la plupart des complexes cuivre(I)-diimine sont des molécules faiblement absorbantes. À titre d'exemple, le complexe référence $[Cu(ncup)_2]^+$ (figure 2) absorbe environ trois fois moins de lumière que $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, à la même longueur d'onde et à concentration égale, car son coefficient d'extinction molaire, noté ϵ , est d'environ $5\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ contre $15\,000$ pour $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Comme les espèces organiques sont réputées pour exhiber de forts coefficients d'extinction molaire, une méthode possible pour augmenter celui des complexes de cuivre(I) est de concevoir des ligands diimine L qui absorbent eux-mêmes une part des photons du spectre du visible, et d'associer la capacité de ces ligands à absorber la lumière aux propriétés photophysiques des complexes $[CuL_2]^+$. Ainsi ont été préparés les ligands **L1**, **L2**, **L3** et **L4**

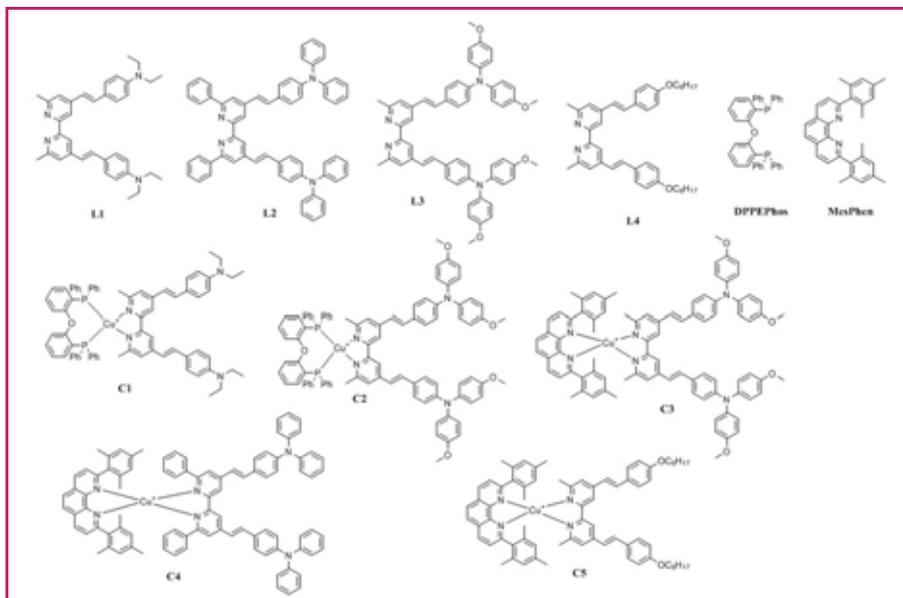


Figure 4 - Structures des ligands et complexes de cuivre(I) correspondants possédant des coefficients d'extinction molaire accrus.

Tableau I - Données spectroscopiques enregistrées dans le dichlorométhane pour les ligands **L1**, **L2**, **L3**, **L4** et les complexes associés **C1**, **C2**, **C3**, **C4** et **C5**.

λ (nm) [ϵ ($M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)]			
L1	393 [$5,8 \times 10^4$]	C1	439 [$6,8 \times 10^4$]
	310 [$2,4 \times 10^4$]		323 [$2,8 \times 10^4$]
L2	399 [$5,4 \times 10^3$]	C2	445 [$4,9 \times 10^4$]
	272 [$3,9 \times 10^4$]		290 [$4,6 \times 10^4$]
L3	401 [$5,5 \times 10^4$]	C3	438 [$5,1 \times 10^4$]
	296 [$4,4 \times 10^4$]		285 [$5,9 \times 10^4$]
L4	334 [$6,1 \times 10^4$]	C4	418 [$4,8 \times 10^4$]
			C5
			344 [$5,9 \times 10^4$]
			297 [$5,1 \times 10^4$]
			253 [$4,0 \times 10^4$]

de nature π entre les mésityles du ligand L et les cycles aromatiques du ligand L' apporte à l'édifice une stabilité additionnelle précieuse [9]. Le concept HETPHEN permet ainsi d'obtenir des complexes de cuivre(I) dissymétriques, dits hétéroleptiques. Les complexes de ruthénium dissymétriques sont la clé de voûte d'un pan entier de la photochimie moderne ; il était donc indispensable que cette dissymétrie soit accessible pour les complexes cuivre(I)-diimine afin d'exploiter tout leur potentiel. Ainsi, il n'y a aujourd'hui

(figure 4) dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Dr. Hubert Le Bozec de Rennes I. La structure de ces ligands est fondée sur le squelette de la bpy auquel ont été rajoutés deux bras styryl-phényle substitués par des groupes électrodonneurs de force variable ($OC_{12}H_{25}$, $N(C_2H_5)_2$ et NPh_2). **L1**, **L2** et **L3** présentent des transitions dans le visible, associées à un transfert de charge intra-ligand (ILCT, « intra-ligand charge transfer ») depuis les unités aminées riches en électron R-phényle vers les fragments bpy électroaccepteurs (tableau I). Cette attribution est rendue possible grâce aux calculs quantiques qui ont été menés sur ces espèces moléculaires par l'équipe du Pr. Chantal Daniel de l'Université de Strasbourg. Le ligand **L4** n'est que peu coloré car le groupe OC_8H_{17} est moins donneur que les groupes aminés. Deux ligands bien différents ont été choisis pour compléter la sphère de coordination autour de l'ion cuivre(I), tous deux suffisamment encombrés pour permettre d'isoler des espèces hétéroleptiques stables : le ligand DPEPhos et le ligand MesPhen (figure 4). Le premier est très connu pour former des complexes de cuivre hétéroleptiques extrêmement luminescents [10] (utilisés dans les diodes électroluminescentes notamment) mais quasiment incolores. Le second est le ligand diimine qui a permis au concept HETPHEN de voir le jour [7], et qui peut être facilement fonctionnalisé pour aboutir à des édifices moléculaires plus complexes [11]. Les complexes **C1-5** ont ainsi été préparés dans le cadre de la thèse du Dr. Martina Sandroni [12], et il a été très gratifiant de constater que tous ont présenté un fort accroissement de leurs coefficients d'absorption molaire, tous supérieurs à $10^4\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans le visible (tableau I). Cela est d'autant plus frappant dans les cas des complexes **C1** et **C2** habituellement incolores.

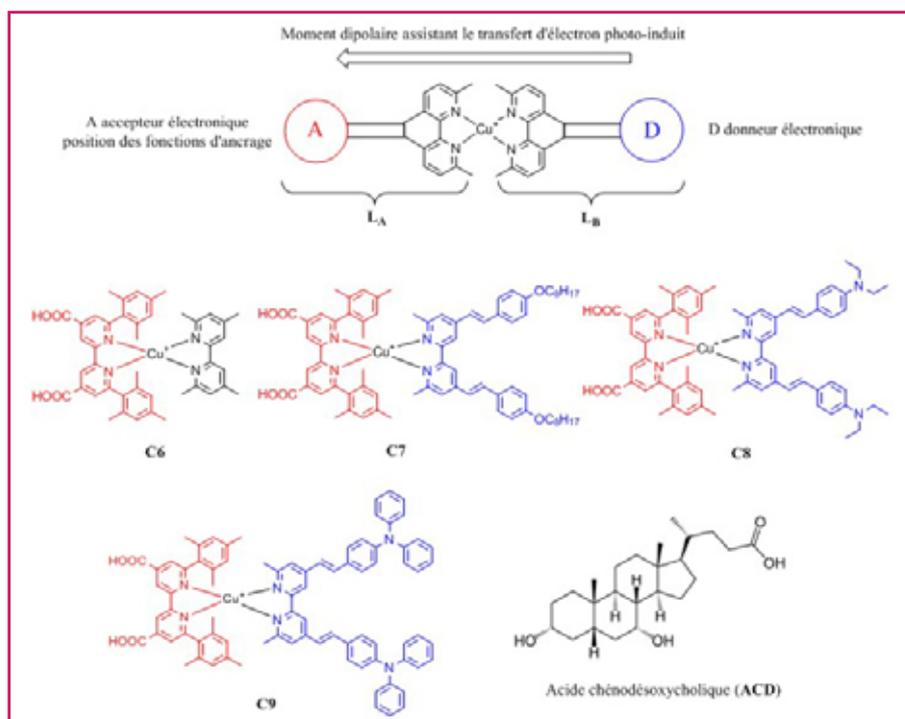


Figure 5 - Illustration schématique du principe de vectorialisation. Structures des complexes photosensibilisateurs conçus pour les cellules photovoltaïques hybrides à colorant ; structure de l'acide chénodésoxycholique.

Des calculs quantiques ont révélé que l'intense absorption dans le visible était due à la superposition de la MLCT classique du noyau $[CuL_2]^+$ avec la transition ILCT propre aux ligands Li ($i = 1-4$) ; ces dernières sont décalées vers les grandes longueurs d'onde car les niveaux d'énergie concernés sont affectés par la présence des ions cuivre(II). De plus, les calculs montrent que le coefficient d'extinction molaire propre à la MLCT augmente lui aussi, grâce à l'effet bénéfique du fort moment dipolaire généré par les ligands Li . Cet effet est particulièrement évident dans le cas du complexe **C5**, la MLCT n'étant pas masquée par la transition ILCT située dans l'UV.

Les complexes cuivre(II)-diimine dissymétriques pour les cellules photovoltaïques de Grätzel

Cette stratégie s'est donc avérée payante et a été ensuite mise à profit dans la conception de photosensibilisateurs pour les cellules solaires hybrides à colorant. Ces dispositifs sont plus connus sous le nom de cellules de Grätzel, ou par l'abréviation anglaise DSSC (pour « dye sensitized solar cell ») [13]. Comme explicitement mentionné dans le nom de ces dispositifs, c'est un colorant organique ou inorganique qui assure la récolte de la lumière solaire ; celui-ci est chimisorbé à la surface d'un semi-conducteur n'absorbant pas ou peu la lumière visible, par le biais de fonctions d'ancrage. Le plus souvent, le semi-conducteur est du dioxyde de titane TiO_2 fortement poreux. Grâce à cela, il est doté d'une forte surface spécifique et une quantité infime de colorant ou photosensibilisateur suffit à donner une couleur intense à cet assemblage entre des entités moléculaires et un matériau solide. Cette électrode hybride est nommée photo-anode. Lorsqu'une photo-anode est soumise à la lumière solaire, il se produit une séparation de charges interfaciale, le colorant photosensi-

bilisateur injectant des électrons dans la bande de conduction du TiO_2 , électrons récoltés par la suite dans un circuit extérieur. Ces processus photo-induits sont gouvernés en partie par la thermodynamique, et le potentiel d'oxydation des photosensibilisateurs chimisorbés à l'état excité se doit d'être plus cathodique que le potentiel de la bande de conduction du TiO_2 (situé à $-0,7$ V vs/ECS). Ce colorant doit ainsi posséder de nombreuses qualités afin de permettre à la cellule photovoltaïque de donner de bonnes performances. Entre autres, il doit permettre de récolter un maximum de photons sur une large plage de longueur d'onde dans le visible, et être doté des propriétés électrochimiques adéquates pour que les transferts de charges interfaciaux se produisent avec des cinétiques favorables. Les complexes de ruthénium ont longtemps tenu le haut du pavé dans le domaine des photosensibilisateurs pour DSSC, en permettant notamment à ces dernières d'atteindre 10 % de rendement de photoconversion en 2001 [14]. Ce rendement correspond à la puissance électrique maximale débitée par la cellule divisée par la puissance incidente du rayonnement solaire ($\eta = P_{max}/P_{incidente}$, $P_{incidente} = 100$ mW/cm² dans les conditions conventionnelles de mesure des cellules photovoltaïques).

Sans surprise, les complexes de cuivre(II)-diimine ont aussi été testés dans ce type de dispositif [15]. Les rendements de photoconversion sont restés modestes par rapport aux analogues au ruthénium, en partie à cause des plus faibles coefficients d'extinction molaire, mais aussi de la difficulté de préparer un complexe dissymétrique. En effet, un colorant pour DSSC sera d'autant plus efficace qu'il assistera le transfert d'électron photo-induit, notamment par sa structure électronique : pauvre en électrons au niveau de la ou des fonctions d'accroche et riche en électrons à l'autre extrémité. Ce procédé se nomme vectorialisation du transfert d'électron et permet de « pousser » les électrons vers le semi-conducteur. Soit le complexe cuivre(II)-diimine hétéroleptique $CuL_A L_B^+$: L_A doit être pauvre en électrons (ce qui en fait le candidat idéal pour porter les fonctions d'accroche aux semi-conducteurs, usuellement électrodéficientes) et L_B riche en électrons (figure 5). Des essais menés par Constable *et coll.* avec des mélanges de ligands ont permis d'illustrer les avantages patents de telles structures hétéroleptiques pour augmenter les performances liées aux complexes de cuivre(II)-diimine [15b]. Nous avons de notre côté décidé d'employer la stratégie HETPHEN pour isoler quatre complexes dissymétriques (figure 5) en utilisant des ligands semblables à ceux dévoilés dans le paragraphe précédent [16]. Ceux-ci présentent en effet le double avantage d'augmenter la couverture spectrale des complexes tout en favorisant les transferts électroniques interfaciaux par vectorialisation. La faisabilité thermodynamique des transferts d'électron interfaciaux photo-induits est largement vérifiée (forces motrices autour de -300 meV). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II et démontrent sans ambiguïté l'efficacité de ces complexes de cuivre correctement fonctionnalisés, grâce à l'application rigoureuse du concept HETPHEN.

Les cellules les plus efficaces ont été obtenues avec les colorants **C8** et **C9**, notamment grâce au fort courant qu'elles

Tableau II - Performances photovoltaïques des cellules hybrides de Grätzel montées avec les complexes de cuivre **C6**, **C7**, **C8** et **C9**.

^aEn présence d'acide chénodésoxycholique. Voc : tension de circuit ouvert ; Jsc : densité de courant de court-circuit ; FF : facteur de forme ; EPC : efficacité de photoconversion. $EPC = Jsc \times Voc \times FF / P_{\text{solaire}}$, où P_{solaires} est l'intensité de la lumière simulée, égale à 100 mW/cm² dans les conditions AM 1,5. L'électrolyte est composé d'acétonitrile dans lequel sont dissous de l'iodure de lithium (0,1 mol·L⁻¹), de l'iode I₂ (0,05 mol·L⁻¹), du thiocyanate de guanidinium (0,1 mol·L⁻¹), de l'iodure de méthylpropylimidazolium (0,5 mol·L⁻¹).

	Voc (mV)	Jsc (mA·cm ⁻²)	FF (%)	EPC (%)
C6	475	2,20	72,80	0,76
C7	535	2,89	72,54	1,12
C8	545	7,51	71,52	2,93
C9	565	6,70	73,32	2,77
N719	635	16,87	68,69	7,36
C6^a	525	3,76	74,64	1,47
C7^a	565	4,99	72,39	2,04
C8^a	605	10,86	70,97	4,66
C9^a	625	10,13	69,76	4,42

peuvent débiter sous irradiation solaire simulée. Ces complexes sont précisément les plus intensément colorés ; les photo-anodes correspondantes sont donc également les plus aptes à récolter la lumière solaire. Cela démontre encore l'importance manifeste d'accroître le pouvoir absorbant des complexes de cuivre(I). Notons aussi que cette étude fut l'occasion de remarquer que ces complexes photosensibles étaient prompts à s'agréger lors du processus de chimisorption. En effet, l'agrégation des colorants à la surface d'un semi-conducteur tel que TiO₂ mésoporeux est un phénomène couramment observé et nuisible, car contribuant à éteindre l'état excité des photosensibilisateurs avant le processus de transfert de charges interfacial. Ce phénomène contre-productif est largement endigué en présence d'un coadsorbant lipophile (l'acide chénodésoxycholique **ACD** par exemple, *figure 5*) diluant les chromophores à la surface du semi-conducteur. Dans notre cas, une nette amélioration des performances photovoltaïques est observée en présence d'**ACD**. On remarque que les photo-anodes ont un bien meilleur comportement, en ce sens que l'absorption de ces dernières est d'une part plus intense mais aussi décalée vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi, les cellules récoltent plus de lumière lorsque l'**ACD** est utilisé en conjonction avec **C8** et **C9** (vérifié également pour **C6** et **C7**). Les molécules d'**ACD** ont ainsi une influence marquée sur la structure même de la monocouche de colorants chimisorbés, permettant de parvenir à une meilleure organisation de ces derniers et à l'exaltation des performances photovoltaïques. L'analyse des cellules par les techniques d'impédance électrochimique (en utilisant le modèle électrochimique d'une cellule photovoltaïque dit de « ligne de transmission ») a été réalisée par le Dr. Boujtita du CEISAM. Cette méthode permet d'analyser les interfaces (ici en particulier l'interface photoélectrode/électrolyte) en les modélisant par un simple circuit électrique résistance-capacité, une association courante en électrochimie. L'étude a confirmé que cette amélioration n'est pas due à une interaction favorable entre le semi-conducteur et les molécules d'**ACD**, mais bien à la rupture d'agrégats de photosensibilisateurs, et ce malgré la répulsion électrostatique existant naturellement entre ces espèces chargées positivement.

Les complexes cuivre(I)-diimine pour la conversion de l'énergie solaire en potentiel chimique

Les dispositifs photovoltaïques permettent de convertir l'énergie solaire directement en énergie électrique, mais il est tout aussi important de parvenir à stocker cette énergie pour pouvoir l'utiliser selon les besoins, totalement indépendamment du rythme nyctéméral. Les plantes vertes, les algues et certains micro-organismes métabolisent l'énergie solaire depuis 2 milliards d'années grâce à la photosynthèse et la stockent sous forme de liaisons chimiques. Celle-ci repose sur l'enchaînement de processus électrochimiques et catalytiques déclenchés par l'absorption de la lumière solaire au sein d'un complexe enzymatique nommée photosystème. Grossièrement, les photons absorbés par le photosystème sont convertis en potentiel chimique sous la forme d'une séparation de charges photo-induite [17]. Comme décrit ci-avant, une molécule colorée **C** promue dans son état excité peut oxyder ou réduire un donneur **D** ou un accepteur **A** respectivement, si les potentiels thermodynamiques des différents protagonistes le permettent. Les outils moléculaires de base sont ainsi les polyades, c'est-à-dire l'assemblage au sein d'une même entité moléculaire d'un chromophore photosensible **PS** avec **A** et/ou **D** par des liens le plus souvent covalents. Maintenir **PS**, **A** et **D** dans une même entité moléculaire **A-PS-D** permet de s'affranchir de la diffusion des espèces en milieu homogène et de contrôler avec précision les cinétiques des divers transferts de charges photo-induits en choisissant avec pertinence la nature des liens entre chaque unité **A**, **PS** et **D**.

Les potentiels des couples Ru^{III}(bpy)₃³⁺/[Ru^{II}(bpy)₃²⁺]* et [Ru^{II}(bpy)₃²⁺]*/[Ru^{II}(bpy)₂(bpy)]⁺ étant respectivement d'environ - 0,8 et + 0,8 V/ECS, beaucoup de molécules **D** et **A** sont susceptibles d'être oxydées ou réduites par le complexe de ruthénium à l'état excité. De nombreuses dyades **PS_{Ru}-A**, **PS_{Ru}-D** et des triades **A-PS_{Ru}-D**, où **PS_{Ru}** est un complexe de ruthénium, ont ainsi été publiées dans la littérature [18].

Fabriquer une triade avec un complexe cuivre(I)-diimine en tant que chromophore photoactif **PS** à la place du complexe de ruthénium relevait du défi avant l'apparition du concept HETPHEN. En effet, l'étude des transferts d'électron photo-induits au sein de **A-PS_{Cu}-D** (**PS_{Cu}** : complexe cuivre(I)-diimine) était inévitablement parasitée par celle des molécules symétriques **D-PS_{Cu}-D** et **A-PS_{Cu}-A** se formant par échange des ligands [19]. Grâce au concept HETPHEN, il est possible d'isoler une triade pure et stable et de l'étudier comme n'importe quel autre système photosensible en solution. Nous avons ainsi synthétisé trois molécules, deux dyades **D1** et **D2** et une triade **T** (*figure 6*), où le cœur photosensible est un complexe cuivre(I)-diimine hétéroleptique et les rôles de **A** et **D** sont respectivement tenus par le naphthalène-diimide (**NDI**) et le ferrocène (**Fc**) [20].

Nous avons d'abord investigué la nature de l'espaceur entre **NDI** et le chromophore au cuivre **PS_{Cu}**, choisissant un pont benzimidazole pour **D1** et une simple liaison N-C pour la dyade **D2**. Les spectres d'absorption transitoire enregistrés au LASIR (Dr. Michel Sliwa, Villeneuve d'Ascq) 4 ns après excitation du fragment **PS_{Cu}** dans la MLCT révèlent deux comportements très différents pour **D1** et **D2**. Aucun transfert d'électron photo-induit n'est observé pour **D1**, alors que le spectre d'absorption transitoire de **D2** présente sans ambiguïté les signatures spectrales du motif **NDI** mono-réduit. Bien que les forces motrices thermodynamiques pour le transfert d'électron photo-induit soient identiques pour les

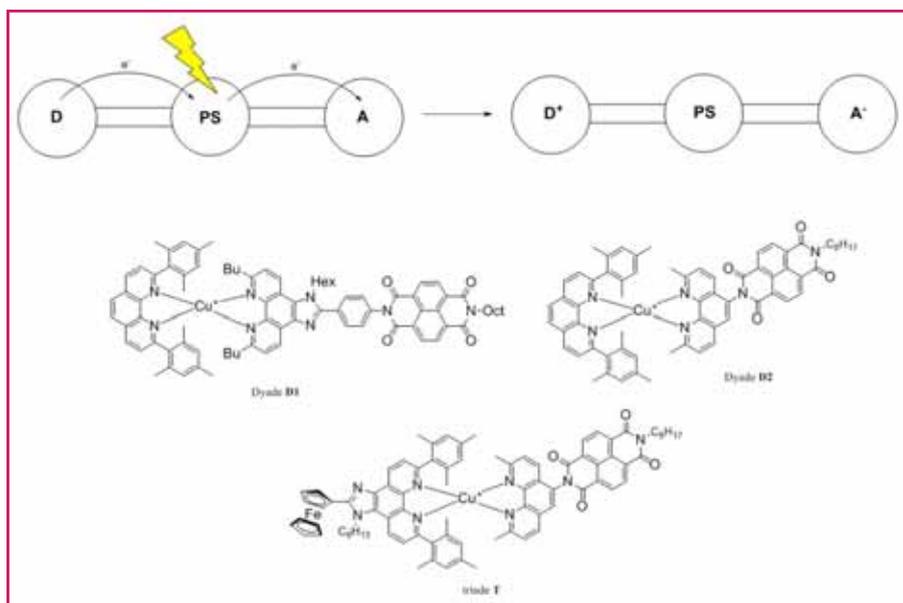


Figure 6 - Structures des dyades **D1**, **D2** et de la triade **T**.

deux dyades (environ 0,3 eV), la distance séparant les fragments **NDI** et **PS_{Cu}** est trop importante dans **D1** : la cinétique du transfert d'électron est trop lente pour entrer en compétition avec la désexcitation naturelle de l'état excité de **PS_{Cu}**.

Dans le cas de **D2** en revanche, le transfert d'électron est quantitatif (plus de 90 %) et rapide (< 1 ns). Ainsi, à l'instar des dyades à base de ruthénium, il est possible de convertir la lumière en énergie chimique sous la forme d'une séparation de charges grâce à des dyades à base de cuivre. Cependant, la recombinaison de charges entre le radical anion **NDI⁻** et le complexe photo-oxydé **PS_{Cu}⁺** se produit en environ 2,7 ns. La durée de vie de l'état à charges séparées est trop courte pour permettre d'utiliser l'énergie chimique photo-produite dans une autre réaction (comme l'activation d'un catalyseur par exemple). Pour rallonger celle-ci, une méthode de choix consiste à préparer une triade **A-PS-D**, car l'état à charges séparées final est **A⁻-PS-D⁺** : les charges étant plus éloignées les unes des autres, leur recombinaison est ralentie. La dyade **D1** ne donnant pas satisfaction, nous avons repris la structure de **D2** et simplement remplacé le ligand MesPhen par un ligand portant un groupe ferrocène pour former la triade **Fc-PS_{Cu}-NDI** notée **T**. Sous l'action d'une impulsion laser, le fragment **PS_{Cu}-NDI** se comporte dans **T** comme dans **D2** et un état à charges séparées est rapidement réalisé (en moins de 10 ps). Un second transfert d'électron du fragment **Fc** vers **PS_{Cu}⁺** se produit alors plus rapidement que la recombinaison des charges, aboutissant à **Fc⁺-PS_{Cu}-NDI⁻**. Cet état à charges séparées est doté d'une durée de vie plus de dix fois supérieure à celle enregistrée pour **D2** (34 ns pour **T** contre 2,7 ns pour **D2**), montrant tout l'intérêt à passer d'une dyade à une triade.

Conclusion

Les complexes cuivre(I)-diimine sont ainsi d'excellents candidats pour remplacer leurs homologues au ruthénium. Ils sont faciles à préparer (réactions à température ambiante, compatibles avec de nombreuses fonctions chimiques fragiles), les problèmes liés à la labilité de la sphère de coordination sont contournés grâce à l'approche HETPHEN de M. Schmittel : tout ce qui a été fait avec le ruthénium est potentiellement réalisable avec les complexes de cuivre. Il

convient néanmoins d'insister sur quelques points :

- Les complexes **PS_{Cu}** sont d'excellents photoréducteurs, présentant même un pouvoir réducteur plus grand que les complexes de ruthénium traditionnels ($E(\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2^+])^* = -1,2 \text{ V/ECS}$ pour $\text{L} = \text{dpp}$), mais de mauvais photo-oxydants ($E([\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2^+])^*/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}(\text{L})^+] < 0,5 \text{ V/ECS}$). Ainsi, fabriquer des dyades fonctionnelles de type **PS_{Cu}-D** est plus ardu avec le cuivre qu'avec le ruthénium car il faut disposer de donneurs électroniques **D** tels que $E(\text{D}^+/\text{D})$ soit très peu positif [21]. Pourtant, il y aurait un intérêt majeur à concevoir de tels systèmes car un transfert d'électron photo-induit mènerait à la formation de **PS_{Cu}⁻**, le chromophore au cuivre réduit une fois, processus se produisant à des potentiels très négatifs. Photogénérer **PS_{Cu}⁻** permettrait d'envisager des réactions de réduction difficiles grâce à la lumière.

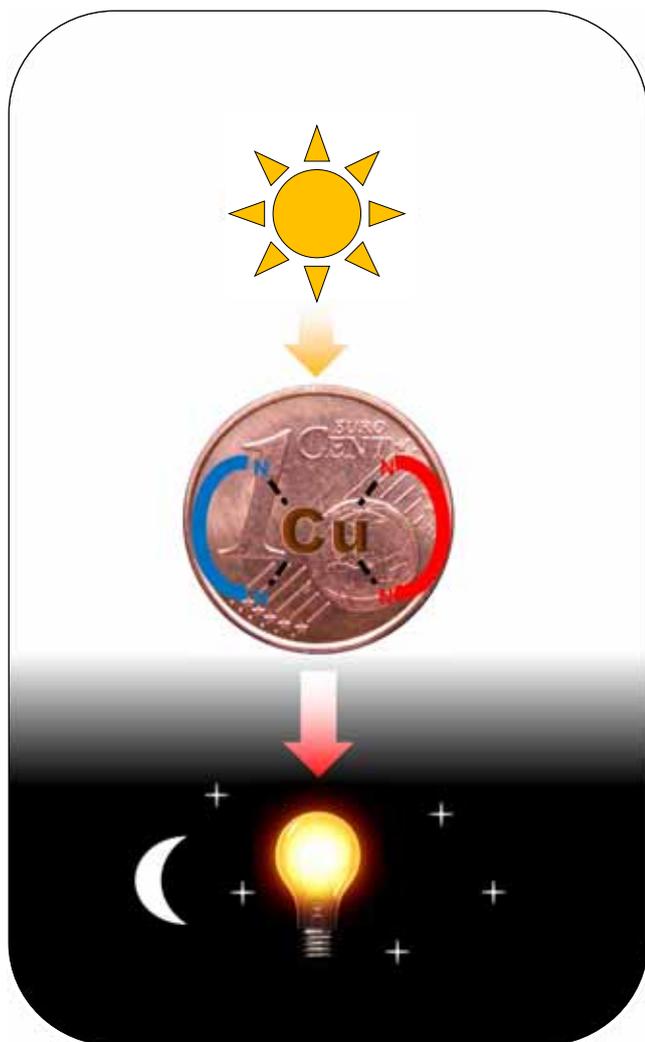
- Lors de la formation d'un état à charges séparées, l'ion cuivre passe inmanquablement de l'état d'oxydation +I à +II, ce qui entraîne les déformations géométriques évoquées plus haut. Cela se traduit par de fortes énergies de réorganisation qui, selon la théorie de Marcus, peuvent contribuer à augmenter l'énergie d'activation du transfert électronique. Il faut garder ce point à l'esprit lors de la conception de systèmes photosensibles.

- Enfin, l'absorbance de ces complexes dans le domaine du visible doit être améliorée. Nous avons démontré qu'utiliser un ligand chromogène était une approche intéressante, permettant d'augmenter considérablement le pouvoir absorbant des complexes.

Il est cependant indiscutable que les complexes formés par le cuivre(I) et les ligands diimine encombrés puissent se substituer avantageusement à leurs homologues au ruthénium (et autres métaux lourds) [22].

Références

- [1] Audebert P., Deleporte E., Even J., Katan C., Odobel F., Cellules photovoltaïques organiques et hybrides : évolutions récentes et naissance d'une nouvelle filière pérovskite, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 56.
- [2] a) Cornet J.-F., Aukauloo A., Gloaguen F., Leibl W., Ingénierie de la photosynthèse artificielle : verrous et perspectives, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 69 ; b) Kaeffer N., Queyriaux N., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Les carburants solaires : photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 63.
- [3] Watts R.J., Ruthenium polypyridyls: a case study, *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, p. 34.
- [4] Balzani V., Juris A., Venturi M., Campagna S., Serroni S., Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, p. 759.
- [5] Blaskie M.W., Mcmillin D.R., Photostudies of copper(I) systems. 6. Room-temperature emission and quenching studies of bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I), *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, p. 3519.
- [6] Mara M.W., Fransted K.A., Chen L.X., Interplays of excited state structures and dynamics in copper(I) diimine complexes: implications and perspectives, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 282-283, p. 2.
- [7] Schmittel M., Ganz A., Stable mixed phenanthroline copper(I) complexes: key building blocks for supramolecular coordination chemistry, *Chem. Commun.*, **1997**, p. 999.
- [8] Miller M.T., Gantzel P.K., Karpishin T.B., A highly emissive heteroleptic copper(I) bis(phenanthroline) complex: $[\text{Cu}(\text{dbp})(\text{dmp})]^+$ (dbp = 2,9-di-tert-butyl-1,10-phenanthroline; dmp = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline), *J. Amer. Chem. Soc.*, **1999**, 121, p. 4292.
- [9] Meyer M., Albrecht-Gary A.-M., Dietrich-Buchecker C.O., Sauvage J.-P., π - π stacking-induced cooperativity in copper(I) complexes with phenanthroline ligands, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, p. 2279.



- [10] Armaroli N., Accorsi G., Cardinali F., Listorti A., Photochemistry and photophysics of coordination compounds: copper, *Top. Curr. Chem.*, **2007**, *280*, p. 69.
- [11] Pellegrin Y., Sandroni M., Blart E., Planchat A., Evain M., Bera N.C., Kayanuma M., Sliwa M., Rebarz M., Poizat O., Daniel C., Odobel F., New heteroleptic bis-phenanthroline copper(I) complexes with dipyrrophenazine or imidazole fused phenanthroline ligands: spectral, electrochemical, and quantum chemical studies, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, p. 11309.
- [12] Sandroni M., Kayanuma M., Rebarz M., Akdas-Kilig H., Pellegrin Y., Blart E., Le B.H., Daniel C., Odobel F., Heteroleptic diimine copper(I) complexes with large extinction coefficients: synthesis, quantum chemistry calculations and physico-chemical properties, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, p. 14628.
- [13] O'Regan B., Grätzel M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, **1991**, *353*, p. 737.

- [14] Péchy P., Renouard T., Zakeeruddin S.M., Humphry-Baker R., Comte P., Liska P., Cevey L., Costa E., Shklover V., Spiccia L., Deacon G.B., Bignozzi C.A., Grätzel M., Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 1613.
- [15] a) Bessho T., Constable E.C., Grätzel M., Hernandez Redondo A., Housecroft C.E., Kylberg W., Nazeeruddin M.K., Neuburger M., Schaffner S., An element of surprise-efficient copper-functionalized dye-sensitized solar cells, *Chem. Comm.*, **2008**, p. 3717 ; b) Bozic-Weber B., Brauchli S.Y., Constable E.C., Furer S.O., Housecroft C.E., Wright I.A., Hole-transport functionalized copper(I) dye sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, p. 4500.
- [16] Sandroni M., Favereau L., Planchat A., Akdas-Kilig H., Szuwarski N., Pellegrin Y., Blart E., Le Bozec H., Boujtita M., Odobel F., Heteroleptic copper(I)-polypyridine complexes as efficient sensitizers for dye sensitized solar cells, *J. Mat. Chem. A*, **2014**, *2*, p. 9944.
- [17] Barber J., Tran P.D., From natural to artificial photosynthesis, *J. R. Soc. Interface*, **2013**, vol. 10: 20120984.
- [18] Berardi S., Drouet S., Francas L., Gimbert-Surinach C., Guttentag M., Richmond C., Stoll T., Llobet A., Molecular artificial photosynthesis, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, p. 7501.
- [19] Lazorski M.S., Gest R.H., Elliott C.M., Photoinduced multistep charge separation in a heteroleptic Cu(I) bis(phenanthroline)-based donor-chromophore-acceptor triad, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 17466.
- [20] Sandroni M., Maufroy A., Rebarz M., Pellegrin Y., Blart E., Ruckebusch C., Poizat O., Sliwa M., Odobel F., Design of efficient photoinduced charge separation in donor-copper(I)-acceptor triad, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, p. 28388.
- [21] Cunningham K.L., Mcmillin D.R., Reductive quenching of photoexcited Cu(dipp)²⁺ and Cu(tptap)²⁺ by ferrocenes (dipp = 2,9-diisopropyl-1,10-phenanthroline and tptap = 2,3,6,7-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-phenanthrene), *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, p. 4114.
- [22] a) Green O., Gandhi B.A., Burstyn J.N., Photophysical characteristics and reactivity of bis(2,9-di-tert-butyl-1,10-phenanthroline)copper(I), *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, p. 5704 ; b) Lazorski M.S., Castellano F.N., Advances in the light conversion properties of Cu(I)-based photosensitizers, *Polyhedron*, **2014**, *82*, p. 57 ; c) Mccusker C.E., Castellano F.N., Design of a long-lifetime, Earth-abundant, aqueous compatible Cu(I) photosensitizer using cooperative steric effects, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, p. 8114.



Y. Pellegrin



E. Blart



F. Odobel

Yann Pellegrin (*auteur correspondant*) est chargé de recherche, **Errol Blart**, maître de conférences, et **Fabrice Odobel**, directeur de recherche, au CEISAM (Chimie Et Interdisciplinarité : Synthèse, Analyse et Modélisation), Université de Nantes*.

Yann Pellegrin a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2014.

* CEISAM, UMR 6230, Bât. 22, UFR des Sciences et Techniques, Université de Nantes, F-44322 Nantes Cedex.
Courriels : yann.pellegrin@univ-nantes.fr ; errol.blart@univ-nantes.fr ; fabrice.odobel@univ-nantes.fr



102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT

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

edition@edif.fr - www.edif.fr

Ions lanthanide et ligands à cœur tétrathiofulvalène pour l'élaboration de molécules magnétiques et luminescentes

Olivier Cador, Boris Le Guennic et Fabrice Pointillart

Résumé Les ions lanthanide sont des éléments remarquables de par leurs propriétés magnétiques et de luminescence qui peuvent leur conférer de nombreuses applications allant des aimants permanents à la biomédecine en passant par les technologies high-tech telles que smartphones et écrans plats. Pour leur part, les molécules organiques dérivées du cœur tétrathiofulvalène (TTF) ont été principalement étudiées pour leur propriété de conductivité électronique avec pour objectif l'élaboration de supraconducteurs. Cet article montre comment l'association ions lanthanide/ligands TTF mène à des molécules originales à propriétés multiples.

Mots-clés Lanthanides, tétrathiofulvalène, complexes de coordination, caractérisation structurale, molécule aimant, luminescence, corrélation magnéto-structurale, chimie quantique.

Abstract Lanthanide ions and tetrathiafulvalene-based ligands for the elaboration of magnetic and luminescent molecules

Lanthanide ions are remarkable elements due to their magnetic and luminescence properties leading to a plethora of applications ranging from permanent magnets, biomedicine, to high-tech technologies such as smartphones and LCD. Organic molecules derived from the tetrathiafulvalene fragment have been mainly used to study the electronic conductivity for the elaboration of superconductors. This article shows how the association of the lanthanide ions and tetrathiafulvalene-based ligands leads to original molecules with multiple properties.

Keywords Lanthanides, tetrathiafulvalene, coordination complexes, structural characterisation, single molecule magnet, luminescence, magneto-structural correlation, quantum chemistry.

Les terres rares : ne serait-ce que leur nom est énigmatique ! Étymologiquement, le mot « terres » fait référence aux minerais desquels elles sont extraites. Ce sont des oxydes réfractaires au feu. La rareté de ces « terres » en Europe au XIX^e siècle transpire dans leur nom. Ce principe a été généralisé par erreur à l'ensemble du globe. En effet, le cérium est aussi abondant que le cuivre dans la croûte terrestre (66 ppm) et le thulium, la plus rare de toutes ces terres (0,5 ppm) si l'on fait abstraction du prométhium qui est radioactif [1], est néanmoins moins rare que l'argent. L'abondance des autres terres rares varie de 0,5 à 24 ppm [2].

Historiquement, cette famille regroupe le scandium, l'yttrium, ainsi que les quinze éléments de numéro atomique allant de 57 (lanthane) à 71 (lutécium). Ces derniers, les lanthanides, occupent une place particulière dans le tableau périodique et une place de plus en plus importante dans notre vie quotidienne. Le grand public a découvert leur existence lors de la crise d'hystérie collective qui a entouré la flambée de leurs cours boursiers au début de la décennie et fait craindre la pénurie aux industries de pointe [3]. En effet, les terres rares, et plus particulièrement les lanthanides tels que dysprosium, europium, terbium ou holmium, interviennent dans la fabrication de batteries, écrans LCD, ampoules basse consommation ou encore éoliennes. Elles sont considérées à tort ou à raison comme l'or noir du XXI^e siècle.

Dans le tableau périodique de Mendeleïev, les lanthanides occupent la 6^e période et sont en principe tous concentrés sur la 3^e colonne (3^e groupe). C'est la configuration électronique particulière de ces éléments qui leur confère leurs propriétés extraordinaires. Le degré d'oxydation stable des ions lanthanide est +III et par conséquent leur configuration électronique varie de [Xe] 4f⁰ pour La^{III} à [Xe] 4f¹⁴ pour Lu^{III}. Les électrons *f* se répartissent alors dans les sept orbitales atomiques 4f. Une des spécificités de ces orbitales est leur extension spatiale : ce sont des orbitales internes protégées par les orbitales 5s et 5p. Elles ne sont donc pas impliquées directement dans la création de liaisons covalentes avec d'éventuels ligands et sont peu perturbées par l'environnement. C'est une différence fondamentale par rapport aux métaux de transition *d* qui sont fortement perturbés par leur environnement. Les électrons *f* sont par contre soumis au couplage spin-orbite de façon plus importante que les électrons *d*. Les termes spectroscopiques ^{2S+1}L provenant des répulsions entre les électrons voient leur dégénérescence levée par le couplage spin-orbite en termes ^{2S+1}L_J [4]. Les transitions électroniques intraconfigurationnelles *f-f* qui ont lieu entre ces niveaux sont quasi monochromatiques. Seul le champ cristallin qui agit en dernier ressort vient éclater les niveaux ^{2S+1}L_J en sous-niveaux séparés de quelques centaines de cm⁻¹.

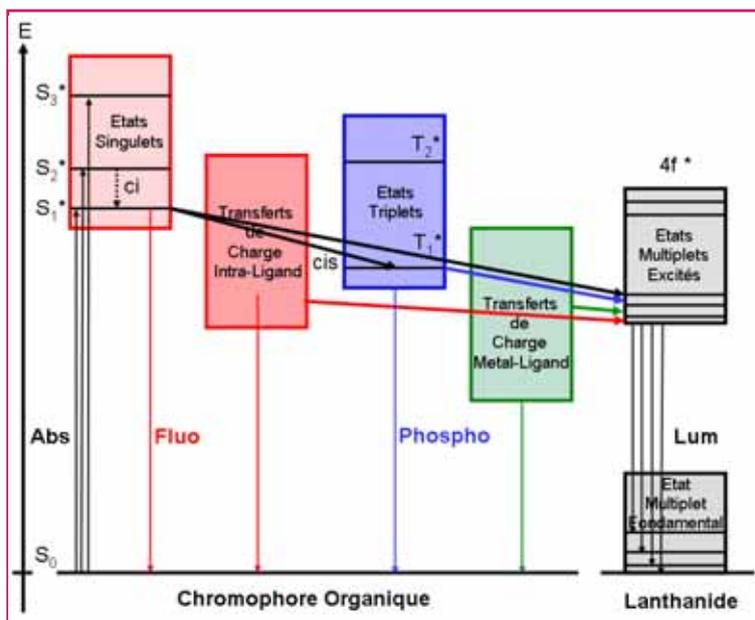


Figure 1 - Illustration des processus photophysiques qui peuvent avoir lieu dans la sensibilisation par effet antenne de la luminescence des ions lanthanide.

ci : conversion interne ; cis : croisement inter-système ; Abs : absorption ; Fluo : fluorescence ; Phospho : phosphorescence ; Lum : luminescence.

Les lanthanides sont massivement utilisés comme luminophores dans les écrans plats (TV, smartphones, tablettes...), les ampoules basse consommation ou les lasers... Sous l'effet d'une excitation extérieure, ils émettent de la lumière (phénomène de luminescence) à des longueurs d'onde spécifiques qui s'étendent du proche infrarouge à l'ultraviolet. La luminescence est sensibilisée par une excitation à une longueur d'onde plus courte que celle de l'émission au travers de processus explicités ci-après.

La plupart des terres rares possèdent un état fondamental avec $J \neq 0$ et sont par conséquent paramagnétiques avec des moments magnétiques beaucoup plus forts que pour les métaux de transition. Par exemple, la valeur du moment magnétique effectif de l'ion Dy^{III} est égale à $10,65 \mu_B$ alors que celle de l'ion Mn^{II} haut spin est de $5,92 \mu_B$. De ce fait, les terres rares sont aussi massivement utilisées dans des dispositifs magnétiques à haute performance tels que les générateurs dans les éoliennes ou les têtes de lecture des disques durs.

La sensibilisation de la luminescence des ions lanthanide dans des complexes à ligands dérivés du tétrathiofulvalène

Comme mentionné en introduction, les ions lanthanide possèdent des propriétés de luminescence très spécifiques. Cependant, la principale problématique dans l'observation de l'émission de ces ions provient des très faibles coefficients d'absorption molaire des transitions $f-f$ prédits par la règle de Laporte (de l'ordre de $100 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Du fait de cette limitation, l'efficacité de sensibilisation est très faible en solution. S.I. Weissman annonce au début des années 1940 qu'un ligand organique en interaction avec un ion lanthanide peut absorber la lumière ultra-visible plus efficacement puis transférer son énergie au centre lanthanide tout en le protégeant du milieu extérieur [5]. Le transfert d'énergie intramoléculaire du chromophore organique à l'ion lanthanide est appelé « effet antenne ». Par la suite, ces travaux ont été étendus aux ions lanthanide émettant dans le proche infrarouge comme

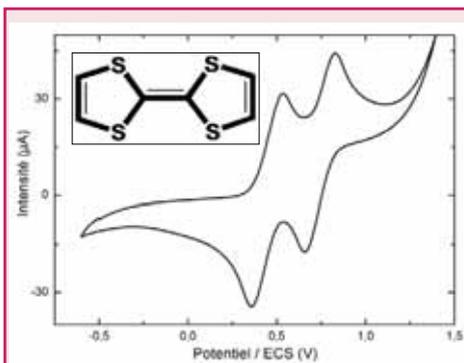
par exemple l'ion Yb^{III} [6]. Jusqu'à la fin des années 1960, il était établi que le mécanisme de sensibilisation de la luminescence de ces ions lanthanide impliquait uniquement l'état triplet excité centré sur le chromophore organique (figure 1). En 1969, M. Kleinerman émet pour la première fois des soupçons sur la possible participation d'autres états dans ce mécanisme de sensibilisation et ce notamment *via* les états singulets de type transfert de charge (figure 1) [7].

Cependant, jusqu'à ces quinze dernières années, les efforts pour optimiser la sensibilisation et le rendement quantique de luminescence ont concerné quasiment exclusivement le mécanisme *via* l'état triplet excité. Pour qu'une molécule présente une bande d'absorption de type transfert de charge, celle-ci doit être constituée d'une unité électro-attractrice et d'une unité donneuse d'électron connectées *via* un pont covalent conjugué. Ce transfert de charge est très souvent situé dans la région du visible. L'intérêt grandissant pour le mécanisme impliquant l'état singulet à transfert de charge prend sa source dans le fait qu'une irradiation dans le visible ou proche infrarouge cause moins de dommage à une cible biologique et autorise l'utilisation du verre plutôt que du quartz pour les études spectroscopiques. Cette recherche est aussi motivée par l'émergence de l'utilisation des complexes d'ions lanthanide dans les applications en optique non linéaire [8]. À noter qu'une troisième voie de sensibilisation est également utilisée : elle fait appel à un métallo-chromophore renfermant un ion nd ($n = 3-5$) et le mécanisme de sensibilisation renferme un transfert d'énergie *via* les transferts de charge métal-ligand (figure 1). Les avantages de cette voie sont l'efficacité des transferts d'énergie due au couplage spin-orbite de l'ion nd impliqué et au long temps de vie de l'état à transfert de charge métal-ligand.

Cet article se focalise sur la sensibilisation de la luminescence des ions lanthanide *via* les états singulets à transfert de charge. Pour ce faire, nous élaborons des ligands à cœur tétrathiofulvalène (TTF) (jouant le rôle de l'unité électro-donatrice) (voir encadré 1) fonctionnalisés par un groupement chimique (jouant le rôle de l'unité électro-acceptrice) capable de coordonner les ions lanthanide (figure 2).

Au début de notre travail de recherche en 2007, seuls deux articles faisaient référence à des complexes de coordination d'ions $4f$ à ligands dérivés du cœur TTF, sans toutefois faire part de leur structure cristallographique. Le premier défi était par conséquent d'adapter la chimie des ligands TTF à la réactivité chimique des ions lanthanide qui sont fortement oxophiles. Deux années plus tard, le ligand tétrathiofulvalène-2-amido-pyrimidine-1-oxyde a été synthétisé et son sel cationique radicalaire d'hexafluorophosphate obtenu. Son utilisation a permis d'obtenir la première structure cristallographique d'un complexe de coordination d'ion Ln^{III} à ligand TTF [9]. Le remplacement de l'accepteur précédent par le groupement coordonnant 2-pyridine-*N*-oxyde permet une substitution efficace des deux molécules d'eau du précurseur $Yb(hfac)_3 \cdot 2H_2O$, donnant lieu à la formation du complexe mononucléaire $[Yb(hfac)_3(L^1)_2]$ (L^1 : tétrathiofulvalène-amido-2-pyridine-*N*-oxyde, $hfac^-$: 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacétylacétonate) (figure 3).

L'irradiation ($19\,600 \text{ cm}^{-1}$) à l'état solide de ce composé dans les bandes à transfert de charge intra-ligand HOMO \rightarrow LUMO +1/+2 conduit à deux émissions distinctes. La nature de la bande irradiée est déterminée par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin d'optimiser la structure cristallographique, puis des calculs en DFT dépendante du temps (TD-DFT) [10] afin de rationaliser le spectre d'absorption. La première émission à $13\,150 \text{ cm}^{-1}$



Voltammogramme cyclique de la molécule de TTF (TBAPF₆ 0,1 M, dans CH₂Cl₂, 100 mV s⁻¹).

Encadré 1

La molécule de tétrathiofulvalène (TTF)

Le 2,2'-bis(1,3-dithiolyldène), ou tétrathiofulvalène (TTF), est une molécule organique, symétrique et plane, composée de quatre atomes de soufre, quatre atomes d'hydrogène et six atomes de carbone. Les quatre atomes de soufre et les deux atomes de carbone centraux forment « le cœur TT ». La planéité de la molécule de TTF favorise les interactions de type van der Waals entre les atomes de soufre et un empilement colonnaire des molécules lors de la cristallisation qui entraîne de fait une forte anisotropie du cristal. Grâce à ses quatre atomes de soufre, la molécule de TTF est également riche en électrons, ce qui permet l'oxydation de la molécule en radical cation ainsi qu'en dication. Ces deux oxydations sont mono-électroniques, réversibles, et ont lieu à des potentiels accessibles par voies chimique et électrochimique (0,44 V et 0,74 V par rapport à l'électrode au calomel saturée).

Cette molécule revêt un grand intérêt dans le domaine de l'électronique moléculaire depuis 1972 et la découverte de son caractère semi-conducteur de type p sous forme de sel avec le chlore [30]. Cela est dû au fait que dans cette structure, les molécules de TTF s'empilent pour former des colonnes, permettant le recouvrement des orbitales moléculaires entre molécules voisines et favorisant ainsi la conduction électronique. Sous une forme partiellement oxydée, telle que dans les sels de Bechgaard [31], le TTF présente une bande de valence partiellement vide et donc un état conducteur électrique. Pour améliorer ses propriétés de conduction, toute une famille de composés a été développée. Un axe de recherche a porté sur la substitution des atomes de soufre par d'autres chalcogènes pour faciliter la délocalisation des électrons dans les colonnes de molécules. Une autre stratégie consiste à substituer les atomes d'hydrogène, de façon totale ou partielle, par différents groupements afin de modifier la structure électronique de la molécule. Cette substitution peut consister en l'ajout de cycle soufré ou oxygéné permettant d'accroître les interactions de type van der Waals et obtenir ainsi un conducteur suivant deux directions de l'espace, et ce de façon symétrique ou dissymétrique. Une troisième méthode porte sur l'extension du système π de la molécule par la substitution de la double liaison centrale par un ou plusieurs cycles aromatiques.

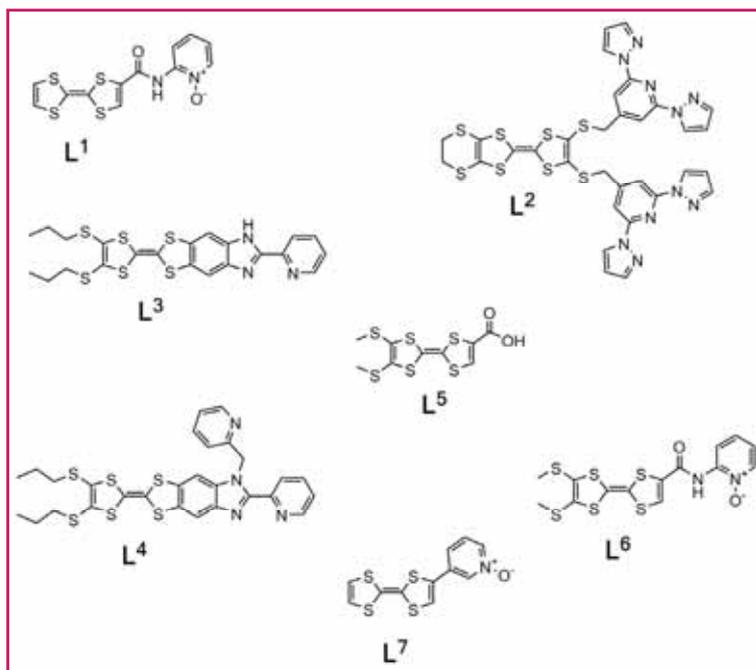


Figure 2 - Structures moléculaires des ligands à cœur TTF présentés dans l'article.

est due à la fluorescence résiduelle du ligand, tandis que la deuxième centrée à 9 860 cm⁻¹ est caractéristique de l'ion Yb^{III} et attribuée à la transition ²F_{5/2} → ²F_{7/2} (figure 3). L'énergie du niveau donneur excité du ligand fut évaluée à 15 750 cm⁻¹, ce qui en fait l'un des plus bas en énergie pour la sensibilisation de la luminescence de l'ion Yb^{III}. Un mécanisme d'effet antenne efficace prenant place par transfert d'énergie de l'état singulet centré sur le ligand vers l'état multiplet excité de l'ion Yb^{III} a été démontré [11]. L'utilisation des ligands à cœur TTF comme chromophore organique a ensuite été étendue à la sensibilisation de la luminescence proche infrarouge de la majorité des ions lanthanide (Nd^{III}, Er^{III} et Yb^{III}) [12], et également récemment à la luminescence dans le

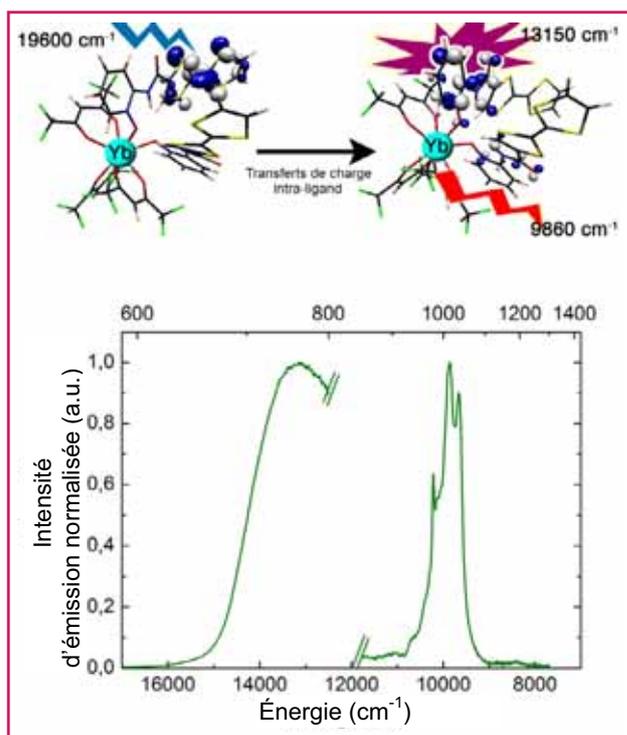


Figure 3 - Émission du composé [Yb(hfac)₃(L¹)₂] après irradiation des bandes d'absorption à transfert de charge intra-ligand HOMO → LUMO +1/+2.

visible de l'ion Eu^{III} [13]. Cette dernière sensibilisation a été possible en diminuant la communication électronique entre les deux unités électro-donatrice (éthylènedithiotétrathiofulvène) et électro-acceptrice (2,6-di(pyrazol-1-yl)-4-méthylthiopyridine), ce qui conduit à une augmentation suffisante de l'énergie de l'état singulet excité pour permettre un transfert d'énergie efficace vers le multiplet excité ⁵D₀ de l'ion Eu^{III}. Le composé cible [Eu(tta)₃(L²)₂] a été obtenu en associant le ligand bis(2,6-di(pyrazol-1-yl)-4-méthylthiopyridine)-4',5'-

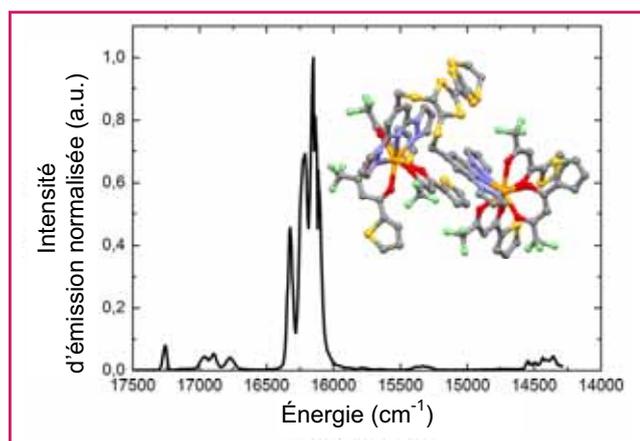


Figure 4 - Émission dans le rouge du composé $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{L}^2)_2]$ après irradiation des bandes d'absorption à transfert de charge intra-ligand.

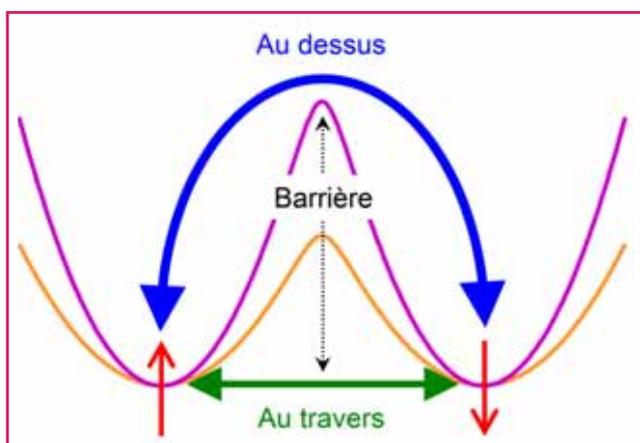


Figure 5 - Représentation schématique de la barrière énergétique séparant les deux orientations possibles (en rouge) du moment magnétique d'une molécule aimant. L'augmentation de la hauteur de la barrière (du orange au violet) rend plus difficile le retournement de l'aimantation par activation thermique.

éthylènedithiotétrathiafulvène (L^2) au précurseur $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (avec tta^- : 2-thenyltrifluoroacétate) (figure 4).

Comportement de molécule aimant dans des complexes d'ions lanthanide à ligands dérivés du tétrathiofulvalène

En parallèle, le magnétisme des complexes d'ions terres rares est utilisé pour décaler les spectres RMN et ainsi contribuer à la détermination des structures de protéines en solution [14]. De même, l'ion magnétiquement isotrope Gd^{III} est utilisé comme agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique nucléaire [15]. En 1994, le groupe dirigé par D. Gatteschi découvre un comportement particulier à l'échelle de la molécule (molécule aimant) sur une molécule bien connue communément appelée Mn_{12} [16]. Non contente d'être la plus petite unité de stockage magnétique de l'information jamais produite, sa petite taille lui confère également des propriétés quantiques particulières, comme par exemple le changement de son aimantation par effet tunnel [17]. En effet, cette molécule conserve sa mémoire magnétique aux très basses températures. Une décennie plus tard, N. Ishikawa *et coll.* montrent qu'il est possible d'observer un comportement similaire mais cette fois-ci sur une molécule contenant un ion magnétique et un seul : un ion lanthanide

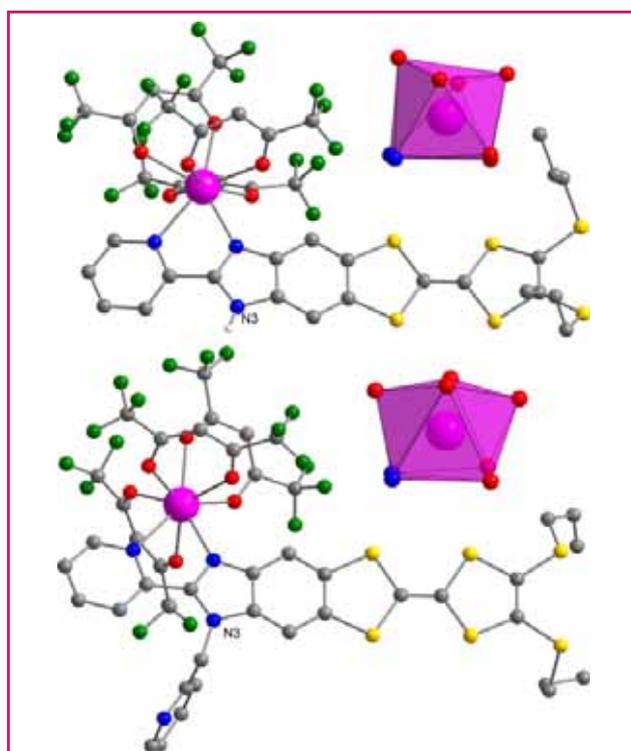


Figure 6 - Représentation des complexes $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^3]$ (haut) et $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$ (bas) avec l'atome d'azote (N3) sur lequel a lieu l'alkylation. Les polyèdres de coordination sont également représentés.

[18]. Cette découverte a redonné un véritable coup de fouet à cette thématique qui est certainement devenue l'une des plus attractives du domaine du magnétisme moléculaire [19]. Pour qu'une information magnétique puisse être stockée sur un complexe mononucléaire, son moment magnétique doit être piégé dans deux directions opposées avec la possibilité de sélectionner l'une ou l'autre des deux directions (figure 5).

Cette anisotropie magnétique est le résultat combiné de l'effet du couplage spin-orbite et du champ cristallin créé par les atomes des ligands sur le moment cinétique total J des ions lanthanide. Ainsi un champ cristallin axial (charges négatives disposées le long d'un axe) stabilisera les composantes axiales du moment cinétique ($M_J = \pm 15/2$ du multiplet fondamental $^6\text{H}_{15/2}$) pour l'ion Dy^{III} , alors que ces mêmes composantes seront stabilisées pour une disposition de ces charges dans un plan pour l'ion Yb^{III} ($^2\text{F}_{7/2}$) [20].

Les travaux présentés dans les paragraphes qui précèdent montrent que la molécule de TTF joue le rôle d'antenne pour la sensibilisation de la luminescence des terres rares à différentes longueurs d'onde. Nous allons montrer maintenant que cette molécule peut aussi être utilisée dans la synthèse de molécules aimants au travers de l'étude d'une famille de complexes. Nous en profiterons pour exposer certaines méthodes permettant d'améliorer les performances magnétiques de ces aimants. Nous terminerons par un système binucléaire, plus complexe, qui bien que possédant un état fondamental non magnétique se comporte néanmoins comme une molécule aimant.

Le premier exemple s'appuie sur deux ligands dérivés du TTF qui diffèrent par une alkylation d'une fonction N-H. Les deux complexes de formulation $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^3]$ et $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$ (avec L^3 : 2-{4,5-[4,5-bis(propylthio)-tétrathiafulvalényl]-1H-benzimidazol-2-yl}pyridine et L^4 : 2-{1-méthylpyridyl-4,5-[4,5-bis(propylthio)tétra-thiafulvalényl]-1H-benzimidazol-2-yl}pyridine) sont représentés sur la figure 6 [21]. L'étude des

structures cristallographiques met en évidence une différence fondamentale entre les deux complexes. En effet, dans la structure de $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$, il n'existe pas de liaison hydrogène intermoléculaire alors qu'il en existe une impliquant l'atome d'azote N3 dans la structure de $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^3]$. En conséquence, le polyèdre de coordination constitué de six atomes d'oxygène des ligands hfac^- et de deux atomes d'azote des groupements pyridil et imidazole est très distordu dans $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^3]$ par rapport à celui observé dans $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$. Ceci a une conséquence dramatique sur le comportement magnétique des deux molécules en phase solide. En effet, $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$ se comporte comme une molécule aimant

contrairement à $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^3]$. La rupture de la liaison hydrogène provoquée par la dissolution du solide dans un solvant non dissociant permet de retrouver un comportement identique pour les deux complexes. Ce comportement a ensuite été rationalisé par une analyse fine basée sur des calculs *ab initio* de type SA-CASSCF/RASSI-SO (voir encadré 2) [22].

La substitution du groupement hfac^- par un groupement tta^- (figure de l'encadré 3) permet d'améliorer significativement les caractéristiques de la molécule aimant $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$ [23]. En effet, le groupement thiophène moins électro-attracteur que le groupement CF_3 augmente la charge négative sur les atomes d'oxygène coordonnés à l'ion Dy^{III} , augmentant ainsi le

Encadré 2

Calculs *ab initio* des propriétés magnétiques et spectroscopiques

Pour modéliser les propriétés magnétiques d'un complexe de lanthanide, principalement gouvernées par les électrons de la couche 4f de l'ion Ln^{III} , une bonne description des états électroniques, en termes d'énergie et de fonction d'onde, est primordiale, tout du moins dans la limite des états accessibles aux températures où le complexe est caractérisé (*i.e.* le bas du spectre énergétique). Pour ce faire, l'approche choisie doit prendre en compte efficacement les différentes configurations possibles pour la couche 4f ainsi que les effets liés à la répulsion électronique, au couplage spin-orbite et au champ cristallin. L'ensemble de ces contraintes explique que l'approche calculatoire la plus communément utilisée à ce jour soit du type CASSCF/CASPT2/RASSI-SO [32] (en particulier implémentée dans le code MOLCAS) [33].

À titre d'exemple, pour les complexes de lanthanide mononucléaires, l'espace actif utilisé dans l'approche CASSCF (« complete active space self-consistent field ») est composé des orbitales et électrons 4f de l'ion Ln^{III} en présence (par exemple dans le cas de l'ion Dy^{III} : 9 électrons dans 7 orbitales 4f). Dans la pratique, ce sont plusieurs calculs CASSCF qui sont réalisés, à savoir un calcul par ensemble d'états de même multiplicité de spin. Par exemple, toujours dans le cas de l'ion Dy^{III} , trois calculs sont réalisés : un pour les états sextet, un pour les états quadruplet et un pour les états doublet.

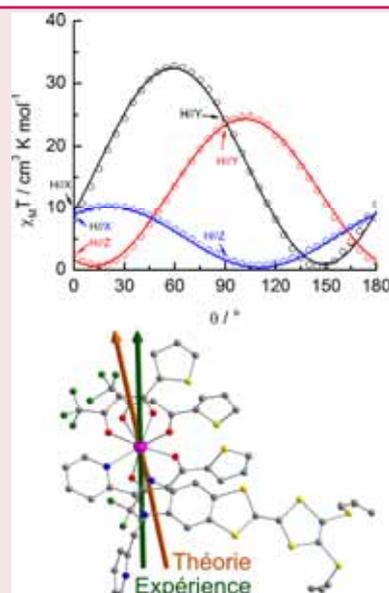
Cependant, un tel espace actif restreint aux orbitales et électrons 4f ne permet pas d'inclure, à ce premier niveau de calcul (*i.e.* CASSCF), les effets de la corrélation électronique dynamique qui peuvent s'avérer primordiaux pour une bonne description de la spectroscopie des systèmes étudiés. Il peut donc s'avérer nécessaire d'ajouter ces effets de corrélation dynamique par une approche perturbative de type CASPT2 (l'approche CASPT2 est une adaptation de l'approche Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2) à une fonction d'onde de référence multidéterminante de type CASSCF).

Dans une dernière étape, il est nécessaire de tenir compte explicitement du couplage spin-orbite. Dans le code MOLCAS susmentionné, le traitement relativiste fait intervenir un hamiltonien quasi relativiste de type Douglas-Kroll-Hess (DKH) n'incluant pas l'interaction de couplage spin-orbite. Il est cependant possible de traiter cette interaction *a posteriori*, via un traitement perturbatif en considérant le couplage spin-orbite comme l'interaction d'états électroniques spin-free, entre eux. Ces états spin-free étant obtenus par un calcul de type CASSCF, cette approche est connue sous l'acronyme RASSI-SO.

Encadré 3

Détermination des pôles magnétiques d'une molécule aimant

L'orientation des pôles magnétiques est une donnée fondamentale d'un aimant sans quoi il est impossible de l'utiliser avec justesse. On ne peut déterminer cette orientation sur une seule molécule aimant. Il est néanmoins possible d'utiliser des subterfuges pour remonter jusqu'à cette orientation : la magnétométrie résolue en angle. Certains critères doivent être respectés pour que cette technique puisse être employée : l'édifice macroscopique que l'on va mesurer doit être constitué de l'empilement de molécules identiques et les molécules doivent toutes être orientées dans la même direction. C'est le cas de molécules cristallisant dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ avec un site métallique et un seul. On mesure alors les variations de l'aimantation en faisant tourner le monocristal autour de trois axes perpendiculaires. Dans chaque plan, la susceptibilité magnétique molaire varie en fonction de l'angle θ entre le champ magnétique appliqué et l'axe α du référentiel du laboratoire selon la formule $\chi_M = \chi_{\alpha\alpha} \cos^2\theta + \chi_{\beta\beta} \sin^2\theta + 2\chi_{\alpha\beta} \sin\theta \cos\theta$. Les mesures réalisées dans les trois plans perpendiculaires permettent d'extraire l'expression du tenseur de la susceptibilité magnétique dans le référentiel du laboratoire (voir figure). En diagonalisant cette matrice, on obtient l'orientation des axes magnétiques principaux de la molécule. Dans le cadre d'une molécule aimant, le moment magnétique est orienté suivant une direction (voir figure), qui correspond à l'orientation des pôles magnétiques. Elle peut alors être comparée à l'orientation calculée. On voit ici que l'accord entre théorie et expérience est satisfaisant : moins de 10° d'écart. Cette technique s'applique également aux complexes paramagnétiques. Elle permet en outre de déterminer le type d'anisotropie magnétique (axiale ou planaire).



Variations angulaires de la susceptibilité magnétique molaire mesurées sur un monocristal. Orientation des pôles magnétiques mesurée et calculée pour la molécule aimant $[\text{Dy}(\text{tta})_3\text{L}^4]$ avec tta^- : 2-thienyl-trifluoroacétate.

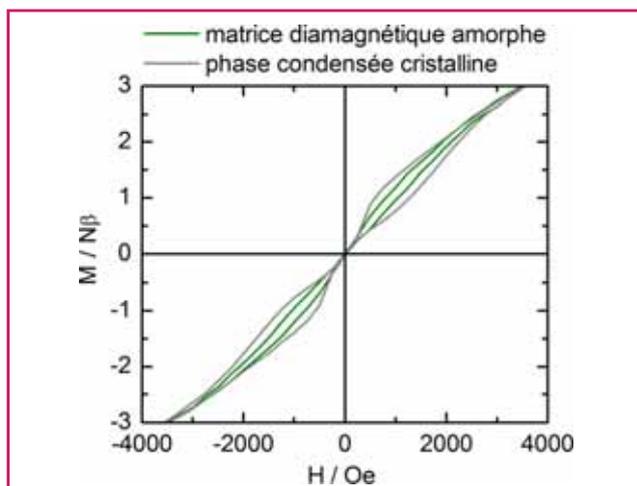


Figure 7 - Cycles d'hystérésis magnétiques mesurés à 2 K sur deux échantillons (cristallin et amorphe) contenant la molécule $[\text{Dy}(\text{tta})_3\text{L}^4]$.

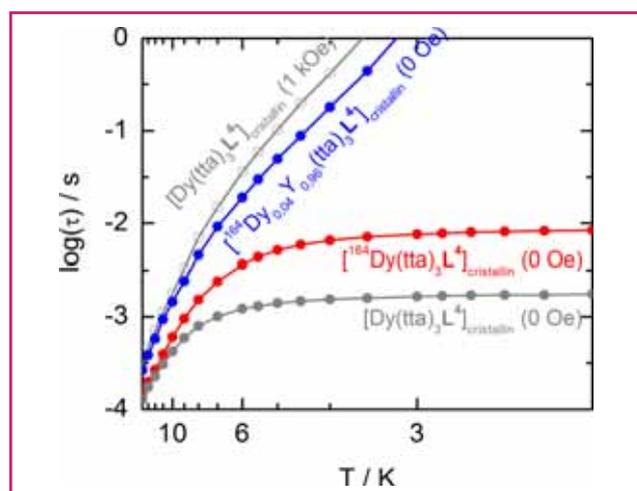


Figure 8 - Variations thermiques du temps de relaxation magnétique (τ) du même objet chimique $[\text{Dy}(\text{tta})_3\text{L}^4]$ dans différents environnements : dilué dans une matrice diamagnétique cristalline ou en phase cristalline pure. L'effet de la substitution isotopique sur le site métallique est également mis en évidence.

champ électrostatique autour de la terre rare. L'éclatement des niveaux d'énergie du multiplet fondamental n'en est que plus important et la barrière énergétique qui sépare les deux orientations possibles du moment magnétique n'en est que plus haute (figure 5). Les calculs *ab initio* permettent également de déterminer, à partir de la structure cristalline de la molécule, l'orientation des pôles magnétiques qui peut être alors confrontée aux mesures réalisées sur un monocristal tournant (encadré 3). L'accord entre théorie et expérience est excellent avec moins de 8° d'écart. Qui plus est, cette molécule est stable en solution et il est alors possible de mesurer l'ouverture du cycle d'hystérésis magnétique aux basses températures aussi bien en solution gelée qu'à l'état cristallin [21]. Néanmoins, les cycles se ferment aux champs magnétiques nuls (figure 7) car la relaxation au travers de la barrière, indépendante de la température, domine le processus thermiquement activé (figure 5).

Cela est particulièrement visible sur les courbes de variation thermique du temps de relaxation magnétique qui sature aux basses températures en champ nul, alors qu'il croît continuellement lorsqu'un champ magnétique modéré (~ 1 kOe) est appliqué (figure 8).

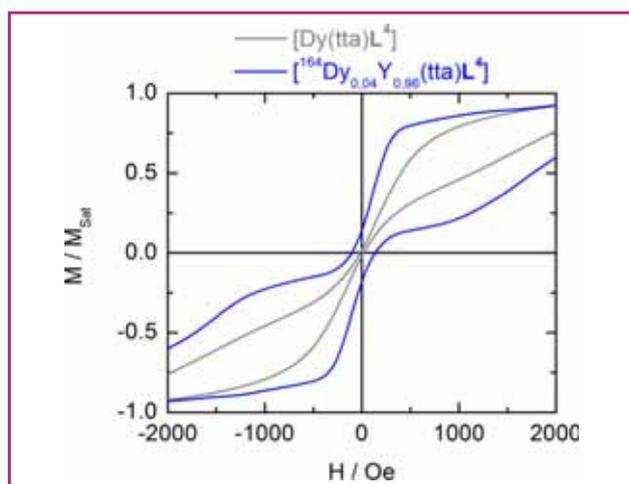


Figure 9 - Cycles d'hystérésis magnétiques de $[\text{Dy}(\text{tta})_3\text{L}^4]$ et $[\text{Dy}_{0,04}\text{Y}_{0,96}(\text{tta})_3\text{L}^4]$ mesurés à 0,5 K.

Afin d'améliorer les performances en champ nul de cet aimant moléculaire, nous avons adopté deux stratégies complémentaires qui visent 1) à minimiser le champ magnétique interne créé par les molécules voisines, et 2) à minimiser la perturbation due à l'action des spins des noyaux sur le moment magnétique électronique (couplage hyperfin). Nous avons ainsi préparé des échantillons contenant la molécule $[\text{Dy}(\text{tta})_3\text{L}^4]$ (4 % molaire) dispersée dans une matrice diamagnétique $[\text{Y}(\text{tta})_3\text{L}^4]$ isomorphe, ainsi que des échantillons pour lesquels l'élément naturel Dy est substitué par un de ses isotopes, le ^{164}Dy de spin nucléaire nul ($I = 0$). En combinant ces deux stratégies, nous avons réussi à ouvrir le cycle d'hystérésis à champ nul aux températures très basses (0,5 K) (figure 9) [24].

Abordons maintenant les différences qui existent entre les propriétés magnétiques des complexes polynucléaires et mononucléaires d'ions lanthanide. L'édifice polynucléaire le plus simple est binucléaire. Deux exemples sont représentés sur la figure 10. $[\text{Dy}(\text{tta})_2\text{L}^5\text{L}^6]_2$ est remarquable à plus d'un titre. D'un point de vue chimique, l'ion Dy^{III} est coordonné à deux ligands différents, fait unique dans la chimie de coordination des TTF. D'un point de vue physique, cette molécule est redox-active avec deux vagues de première oxydation réversibles distinctes pour chacun des ligands L^5 ($E^\circ_1 = 0,42 \text{ V}$ et $E^\circ_2 = 0,89 \text{ V}$) et L^6 ($E^\circ_1 = 0,57 \text{ V}$ et $E^\circ_2 = 0,89 \text{ V}$), ce qui permet d'envisager l'obtention de complexes à valence mixte. De plus, dans $[\text{Dy}(\text{tta})_2\text{L}^5\text{L}^6]_2$ [25], les interactions entre les deux moments magnétiques sont ferromagnétiques alors qu'elles sont antiferromagnétiques dans $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6\text{L}^7]_2$ [26]. En dépit de cette différence, ces deux molécules se comportent comme des aimants à basse température (figure 11). Si le comportement de $[\text{Dy}(\text{tta})_2\text{L}^5\text{L}^6]_2$ n'est guère surprenant eu égard à la nature de son état fondamental (alignement parallèle de deux moments magnétiques), celui de $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6\text{L}^7]_2$ l'est beaucoup plus car son état fondamental est non magnétique (alignement antiparallèle de deux moments magnétiques). $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6\text{L}^7]_2$ peut en quelque sorte être vu comme un aimant non magnétique. Cela se traduit sur les cycles d'hystérésis par une structure en « double papillon » (figure 12). On retrouve un étranglement en champ nul mais beaucoup moins marqué que dans les complexes mononucléaires (aimantation rémanente non nulle) accompagné cette fois d'étranglements à $\pm 1,7 \text{ kOe}$. Dans une vision certes simplifiée mais cohérente, chaque moment magnétique peut être regardé

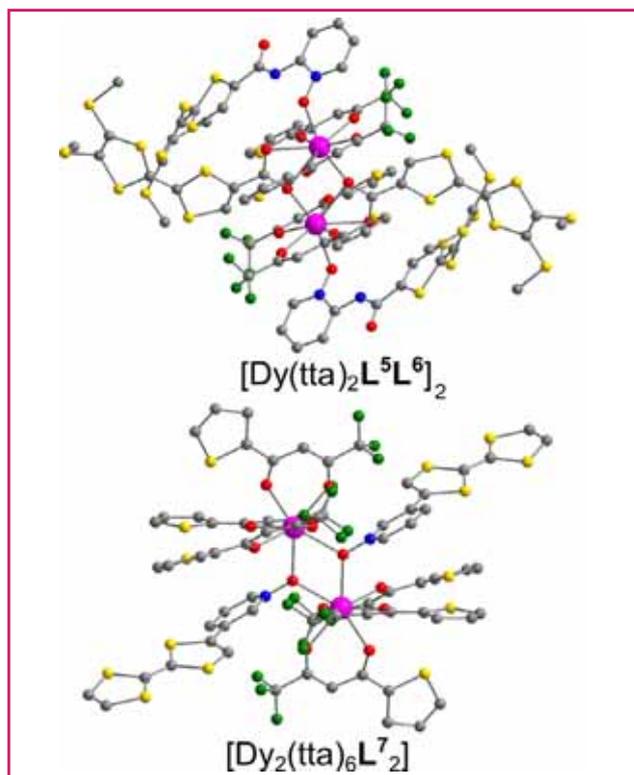


Figure 10 - Structures des complexes $[\text{Dy}(\text{tta})_2\text{L}^5\text{L}^6]_2$ et $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6\text{L}^7]_2$ avec L^5 : 4,5-bis(thiométhyl)-4'-carboxyictétrathiafulvalène, L^6 : 4,5-bis(thiométhyl)-4'-ortho-pyridyl-N-oxide-carbamoyl-tétrathiafulvalène) et L^7 : tétrathiofulvalène-3-pyridine-N-oxyle.

comme un spin effectif d'Ising possédant deux orientations ($|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$). Le couplage entre ces deux spins effectifs donne lieu à quatre niveaux d'énergie $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle$ dégénérés deux à deux. L'évolution sous champ magnétique de ces niveaux est représentée au bas de la figure 12. En champ nul, le processus de relaxation entre les deux états magnétiques $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ nécessite le retournement simultané des deux moments magnétiques, alors qu'au champ dit de croisement, le changement de niveau ne nécessite plus que le retournement d'un seul moment, rendant ainsi le processus plus rapide. De ce fait, l'aimant est moins persistant au croisement de niveau avec une rémanence plus faible. La position en champ du « goulot » est directement liée à l'intensité de l'interaction. On peut ainsi déterminer l'interaction magné-

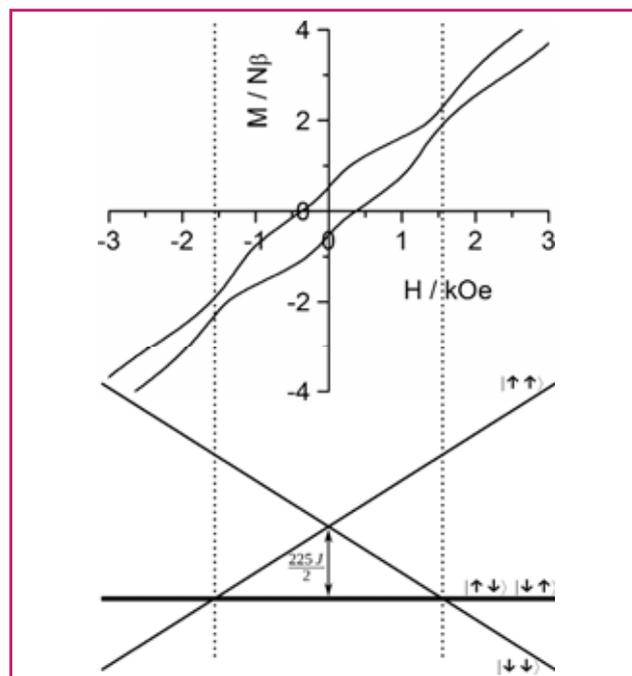


Figure 12 - Cycle d'hystérésis du composé $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6\text{L}^7]_2$ mesuré à 1,5 K à 67 Oe s^{-1} (haut), et diagramme énergétique en champ illustrant les croisements entre niveaux d'énergie (bas).

tique à partir du cycle d'hystérésis. La réalisation de complexes polynucléaires apparaît donc comme une solution, tout comme la substitution isotopique, pour minimiser la relaxation en champ nul et maximiser les performances des molécules aimants.

Corrélation entre propriétés magnétiques et luminescentes dans des molécules d'ions lanthanide à ligands dérivés du tétrathiofulvalène

Au travers des quelques exemples précédents, il a été démontré que les ligands à base de cœur TTF étaient aptes à la construction de complexes d'ions lanthanide présentant individuellement des propriétés de luminescence et de molécule aimant. L'étape suivante consiste à étudier si une synergie existe entre ces deux propriétés car si les complexes moléculaires d'ions lanthanide ont été grandement exploités pour les caractéristiques précédemment citées prises indépendamment, peu de molécules aimants affichent à la fois des propriétés magnétiques et de luminescence.

Comment corréler le magnétisme statique et la luminescence proche infrarouge de l'ion Yb^{III} ? Le complexe cible $[\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$ est obtenu par coordination du précurseur $\text{Yb}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ au ligand L^4 (figure 13) [27]. La variation thermique de la susceptibilité molaire est reproduite en évaluant l'éclatement du champ cristallin considérant l'ion Yb^{III} dans une sphère de coordination de symétrie D_{4d} [28]. Les meilleurs ajustements sont obtenus pour un éclatement du champ cristallin pour lequel les niveaux $M_J = \pm 5/2$ sont fondamentaux. Les premier, deuxième et troisième états excités sont décrits par les états $M_J = \pm 3/2$,

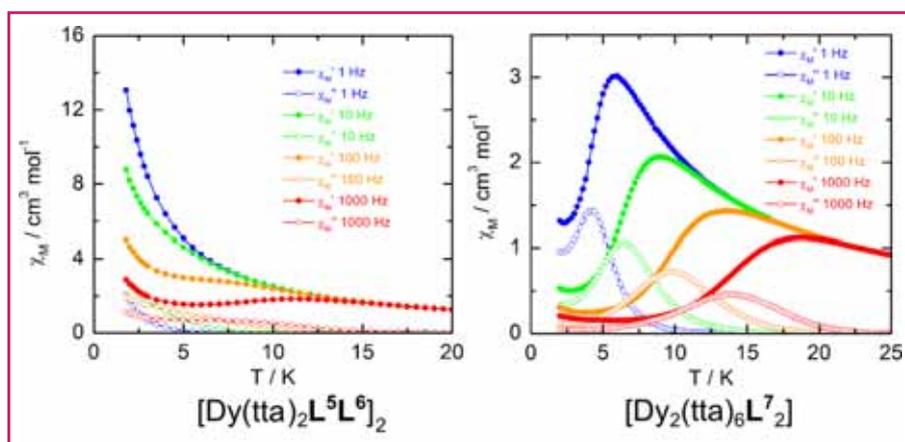


Figure 11 - Variation thermique des deux composantes de la susceptibilité alternative (en phase : χ_M' et en opposition de phase : χ_M'') à plusieurs fréquences du champ magnétique oscillant mesurées sur $[\text{Dy}(\text{tta})_2\text{L}^5\text{L}^6]_2$ et $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6\text{L}^7]_2$ avec un champ statique extérieur nul.

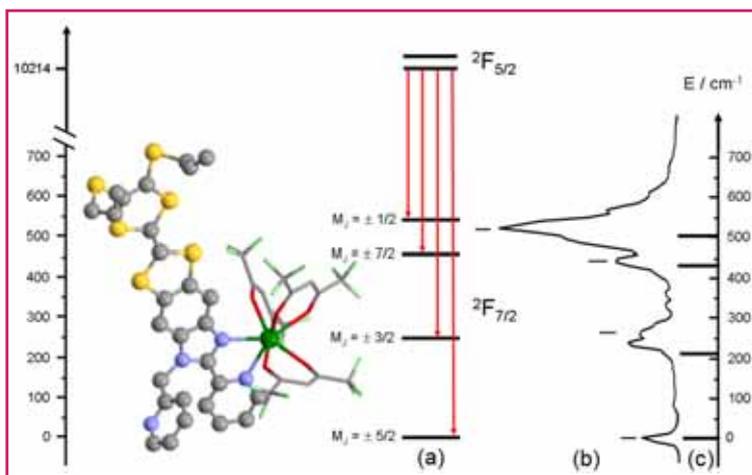


Figure 13 - Éclatements énergétiques du multiplet fondamental de l'ion Yb^{III} dans le complexe $[\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$ (à gauche) calculés à partir de la susceptibilité magnétique (a), de la luminescence (b) et des calculs MS-CASPT2 (c).

$\pm 7/2$ et $\pm 1/2$. L'irradiation à $21\,740\text{ cm}^{-1}$ des transferts de charge intra-ligand $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ provoque l'émission centrée sur l'ion Yb^{III} et attribuée aux transitions ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ (figure 13). La luminescence de l'ion Yb^{III} est sensibilisée via le chromophore TTF (L^4), toujours par un effet antenne. La durée de vie de l'état luminescent est mesurée à $14,6\ \mu\text{s}$. Les séparations énergétiques entre les composantes des spectres d'émission sont en accord avec les levées de dégénérescence calculées à partir de la simulation des courbes de susceptibilité magnétique. Cette corrélation expérimentale est confortée par les résultats de calculs MS-CASPT2/RASSI-SO (encadré 2) effectués à partir de la structure cristallographique. Contrairement aux calculs précédemment effectués sur les complexes de Dy^{III} , il est primordial pour ce composé d'inclure les effets de corrélation dynamique au travers du traitement perturbatif MS-CASPT2 pour rationaliser l'éclatement énergétique du champ cristallin dans ce composé. À ce niveau de calcul, le facteur de Landé $g_z = 5,71$ est compatible avec l'état fondamental $M_J = \pm 5/2$ tandis que l'éclatement énergétique calculé ($0, 210, 436$ et 503 cm^{-1}) est parfaitement en accord avec ceux déterminés à partir des données magnétiques (0 cm^{-1} , $M_J = \pm 3/2$ (251 cm^{-1}), $M_J = \pm 7/2$ (459 cm^{-1}) et $M_J = \pm 1/2$ (544 cm^{-1})) et de la luminescence ($0, 284, 448$ et 533 cm^{-1}) [27].

Pour sa part, le complexe dinucléaire de formule $[\text{Yb}(\text{tta})_2\text{L}^5\text{L}^6]_2$ présente un comportement de molécule aimant, ce qui reste peu commun pour l'ion Yb^{III} [29]. Il présente également une luminescence infrarouge centrée sur l'ion Yb^{III} . Il s'agit donc d'une molécule aimant luminescente redox. L'éclatement du champ cristallin autour des deux ions Yb^{III} peut être évalué en utilisant la même méthode que précédemment, mais en considérant cette fois un environnement de symétrie D_{2d} et des interactions (d'échange et dipolaire) via les ponts carboxylates. Dans un souci d'éviter une « surparamétrisation », J est fixé égal à zéro même si de faibles interactions ferromagnétiques ($+ 0,05\text{ cm}^{-1}$) ont pu être évaluées dans un premier temps. Le meilleur ajustement est obtenu pour le niveau fondamental majoritairement décrit par les états $M_J = \pm 7/2$ pour le multiplet fondamental ${}^2\text{F}_{7/2}$. Les premier, deuxième et troisième états excités sont décrits par les états $M_J = \pm 1/2$ ($+ 2,57\text{ cm}^{-1}$), $\pm 3/2$ ($+ 246\text{ cm}^{-1}$) et $\pm 5/2$ ($+ 397\text{ cm}^{-1}$). La stabilisation du M_J de plus grande valeur s'explique par la déformation planaire du polyèdre de coordination qui est favorable à l'obtention d'un système Ising

lors de l'utilisation d'ion prolata [29]. La stabilisation des états $M_J = \pm 7/2$ et leur caractère Ising entraînent un comportement de molécule aimant pour ce composé. L'étude des données de susceptibilité alternative montre que le temps de relaxation suit une loi d'Arrhénius avec une barrière d'anisotropie de $14,7(5)\text{ cm}^{-1}$ entre les états $M_J = \pm 7/2$ et $\pm 1/2$. L'irradiation à $20\,000\text{ cm}^{-1}$ des bandes d'absorption inter-ligands ($\text{tta}^- \rightarrow \text{L}^5$) $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO} - 3 \rightarrow \text{LUMO}$ et $\text{HOMO} - 1 \rightarrow \text{LUMO} + 2$ induit la luminescence de l'ion Yb^{III} . Le signal émissif est décomposé en quatre contributions centrées à 0 cm^{-1} , $+ 16\text{ cm}^{-1}$, $+ 277\text{ cm}^{-1}$ et $+ 510\text{ cm}^{-1}$. L'écart énergétique entre les deux premières contributions émissives ($+ 16\text{ cm}^{-1}$) est parfaitement en accord avec la barrière d'anisotropie ($+ 14,7\text{ cm}^{-1}$) déterminée à partir des mesures ac et ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur que l'écart énergétique calculé par l'ajustement de la susceptibilité magnétique (dc) (figure 14).

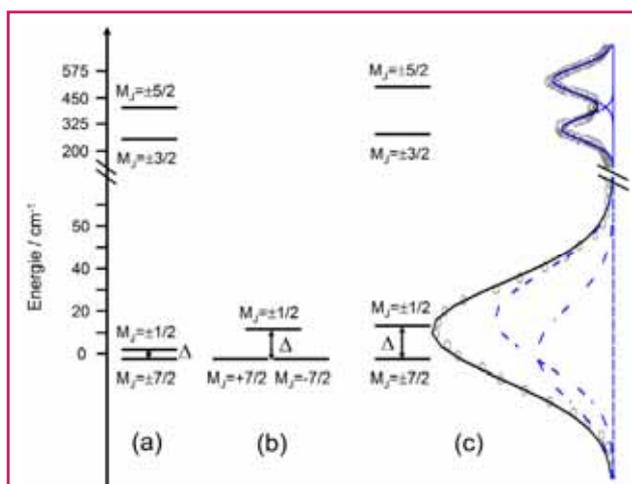


Figure 14 - Barrière d'anisotropie déterminée pour $[\text{Yb}(\text{tta})_2\text{L}^5\text{L}^6]_2$ à partir de l'ajustement dc (a), ac (b) et du spectre de luminescence (c).

Conclusion

Les ions lanthanide ont des applications dans de nombreux domaines tels que les aimants permanents, les technologies high-tech ou encore le domaine biomédical. Pour leur part et jusqu'à récemment, les ligands de la famille des tétrathiofulvalènes ont été fortement développés pour leurs propriétés de conduction électronique ou pour être associés à des ions de la première série de transition. Nous avons démontré qu'ils pouvaient également être associés à des ions lanthanide dans des complexes de coordination et être utilisés comme agent structurant et comme chromophore organique pour l'observation de propriétés magnétiques remarquables et pour la sensibilisation de la luminescence des ions lanthanide. La compréhension des propriétés physico-chimiques de ces nouvelles molécules est approfondie à l'aide de corrélations magnéto-structurales et de calculs de chimie quantique. L'association des ions lanthanide et des ligands dérivés du fragment TTF est récente mais a déjà donné des résultats significatifs dans le domaine du magnétisme moléculaire. Ces systèmes sont le point de départ vers l'élaboration de molécules à propriétés multiples alliant également des propriétés de (photo)conductivité électronique ou de commutation grâce à l'utilisation de ligands électrodonneurs dérivés du fragment TTF. Ces systèmes présentent également des prédispositions à la mise en forme de dispositifs avec l'utilisation de ligands ancillaires fluorés aptes

à la formation de couches minces par sublimation ou à la déposition sur surface d'or.

Les auteurs remercient les différentes personnes qui ont été impliquées dans le travail présenté dans ces lignes et tout spécialement Kevin Bernot, Goulven Cosquer, Min Feng, Stéphane Golhen, Thierry Guizouarn, Julie Jung, Bertrand Lefeuvre, Yann Le Gal, Olivier Maury et Lahcène Ouahab. Un remerciement tout particulier est adressé aux soutiens financiers sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour : l'Université de Rennes 1, le CNRS, la Région Bretagne, Rennes Métropole, FEDER, les centres de calcul intensif GENCI IDRIS-CINES et l'Agence Nationale de la Recherche (N° ANR-13-BS07-0022-01).

Notes et références

- [1] Le prométhium (abondance : $4,5 \times 10^{-10}$ ppm) ne présente pas d'isotope stable. Il n'en existerait que quelques centaines de grammes à la surface du globe.
- [2] Abondances des terres rares : 66 ppm (cérium), 18 ppm (lanthane), 9,1 ppm (praséodyme), 24 ppm (néodyme), $4,5 \times 10^{-10}$ ppm (prométhium), 7 ppm (samarium), 0,5 ppm (europium), 6,1 ppm (gadolinium), 1,2 ppm (terbium), 4,5 ppm (dysprosium), 1,4 ppm (holmium), 3,5 ppm (erbium), 0,5 ppm (thulium), 3,1 ppm (ytterbium) et 0,8 ppm (lutétium).
- [3] Poisson R., La guerre des terres rares, *L'Act. Chim.*, **2012**, 369, p. 47.
- [4] Kaltsoyannis N., Scott P., *The f elements*, Oxford Chemistry Primers, **1999**.
- [5] Weissman S.I., Intramolecular energy transfer, the fluorescence of complexes of europium, *J. Chem. Phys.*, **1942**, 10, p. 214.
- [6] Crosby G.A., Kasha M., Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates, *Spectrochim. Acta*, **1958**, 10, p. 377.
- [7] Kleinerman M., Energy migration in lanthanide chelates, *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, p. 2370.
- [8] a) Sénéchal K., Toupet L., Ledoux I., Zyss J., Le Bozec H., Maury O., First lanthanide dipolar complexes for second-order nonlinear optics, *Chem. Com.*, **2004**, p. 2180; b) Piszczek G., Maliwal B.P., Gryczynski I., Dattelbaum J., Lakowicz J.R., Multiphoton ligand-enhanced excitation of lanthanides, *J. Fluoresc.*, **2001**, 11, p. 101; c) Andraud C., Maury O., Lanthanide complexes for nonlinear optics: from fundamental aspects to applications, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, p. 4357.
- [9] Pointillart F., Le Gal Y., Golhen S., Cador O., Ouahab L., 4fgadolinium(III) complex involving tetrathiafulvalene-amido-2-pyrimidine-1-oxide as a ligand, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, p. 4631.
- [10] a) Casida M.E., Time-dependent density-functional response theory for molecules (World Scientific, Singapore, 1995), *Recent Advances in Density Functional Methods*, vol. 1, p. 155-192; b) Ullrich C., *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications*, Oxford Graduate Texts, Oxford University Press, **2012**.
- [11] Pointillart F., Cauchy T., Maury O., Le Gal Y., Golhen S., Cador O., Ouahab L., Tetrathiafulvalene-amido-2-pyridine-N-oxide as efficient charge-transfer antenna ligand for the sensitization of Yb^{III} luminescence in a series of lanthanide paramagnetic coordination complexes, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, p. 11926.
- [12] a) Pointillart F., Maury O., Le Gal Y., Golhen S., Cador O., Ouahab L., 4-(2-tetrathiafulvalenyl-ethenyl)pyridine (TTF-CH=CH-Py) radical cation salts containing poly(β -diketonate) rare earth complexes: synthesis, crystal structure, photoluminescent and magnetic properties, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, p. 7421; b) Pointillart F., Bourdolle A., Cauchy T., Maury O., Le Gal Y., Golhen S., Cador O., Ouahab L., In solution sensitization of Er(III) luminescence by the 4-tetrathiafulvalene-2,6-pyridinedicarboxylic acid dimethyl antenna ligand, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, p. 978.
- [13] Feng M., Pointillart F., Le Guennic B., Lefeuvre B., Golhen S., Cador O., Maury O., Ouahab L., Unprecedented sensitization of visible and near-infrared lanthanide luminescence by using a tetrathiafulvalene-based chromophore, *Chem. Asian J.*, **2014**, 9, p. 2814.
- [14] Pintacuda G., John M., Su X.-C., Otting G., NMR structure determination of protein-ligand complexes by lanthanide labeling, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, p. 206.
- [15] a) Caravan P., Ellison J.J., McMurry T.J., Lauffer R.B., Gadolinium(III) chelates as MRI contrast agents: structure, dynamics, and applications, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, p. 2293; b) Caravan P., Strategies for increasing the sensitivity of gadolinium based MRI contrast agents, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, p. 512.
- [16] Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M.A., Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets, *Nature*, **1993**, 365, p. 141.
- [17] Gatteschi D., Sessoli R., Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, p. 268.
- [18] Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara S., Kaizu Y., Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecule level, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 8694.
- [19] Woodruff D.N., Wimpenny R.E.P., Layfield R.A., Lanthanide single-molecule magnets, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, p. 5110.
- [20] Rinehart J.D., Long J.R., Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, p. 2078.
- [21] Cosquer G., Pointillart F., Golhen S., Cador O., Ouahab L., Slow magnetic relaxation in condensed versus dispersed dysprosium(III) mononuclear complexes, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, p. 7895.
- [22] Jung J., Cador O., Bernot K., Pointillart F., Luzon J., Le Guennic B., Influence of the supramolecular architecture on the magnetic properties of a Dy^{III} single-molecule magnet: an ab initio investigation, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2014**, 5, p. 2267.
- [23] da Cunha T.T., Jung J., Boulon M.-E., Campo G., Pointillart F., Pereira C.L.M., Le Guennic B., Cador O., Bernot K., Pineider F., Golhen S., Ouahab L., Magnetic poles determinations and robustness of memory effect upon solubilisation in a Dy^{III}-based single ion magnet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 16332.
- [24] Pointillart F., Bernot K., Golhen S., Le Guennic B., Guizouarn T., Ouahab L., Cador O., Magnetic memory in an isotopically-enriched isolated single-molecule, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 1504.
- [25] Pointillart F., Golhen S., Cador O., Ouahab L., Slow magnetic relaxation in a redox-active tetrathiafulvalene-based ferromagnetic dysprosium complex, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, p. 4558.
- [26] Pointillart F., Le Gal Y., Golhen S., Cador O., Ouahab L., Single-molecule magnet behaviour in a tetrathiafulvalene-based electroactive anti-ferromagnetically coupled dinuclear dysprosium(III) complex, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, p. 10397.
- [27] Cosquer G., Pointillart F., Le Guennic B., Golhen S., Cador O., Guyot Y., Brenier A., Maury O., Ouahab L., Alkylation effects in lanthanide complexes involving tetrathiafulvalene chromophores: experimental and theoretical correlation between magnetism and near-infrared emission, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, p. 69.
- [28] a) Orbach R., Spin-lattice relaxation in rare-Earth salts, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A*, **1961**, 264, p. 458; b) Rudowicz C., Transformation relations for the conventional Okq and normalised $O'kq$ Stevens operator equivalents with $k = 1$ to 6 and $-k \leq q \leq k$, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1985**, 18, p. 1415.
- [29] Pointillart F., Le Guennic B., Golhen S., Cador O., Maury O., Ouahab L., A redox-active luminescent ytterbium based single molecule magnet, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, p. 615.
- [30] Wudl F., Wobschall D., Hufnagel E.J., Electrical conductivity by the bis(1,3-dithiole)-bis(1,3-dithiolium) system, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, p. 670.
- [31] Ferraris J., Cowan D.O., Walatka V., Perlestein J.H., Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, p. 948.
- [32] a) Luzon J., Sessoli R., Lanthanides in molecular magnetism: so fascinating, so challenging, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, p. 13556; b) Chibotaru L., Ungur L., Soncini A., The origin of nonmagnetic Kramers doublets in the ground state of dysprosium triangles: evidence for a toroidal magnetic moment, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p. 4126.
- [33] Aquilante F. et al., MOLCAS 7: the next generation, *J. Comput. Chem.*, **2010**, 31, p. 224.



O. Cador



B. Le Guennic



F. Pointillart

Olivier Cador est maître de conférences, Boris Le Guennic et Fabrice Pointillart sont chargés de recherche au CNRS, Institut des Sciences chimiques de Rennes*.

Boris Le Guennic a reçu le prix Jeune chercheur de la division Chimie Physique SCF/SFP en 2014.

Fabrice Pointillart a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2014.

* Institut des Sciences chimiques de Rennes, UMR CNRS 6226, Université de Rennes 1, 263 avenue du Général Leclerc, F-35042 Rennes Cedex. Courriels : olivier.cador@univ-rennes1.fr ; boris.leguennic@univ-rennes1.fr ; fabrice.pointillart@univ-rennes1.fr

Les métaux carbonyles

Une plateforme moléculaire pour l'imagerie bimodale vibrationnelle et de luminescence

Sylvain Clède

Résumé Grâce à leurs propriétés vibrationnelle et de luminescence, les métaux carbonyles sont des candidats idéaux pour réaliser une imagerie bimodale cellulaire. Le fil conducteur de cette recherche a été la mise au point, l'étude et l'utilisation d'un cœur rhénium tris-carbonyle [LRe(CO)₃X] (L = pyridyl-1,2,3-triazole et X = Cl⁻), dit SCoMPI (« single core multimodal probe for imaging »), combinant les modalités d'absorption infrarouge (IR) et de luminescence sur une structure moléculaire unique, stable en milieu biologique. Des cartes IR et de luminescence ont été réalisées sur des cellules incubées avec un premier dérivé SCoMPI ; leur correspondance a démontré l'intégrité en milieu cellulaire et la pertinence en tant qu'agent bimodal d'une telle unité. Il était alors possible de l'envisager comme une plateforme moléculaire de spectroscopie corrélative, greffable à toute molécule biologique d'intérêt. Une première application à la détection d'un dérivé œstrogénique a mis en évidence tout son potentiel pour le traçage de molécules. L'étude approfondie de l'influence de substituants du ligand L sur la pénétration cellulaire de sondes SCoMPI a permis de mieux comprendre les paramètres influant sur leur internalisation. Le suivi IR/luminescence en temps réel de sa translocation a montré l'intérêt de ces objets pour l'imagerie de cellules vivantes.

Mots-clés Sonde métal carbonyle, traçage de molécules, imagerie cellulaire vibrationnelle, luminescence, spectroscopies corrélatives, spectromicroscopies, rayonnement synchrotron.

Abstract From metal carbonyls to single core multimodal probes for imaging
Metal carbonyls are ideal candidates for bimodal bio-imaging due to their appropriate vibrational and luminescence properties. The main focus of this work has been the development, the study and the use of a rhenium tris-carbonyl unit [LRe(CO)₃X] (L = pyridyl-1,2,3-triazole, X = Cl⁻), named SCoMPI ("single core multimodal probe for imaging"), combining vibrational and luminescent modalities on a unique molecular moiety, robust in biological media. Since infrared and luminescent sub-cellular mappings of this first SCoMPI compound were consistent, its integrity and relevance as a bimodal imaging agent were demonstrated. A first bio-application to track an estrogen derivative showed that SCoMPIs have a great potential as luminescent and vibrational tags. The in-depth study of the influence of pendant groups on its cellular uptake allowed a better understanding of the parameters involved. Successful bimodal live-cell imaging highlighted that SCoMPIs could be used as imaging agents in living cells.

Keywords Metal carbonyl probe, molecule tracking, vibrational and luminescence cell-imaging, correlative spectroscopies, synchrotron-based spectromicroscopies.

Le monde vivant est constitué d'une multitude de biomolécules, chacune ayant une réponse propre à un *stimulus* extérieur. Détecter une molécule particulière (« l'aiguille ») dans cet environnement complexe (« la botte de foin ») n'est donc pas chose aisée. Une voie consiste à singulariser la molécule d'intérêt, en lui conférant un signal univoque qui permettra de la révéler sans aucune ambiguïté. La détection sera d'autant plus fiable que la molécule présente des modalités (singularités) multiples, que l'on peut sonder selon des approches différentes afin de conforter sa localisation. La détection simultanée des compartiments de la cellule (comme le noyau, l'appareil de Golgi ou le réticulum endoplasmique) peut permettre d'identifier des interactions entre les organites et la molécule d'intérêt, et donc de comprendre son activité biologique.

L'enjeu de ce travail est de mettre au point une sonde « Shiva » (figure 1), détectable selon diverses techniques complémentaires et greffable sur des molécules d'intérêt biologique afin de déterminer leur localisation subcellulaire.

Les métaux carbonyles : des sondes infrarouge et de luminescence

La spectroscopie infrarouge (IR) et les méthodes d'imagerie vibrationnelle présentent de nombreux atouts : faible énergie mise en jeu, pénétration accrue du rayonnement, signature propre à chaque fonction chimique ; elles sont ainsi de plus en plus utilisées pour la résolution de problématiques biologiques. Les métaux carbonyles sont des complexes de métaux de transition comportant au moins un ligand monoxyde de carbone (CO) dans leur sphère de coordination. Leur robustesse en environnement biologique et leurs propriétés spectrales en font des structures moléculaires de choix pour une imagerie vibrationnelle et de luminescence en milieu biologique. Les métaux carbonyles présentent en effet des bandes d'absorption IR intenses en dehors de tout signal cellulaire, dans la fenêtre dite de transparence des cellules entre 1 800 et 2 200 cm⁻¹, ce qui permet une détection univoque en milieu cellulaire [1-2], et même de les quantifier [3].

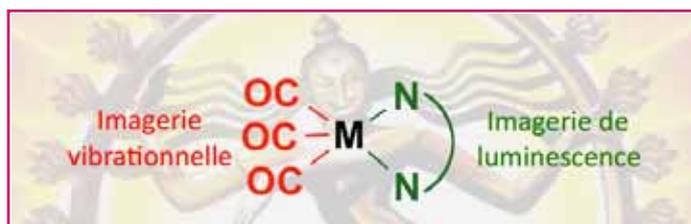


Figure 1 - Molécule « Shiva » pour une imagerie bimodale, par spectroscopie infrarouge grâce aux groupes carbonyles CO, et par luminescence grâce à l'interaction entre le métal M et le ligand hétéroaromatique N^AN.

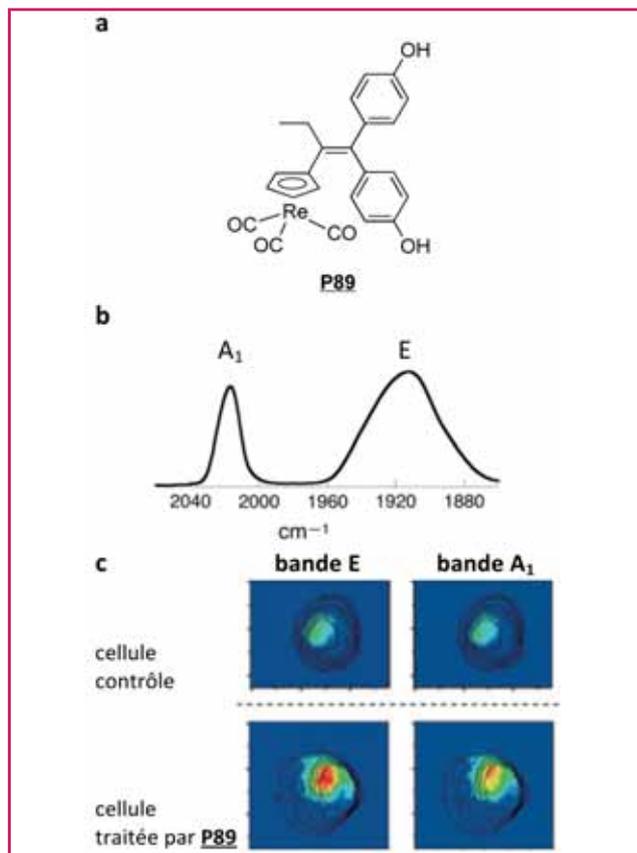


Figure 2 - a) Structure du composé P89. b) Spectre IRTF de P89 avec mise en évidence des bandes carbonyles A₁ et E. c) Cartographies AFMIR pour les bandes E et A₁ sur cellules mammaires MDA-MB-231 : signal intense pour les cellules incubées avec P89 (1 h, 10 μM) (ligne du bas), signal résiduel pour les cellules contrôles (ligne du haut). Voir [5].

Récemment, le développement de techniques d'imagerie vibrationnelle a permis d'étudier la distribution cellulaire de nombreux métaux carbonylés [4].

De géométrie locale C_{3v} (en chaise de piano), le fragment rhénium tris-carbonyle (Re(CO)₃) présente deux bandes intenses de vibration, d'étiquettes de symétrie E et A₁, respectivement à 1 920 et 2 025 cm⁻¹, dans la fenêtre de transparence cellulaire (figure 2b). Nous avons ainsi imagé un complexe de rhénium tris-carbonyle Re(CO)₃, analogue du tamoxifène (P89) (figure 2a), connu comme anti-œstrogène se fixant dans les cellules mammaires, par la technique AFMIR couplant microscopie à champ proche (AFM) et détection par excitation dans l'infrarouge (IR) [5] (figure 2 et encadré 1).

Afin de valider la technique AFMIR, nous avons réalisé une première expérience de spectroscopie corrélative en comparant la cartographie IR de P89 obtenue par spectromicroscopie (SM) infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) utilisant un

rayonnement synchrotron (SR) (encadré 2) avec la localisation nucléaire du composé 4',6'-diamidino-2-phénylindole (communément appelé DAPI, marqueur fluorescent du noyau cellulaire) [6]. Les deux études (AFMIR et SM-IRTF-SR) ont permis de conclure à une localisation nucléaire possible de P89.

En outre, un choix judicieux du ligand ancillaire L dans les complexes [LM(CO)_nX] (M = métal, X = pyridine ou Br⁻, Cl⁻) permet de réaliser sous irradiation dans le proche UV des transferts de charge métal-ligand (TCML), les états excités atteints pouvant se désexciter par voie radiative [7]. Ces complexes luminescents ont été très largement étudiés [8] et leurs propriétés d'absorption/émission peuvent être modulées en faisant varier la nature de L et de X. En raison de sa facilité de préparation, son inertie chimique, sa photostabilité et ses propriétés photophysiques (longue durée de vie des états excités, large déplacement de Stokes), le fragment LRe(CO)₃ est de loin le plus décrit dans la littérature pour les applications luminescentes des métaux carbonylés en milieu biologique [9]. Les ligands L de type bipyridine (bipy) et orthophénantroline sont les plus communément utilisés dans l'élaboration de complexes [LRe(CO)₃X]⁺⁰ [7]. La fonctionnalisation de ces ligands est toutefois difficile [10] et des ligands plus facilement greffables ont donc été développés. C'est le cas du pyridyl-1,2,3-triazole (ou pyta) [10], élaboré par cycloaddition alcyne-azoture catalysée par le cuivre(I) (réaction CuAAC) entre l'éthynylpyridine et une fonction azoture. Nous avons décidé d'introduire ce ligand pyta dans la sphère de coordination de Re(CO)₃ pour lui conférer des propriétés de luminescence.

Considérant les travaux antérieurs et nos propres travaux, la pertinence des métaux carbonylés en tant que sonde vibrationnelle d'une part et sonde luminescente d'autre part était donc établie. Mais ces deux modalités n'avaient jusqu'alors jamais été combinées sur une même unité moléculaire. Actuellement, l'essentiel des sondes bimodales (fluorescence/IRM, fluorescence/radio-imagerie...) décrites dans la littérature résulte de la conjugaison de deux fragments moléculaires, chacun porteur d'une modalité [11]. Les structures obtenues sont donc de haut poids moléculaire et engendrent un fort encombrement stérique, ce qui risque de modifier les propriétés physico-chimiques des objets à marquer, en particulier si ces derniers sont de bas poids moléculaire.

Pourquoi ne pas envisager les métaux carbonylés comme un agent d'imagerie multimodal, permettant de corréler des méthodes spectroscopiques alternatives et complémentaires sur une unique structure moléculaire, de faible poids moléculaire ?

Définition et validation du concept SCoMPI

L'objectif premier était de montrer la faisabilité d'un couplage de deux spectroscopies grâce à un unique cœur moléculaire. Nous avons développé un fragment bimodal centré sur un cœur moléculaire unique [(pyta)Re(CO)₃Cl], dit SCoMPI (« single core multimodal probe for imaging »), permettant de combiner imagerie IR et de luminescence (figure 3a).

La pertinence de l'utilisation du fragment SCoMPI en tant qu'agent bimodal d'imagerie cellulaire IR/luminescence a été apportée par l'étude du composé SCoMPI-C₁₂N₃ (figure 3b) sur des cellules du cancer du sein. Comme le montre la figure 3c, les cartographies cellulaires selon ces deux modalités sont cohérentes, démontrant l'intérêt du cœur SCoMPI [12]. Ce composé a également fait l'objet d'une étude de traitement d'image réalisée sur la ligne synchrotron IRENI (SRC, Madison, E.-U.) [13].

Première bio-application au traçage intracellulaire

Pour illustrer l'utilité d'un cœur SCoMPI en tant que traqueur de molécules, nous avons greffé de manière covalente une unité SCoMPI au mestranol pour obtenir un dérivé œstrogénique SCoMPI-C₃-mestranol [14], pouvant être internalisé après incubation cellulaire (figure 4). S'appuyant sur la bimodalité IR/luminescence du cœur SCoMPI précédemment éprouvée, le composé SCoMPI-C₃-mestranol a été imagé

dans deux lignées cellulaires selon des techniques d'imagerie indépendantes :

- ses caractéristiques vibrationnelles ont été sondées par spectrophotométrie IRTF et spectromicroscopie IRTF basée sur un rayonnement synchrotron (ligne SMIS, synchrotron SOLEIL et ligne IRENI, SRC, Madison), par AFMIR et par microscopie confocale Raman (en collaboration avec Sophie Lecomte, CBM, Bordeaux) ;
- son émission de luminescence a été détectée par microscopie de fluorescence (champ large et confocal) et

Encadré 1

La technique de détection AFMIR ou le couplage d'un microscope à force atomique (AFM) à une excitation dans l'infrarouge (IR)

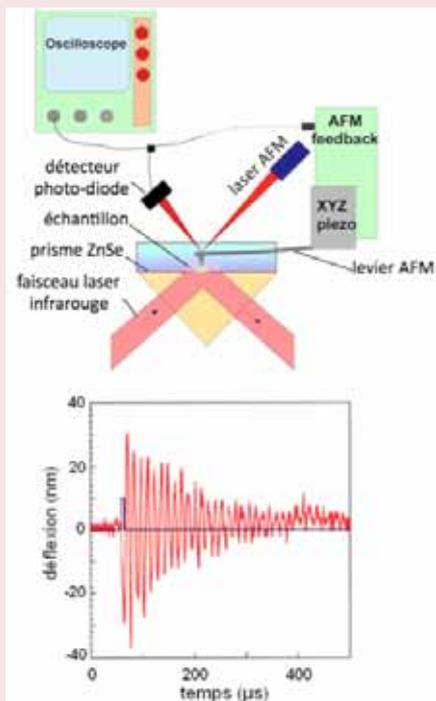
Alexandre Dazzi et ses collaborateurs ont développé et breveté une méthode d'imagerie submicrométrique, dite AFMIR, basée sur le couplage de la microscopie à force atomique (AFM) et de l'absorption d'un rayonnement infrarouge (IR) [a-b].

L'élément à visualiser (bactérie, cellule...) est placé sur un prisme de ZnSe. Transparent dans l'infrarouge, il permet l'irradiation du composé par un faisceau laser pulsé IR, rayonnement particulièrement adapté aux milieux biologiques. Moins énergétique en effet que les rayonnements visibles ou ultraviolets utilisés lors de l'excitation de fluorescence, il présente également l'avantage d'être peu diffusé par les tissus vivants. L'énergie mise en jeu (de l'ordre du millier de cm⁻¹) est à même d'occasionner des transitions vibrationnelles, caractéristiques de fonctions chimiques communément retrouvées dans le vivant – comme par exemple les lipides : vibration d'élongation ν(C-H) = 3 000 cm⁻¹ ; amides : vibration d'élongation ν(C=O) = 1 600-1 700 cm⁻¹ (amide I) ; déformation angulaire δ(H-N-C) = 1 550 cm⁻¹ (amide II) ; ADN : vibrations d'élongation symétrique (1 240 cm⁻¹) et antisymétrique (1 080 cm⁻¹) des phosphates.

Ainsi, dès lors qu'une molécule présente une fonction chimique absorbant le rayonnement laser, un échauffement local se produit et une onde acoustique est émise. Le levier AFM en contact avec l'objet d'étude subit cette onde et oscille alors selon ses modes propres de vibration. Le phénomène est qualifié de « photothermal induced resonance » (PTIR). Tel un diapason qui, frappé plus fortement, verra l'amplitude de ses modes propres augmenter, ceux du levier seront d'autant plus sollicités que l'absorption du rayonnement sera importante. En balayant la pointe AFM dans le plan d'étude, la cartographie chimique de la bande étudiée est donc obtenue.

[a] Dazzi A. *et al.*, High frequency deflection measurement of IR absorption, Brevet WO/2008/143817, 2008.

[b] Dazzi A. *et al.*, AFM-IR: combining atomic force microscopy and infrared spectroscopy for nanoscale chemical characterization, *Appl. Spectrosc.*, 2012, 66, p. 1365.



Montage AFMIR, impulsion laser (noir) et courbe de déflexion du levier AFM (rouge).

Encadré 2

Pourquoi utiliser un rayonnement infrarouge issu d'une source synchrotron ?

Le rayonnement synchrotron est une lumière émise par des électrons relativistes qui tournent dans un anneau de stockage (quasiment à la vitesse de la lumière). L'émission se fait tangentiellement à la trajectoire dans un faisceau extrêmement fin, lorsque l'on courbe la trajectoire des électrons avec un champ magnétique (force de Lorentz).

Si l'on souhaite imager une molécule dans une cellule (diamètre de l'ordre de 20 à 50 µm), il faut être capable de focaliser un grand nombre de photons sur une région de quelques micromètres carrés. Le rayonnement synchrotron répond à ce besoin : en raison de sa grande brillance (puissance émise par unité de surface de la source et par unité d'angle solide), il permet de produire sur une zone de quelques micromètres carrés plus de cent fois plus de photons infrarouges qu'une source thermique classique. Grâce au rayonnement synchrotron, on bénéficie donc d'un très bon rapport signal sur bruit, même à l'échelle subcellulaire.

- Plus d'informations : www.synchrotron-soleil.fr

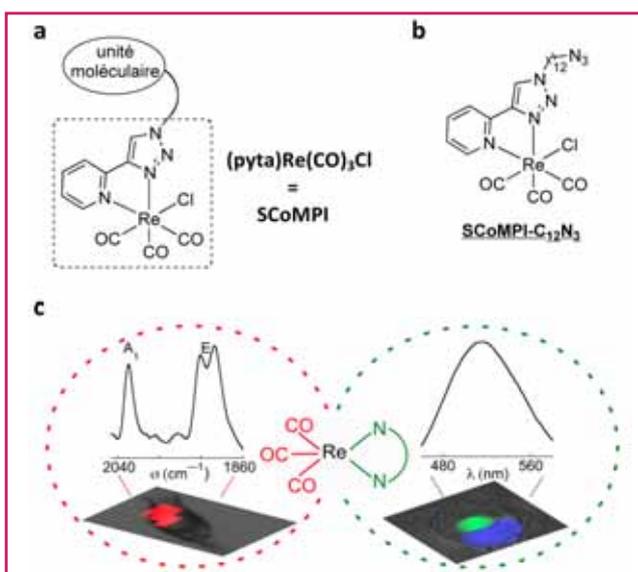


Figure 3 - a) Définition du fragment SCoMPI ; b) structure de SCoMPI-C₁₂N₃ ; c) bimodalité IR/luminescence validée. Voir [12].

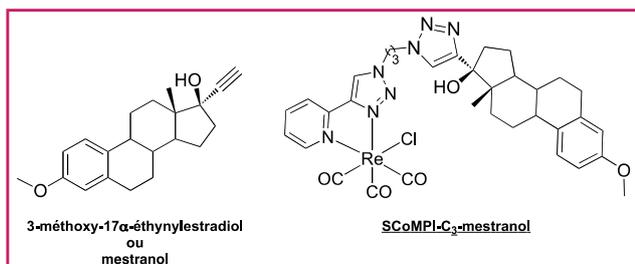


Figure 4 - Structure du mestranol (gauche) et du dérivé SCoMPI-C₃-mestranol (droite). Voir [14].

par spectromicroscopie UV basée sur un rayonnement synchrotron (ligne DISCO, synchrotron SOLEIL).

Cet ensemble de techniques vibrationnelles et de luminescence a permis d'établir que le conjugué s'accumulait majoritairement dans l'appareil de Golgi, organe mis en évidence par un marquage fluorescent (*figure 5*), mais également selon une méthode de détection non invasive basée sur des rapports de bandes IR [15]. De plus, il est intéressant de noter que la présence de l'unité SCoMPI a peu altéré l'activité œstrogénique du mestranol. Il a été mis en évidence que la pénétration cellulaire du dérivé était majoritairement due à un transport actif (transport initié et contrôlé par des mécanismes cellulaires), signe de la possible reconnaissance du dérivé par la machinerie cellulaire.

Influence de substituants sur l'internalisation et la cytotoxicité des composés SCoMPI

La pénétration cellulaire de composés SCoMPI substitués par une chaîne latérale carbonée de longueur n variable a été quantifiée par luminescence et IR. Les deux spectroscopies ont donné des résultats similaires, mettant en évidence une internalisation accrue avec la longueur de la chaîne (C₄, C₈, C₁₂), donc avec la lipophilie. En outre, nous avons établi que la cytotoxicité du cœur SCoMPI n'est révélée que si le dérivé est suffisamment lipophile pour passer la membrane cellulaire (*figure 6*) [16].

Imagerie bimodale de cellules vivantes

En vue d'approfondir la caractérisation de l'unité SCoMPI en tant qu'agent bimodal d'imagerie, nous avons entrepris l'étude cinétique en temps réel de sa pénétration cellulaire

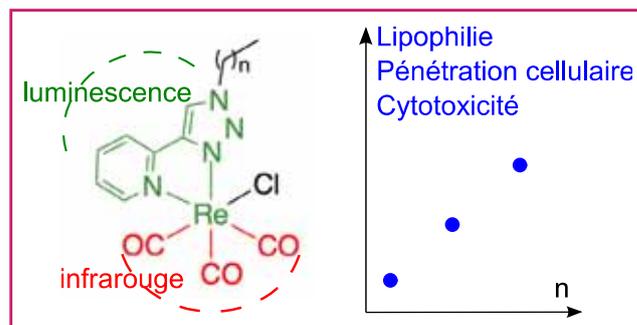


Figure 6 - Schéma de l'évolution de la lipophilie, de la pénétration cellulaire et de la cytotoxicité avec l'allongement n de la chaîne carbonée greffée sur le cœur SCoMPI. Voir [16].

selon les deux modalités. L'augmentation de l'absorption IR due aux groupes carbonyles CO et celle de l'émission de luminescence due au transfert de charge métal-ligand ont été suivies respectivement par spectromicroscopie IRTF et microscopie de fluorescence. La *figure 7* illustre par exemple la pénétration intracellulaire du composé SCoMPI-C₁₂N₃ sur une durée de 80 minutes.

Imagerie tissulaire : greffage à un peptide pénétrant pour une vectorisation épidermique

Les traitements par voie orale ou intraveineuse présentent un certain nombre d'inconvénients, comme la douleur lors de l'injection ou une possible métabolisation prématurée du médicament par les reins. Une application topique (sur la peau ou les muqueuses) de la molécule active est une alternative parfois très efficace, notamment dans le traitement de maladies inflammatoires cutanées comme le psoriasis.

Les peptides pénétrants (« cell penetrating peptide », CPP) sont utilisés depuis une dizaine d'années en cosmétique et dans le domaine pharmaceutique afin d'aider une molécule active à traverser la barrière cutanée. Nous avons couplé un peptide pénétrant à une sonde SCoMPI et étudié sa pénétration cutanée par imagerie IR et de luminescence. Le franchissement du *stratum corneum*, véritable cuirasse protectrice contre les attaques extérieures, a été mis en évidence, prouvant l'intérêt d'un tel composé bimodal pénétrant, SCoMPI-peptide, pour l'application locale cutanée de principes actifs (*figure 8*) [17].

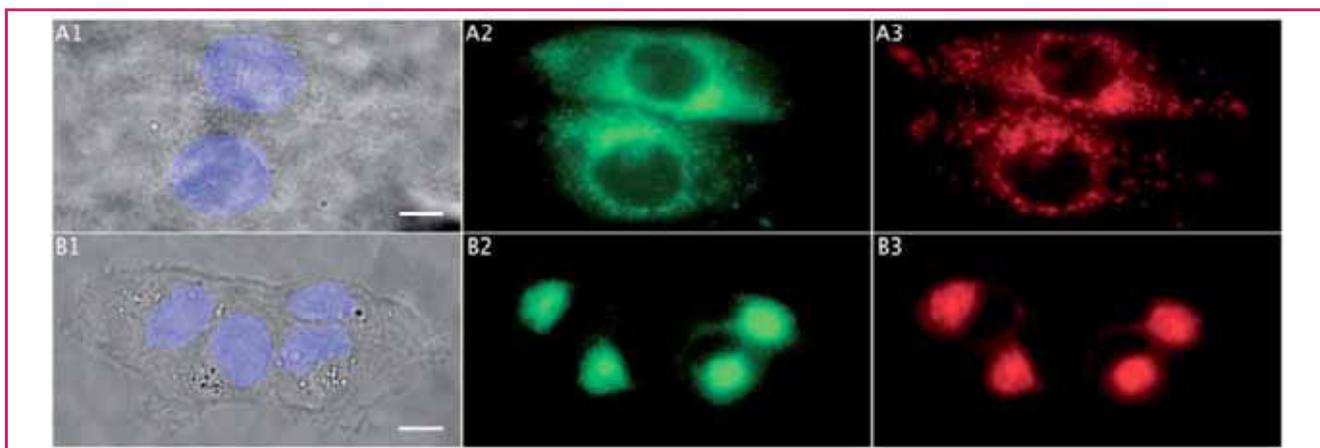


Figure 5 - **Expériences de colocalisation** (barres d'échelle : 10 μ m). Deux cellules MCF-7 (A) et quatre cellules MDA-MB-231 (B) incubées avec SCoMPI-C₃-mestranol (25 μ M, 1 h). A1) et B1) images en lumière blanche avec marquage nucléaire (DAPI, bleu) ; A2) et B2) SCoMPI-C₃-mestranol en vert ; A3) et B3) marqueur de l'appareil de Golgi en rouge. Cellules fixées et lamelles montées (solution de montage Vectashield). Voir [14].

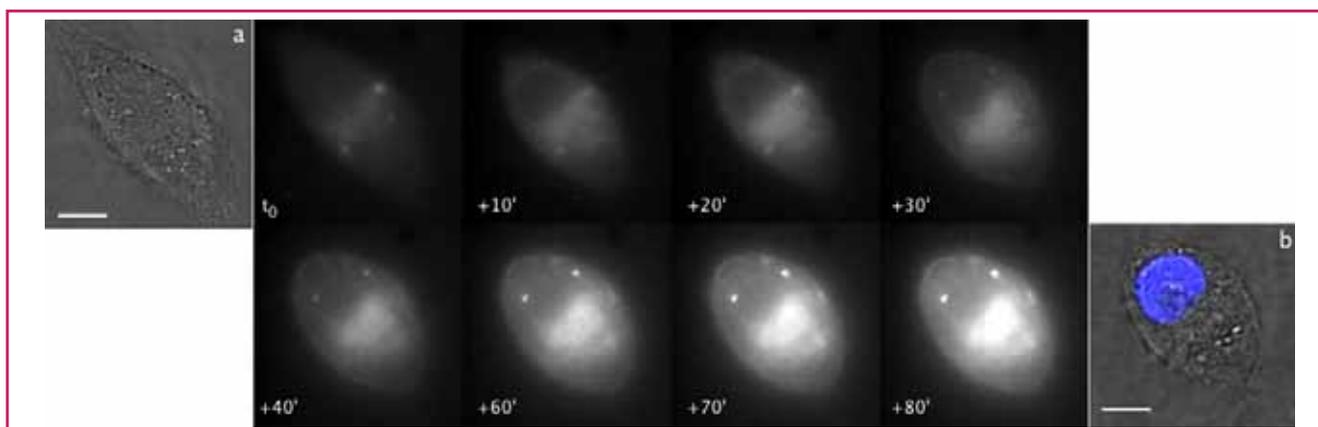


Figure 7 - Étude par microscopie de fluorescence de la cinétique de pénétration de SCoMPI-C₁₂N₃ dans une cellule MDA-MB-231. Une solution de milieu de culture à 25 μM en SCoMPI-C₁₂N₃ est introduite à t₀ et le signal de luminescence de SCoMPI-C₁₂N₃ est suivi pendant 80 minutes (clichés du centre enregistrés toutes les minutes, temps d'exposition : 400 ms). Images en lumière blanche respectivement avant (a) et à la fin (b) de l'expérience. Marquage nucléaire par le DAPI (bleu). Barres d'échelle : 10 μm.

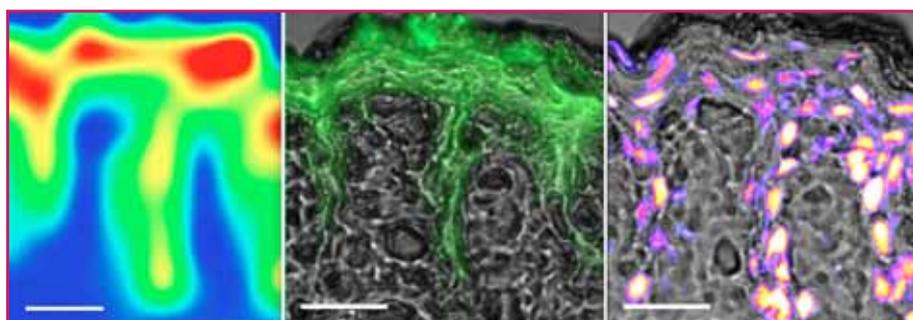


Figure 8 - Coupe de peau après 24 h d'application d'une solution aqueuse de peptide pénétrant greffé à une sonde SCoMPI. Gauche : carte infrarouge de la présence du SCoMPI (concentrations croissantes du bleu au rouge). Milieu : signal de luminescence du SCoMPI, montrant la pénétration du dérivé jusqu'à la jonction dermo-épidermique. Droite : marquage des noyaux des cellules de l'épiderme par le DAPI. Barres d'échelle : 20 μm. Voir [17].

Conclusion

Ce travail, à l'interface chimie-biologie-physique, a été consacré à la mise au point, à l'étude et à l'utilisation de sondes bimodales IR/luminescence pour l'imagerie cellulaire et tissulaire, dites SCoMPI. Dans une spectroscopie vibrationnelle aux multiples attraits (pas de photoblanchiment, détection d'organelles sans marqueur exogène), les composés SCoMPI sont des objets très prometteurs, autorisant une transversalité des techniques pour une meilleure compréhension des phénomènes biologiques.

L'auteur remercie chaleureusement ses directeurs de thèse, Pr Clotilde Policar et Dr François Lambert, et toutes les personnes qui ont contribué à ces travaux.

Références

- [1] Jaouen G., Vessières A., Top S., Ismail A.A., Butler I.S., Metal carbonyl fragments as a new class of markers in molecular biology, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, p. 4778.
- [2] Clède S., Policar C., Metal-carbonyl units for vibrational and luminescence imaging: towards multimodality, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, p. 942.
- [3] Salmain M., Vessières A., Jaouen G., Butler I.S., Fourier transform spectroscopic method for the quantitative trace analysis detection of transition-metal carbonyl-labeled bioligands, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, p. 2323.
- [4] Patra M., Gasser G., Organometallic compounds: an opportunity for chemical biology?, *ChemBioChem*, **2012**, *13*, p. 1232.
- [5] Policar C., Waern J.B., Plamont M.A., Clède S., Mayet C., Prazeres R., Ortega J.-M., Vessières A., Dazzi A., Subcellular imaging in the mid-IR of a metal-carbonyl moiety using photothermal induced resonance, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 860.
- [6] Clède S., Lambert F., Sandt C., Gueroui Z., Delsuc N., Dumas P., Vessières A., Policar C., Synchrotron radiation FTIR detection of a metal-carbonyl tamoxifen analog: correlation with luminescence microscopy

to study its subcellular distribution, *Biotechnol. Adv.*, **2013**, *31*, p. 393.

- [7] Wrighton M., Morse D.L., Nature of the lowest excited state in tricarbonylchloro-1,10-phenanthroline-rhenium(I) and related complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, p. 998.
- [8] Lo K.K.-W., Choi A.W.-T., Law W.H.-T., Applications of luminescent inorganic and organometallic transition metal complexes as biomolecular and cellular probes, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, p. 6021.
- [9] Fernandez-Moreira V., Thorp-Greenwood F.L., Coogan M.P., Application of d⁶ transition metal complexes in fluorescence cell imaging, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, p. 186.
- [10] Wolff M., Munoz L., Francois A., Carrayon C., Seridi A., Saffon N., Picard C., Machura B., Benoist E., Tricarbonylrhenium complexes from 2-pyridyl-1,2,3-triazole ligands bearing a 4-substituted phenyl arm: a combined experimental and theoretical study, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, p. 7019.
- [11] Guo K., Berezin M.Y., Zheng J., Akers W., Lin F., Teng B., Vasalatiy O., Gandjbakhche A., Griffiths G.L., Achilefu S., Near infrared-fluorescent and magnetic resonance imaging molecular probe with high T₁ relaxivity for in vivo multimodal imaging, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, p. 3705.
- [12] Clède S., Lambert F., Sandt C., Gueroui Z., Refregiers M., Plamont M.-A., Dumas P., Vessières A., Policar C., A rhenium tris-carbonyl derivative as a single core multimodal probe for imaging (SCoMPI) combining infrared and luminescent properties, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, p. 7729.
- [13] Mattson E.C., Unger M., Clède S., Lambert F., Policar C., Imtiaz A., D'Souza R., Hirschmugl C.J., Toward optimal spatial and spectral quality in widefield infrared spectromicroscopy of IR labelled single cells, *Analyst*, **2013**, *138*, p. 5610.
- [14] Clède S., Lambert F., Sandt C., Kascakova S., Unger M., Harté E., Plamont M.-A., Saint-Fort R., Deniset-Besseau A., Gueroui Z., Hirschmugl C., Lecomte S., Dazzi A., Vessières A., Policar C., Detection of an estrogen derivative in two breast cancer cell lines using a single core multimodal probe for imaging (SCoMPI) imaged by a panel of luminescent and vibrational techniques, *Analyst*, **2013**, *138*, p. 5627.
- [15] Clède S., Policar C., Sandt C., Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy to identify cell organelles: correlation with fluorescence staining in MCF-7 breast cancer cells, *Appl. Spectrosc.*, **2014**, *68*, p. 113.
- [16] Clède S., Lambert F., Saint-Fort R., Plamont M.-A., Bertrand H., Vessières A., Policar C., Influence of the side-chain length on the cellular uptake and the cytotoxicity of rhenium tris-carbonyl derivatives: a bimodal infrared and luminescence quantitative study, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, p. 8714.
- [17] Clède S., Delsuc N., Laugel C., Lambert F., Sandt C., Baillat-Guffroy A., Policar C., An easy-to-detect nona-arginine peptide for epidermal targeting, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, p. 2687.



Sylvain Clède

est professeur de chimie en classe préparatoire aux grandes écoles. **Il a reçu le prix de thèse 2014 de la division de Chimie Physique**, division commune à la Société Chimique de France et à la Société Française de Physique. Sa thèse a été préparée au Laboratoire des Biomolécules, Département de chimie de l'ENS*, sous la direction du Pr Clotilde Policar et du Dr François Lambert.

* Laboratoire des Biomolécules, UMR 7203 CNRS/ENS/UPMC, Département de chimie de l'ENS, 24 rue Lhomond, F-75005 Paris. Courriel : sylvain.clede@wanadoo.fr

Uranalyze[®], une innovation pour la détection de l'uranium

Nicolas Drogat, Jean-Philippe Morlet, Cyril Ringot et Julien Vergnaud

Résumé

La jeune start-up Novassay développe et commercialise un nouvel outil d'analyse, de type bandelette test colorimétrique, pour la détection de l'uranium. Capable de doser en 60 secondes et directement sur le terrain des concentrations allant de 0 à 100 mg/L, le kit Uranalyze[®] a été validé par les géants du secteur minier et répond de manière innovante aux besoins des différents acteurs du marché de l'uranium. Cette innovation mondiale est déjà présente en Australie, Kazakhstan, Namibie, Ouzbékistan, Russie et en France. L'ADN de l'entreprise repose sur sa capacité à innover sur des problématiques industrielles et environnementales, particulièrement celles des métaux lourds.

Mots-clés

Uranium, bandelettes test colorimétriques, kit de terrain, innovation.

Abstract

Uranalyze[®], an innovative device

The young start-up Novassay develops and markets a new analysis tool, colorimetric test strips, for the uranium detection. Capable of metering in 60 seconds, directly on the field, concentrations ranging from 0 to 100 mg/L, Uranalyze[®] kit have been validated by mining sector and responds to the needs of the uranium market players. This innovation is already present in Australia, Kazakhstan, Namibia, Russia, Uzbekistan and France. The DNA of the company is its ability to innovate on major issues, especially those concerning heavy metals.

Keywords

Uranium, colorimetric test strip, field kit, innovation.

Récemment implantée au sein de la pépinière bio-industrielle Novapôle de Saint-Viance (19), et fière d'avoir déjà embauché trois salariés notamment pour développer la R & D, la jeune entreprise innovante Novassay SAS a mis au point Uranalyze[®], premières bandelettes test colorimétriques de détection de l'uranium. Cette offre innovante a été complétée ces derniers mois par Uranalyze[®] Reader, un lecteur portable de bandelettes capable de fournir à ses clients un résultat chiffré de l'analyse de l'uranium, avec une précision de +/- 15 % (figure 1). L'entreprise place la création de valeur au cœur de son ADN et ambitionne de devenir la référence française en matière de kit d'analyse rapide de terrain. En valorisant des travaux de recherche du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN) de l'Université de Limoges, elle a procédé avec succès au transfert d'échelle industrielle.

(« Détection Innovation Laboratoire ») conduisant à la mise en place de collaborations scientifiques et industrielles puissantes et permettant de mettre en évidence la preuve de concept technologique pour un kit de dosage de l'uranium. Le projet a ensuite intégré l'incubateur technologique du Limousin (classé parmi les dix meilleurs incubateurs d'Europe) le 6 mars 2013, par le biais de l'Agence de valorisation de la recherche universitaire en Limousin (AVRUL). Avec l'intégration du projet au sein de cet incubateur, la Région Limousin a accompagné financièrement Novassay en allouant une subvention obtenue lors du concours national d'aide à la création d'entreprise de technologies innovantes, catégorie « Émergence » (lauréat 2013).

L'histoire de Novassay est tout d'abord celle d'une rencontre avec les grands acteurs du nucléaire français. Courant

Novassay : du laboratoire à l'industrie

Novassay est à l'origine un projet innovant basé sur une technologie brevetée. Développé en collaboration avec le LCSN, laboratoire de l'Université de Limoges dirigé par le professeur Vincent Sol, ce projet a pour objectif la conception et la réalisation d'outils analytiques de terrain, simples, rapides d'utilisation et très compétitifs économiquement. Ces nouveaux dispositifs sont destinés prioritairement à la détection spécifique d'éléments chimiques tels que les métaux lourds présents dans les effluents liquides industriels ou environnementaux.

Le projet Novassay a été soutenu financièrement et matériellement par un contrat DIL



Figure 1 - L'offre Uranalyze[®], une innovation mondiale pour la détection de l'uranium.

L'équipe de Novassay

Nicolas Drogat, président fondateur

François Allombert, responsable commercial, **Tom Boucherle**, salarié doctorant, **Jean-Pierre Drogat**, préparateur commandes, **Jean-Philippe Morlet**, co-fondateur, **Cyril Ringot**, chef de projet R & D, **Julien Vergnaud**, co-fondateur

Un board d'actionnaires expérimentés

Vincent Sol*, professeur des universités, directeur du LCSN, **Vincent Chaleix***, professeur des universités, enseignant-chercheur HDR, LCSN, **Gisèle Hintzy**, chef comptable Sanofi (retraîtée)

* Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN), EA 1069, Université de Limoges.

2013, alors que la start-up n'est encore qu'un projet, Nicolas Drogat échange avec les professionnels de l'uranium sur leurs besoins en métrologie. C'est à partir de ces rencontres qu'il développe pendant des mois ce qu'est aujourd'hui Uranalyze®.

Cette période de développement a été essentielle pour aboutir à un premier prototype de laboratoire, présenté, testé et validé par les clients du secteur. Cette phase de R & D en laboratoire a conduit au dépôt d'un brevet international (dépôt PCT) sur l'analyse semi-quantitative de l'uranium par système de bandelettes test [1].

Après avoir présenté les origines du projet Novassay, voyons la technologie mise en œuvre pour la détection colorimétrique de l'uranium.

Un peu de technique et de chimie sur Uranalyze®

Il n'existe pas à l'heure actuelle de système de bandelettes test colorimétriques dédié à la quantification spécifique de l'uranium. Néanmoins, d'autres dispositifs sont en place dans les différents laboratoires d'analyses du monde entier et constituent les principaux concurrents des bandelettes test Uranalyze® (figure 2). Parmi eux se distingue l'ICP-MS, qui est un système de spectrométrie de masse ultrasensible permettant de quantifier spécifiquement la quasi-totalité des éléments chimiques du tableau périodique, en tenant compte des ratios isotopiques. Cependant, le dispositif ICP-MS requiert une préparation d'échantillon relativement lourde et chronophage ainsi que l'utilisation d'une technicité élevée, et donc du personnel qualifié. De plus, son fonctionnement nécessite une consommation constante de fluides rares et très coûteux (16 L/min pour l'argon) et de consommables divers ; le coût d'achat important (environ 100 k€) peut être rédhibitoire. Enfin, il s'agit d'un appareil exclusivement de laboratoire et très difficile à miniaturiser pour le moment.

Également concurrent de notre produit, le scintillomètre permet une quantification précise et rapide de la radioactivité. Bien que transportable sur le terrain pour faciliter l'analyse, cet appareil reste néanmoins relativement lourd (environ 12 kg pour l'ensemble du dispositif). Il réalise une mesure indirecte puisqu'il est nécessaire de traiter mathématiquement les données obtenues pour avoir la teneur en élément recherché. Son prix encore élevé (environ 10 k€) peut constituer un frein à son utilisation.

Il en est de même pour le système ANDalyze basé sur la fluorescence spécifique de sondes ADN en présence d'un élément chimique déterminé. Ce système nécessite quant à lui des réactifs spécifiques pour fonctionner et l'emploi d'un fluorimètre portable supplémentaire. Le

coût analytique d'environ 3 000 € pour cent analyses et l'achat du fluorimètre portatif sont des inconvénients majeurs pour cet appareillage. Par ailleurs, le matériel biologique demeure fragile pour tous types d'applications, ce qui peut considérablement compliquer l'utilisation récurrente d'un tel système, particulièrement dans les conditions chimiques de la production d'uranium.

Contrairement à ces méthodes, le kit Uranalyze® présente un coût analytique bien moindre, d'environ 5 € par analyse. De plus, la simplicité, la rapidité, la fiabilité et la possibilité d'avoir une mesure précise avec le lecteur Uranalyze® Reader sont des atouts majeurs et indéniables pour cette technologie.

Ce kit d'analyse totalement portatif s'adresse principalement aux sociétés minières productrices d'uranium utilisant notamment le procédé ISL (« *in situ* leaching », ou lixiviation *in situ*) pour extraire l'uranium. Ce procédé est l'un des plus répandus puisqu'il représente environ 50 % de la production mondiale d'uranium (Source : World Nuclear Association).

À partir de la demande des industriels miniers, Novassay a eu l'idée de mettre au point une méthode colorimétrique spécifique de l'uranium(VI). Ce développement technologique a été effectué en collaboration avec le LCSN, qui possède une solide expertise dans la complexation/désorption de métaux lourds et de radionucléides. En effet, depuis une quinzaine d'années, le LCSN est l'auteur de nombreux articles scientifiques [2-9] et à l'origine du dépôt de brevets internationaux [10-12] sur la problématique métaux lourds et radionucléides.

Le principe du test de détection de l'uranium repose sur la complexation sélective des ions uranyle UO_2^{2+} en milieu acide (pH < 1,5) par un chromophore spécifique (figure 3).

Ce principe de complexation a été adapté sur un support solide de type cellulosique. En effet, un papier spécial imprégné d'une solution de formulation et collé sur un support plastique a permis de mettre au point Uranalyze®. Les bandelettes test changent de couleur en fonction de la concentration en uranium dans l'échantillon (pH < 1,5), allant de la couleur rose pour 0 ppm au vert pour 100 ppm, en passant par des nuances de violet et de bleu pour les concentrations intermédiaires.

L'efficacité de ce système a été éprouvée par l'étude de plusieurs interférents cationiques aux degrés divers d'oxydation (+I, +II ou +III) comme l'aluminium, l'argent, le cuivre, le mercure ou le plomb, mais aussi anioniques (acétate, arsénate, chromate, cyanure ou phosphate...). Certains interférents perturbent le test à des concentrations inférieures à 100 ppm mais l'ajout du réactif U-react dans l'échantillon inhibe leurs effets. La figure 4 montre le résultat des bandelettes prototypes obtenu après immersion de 60 secondes dans une solution d'acide nitrique 1 % (pH < 1,5) contenant 100 ppm de métal lourd. Le test M est obtenu sur un mélange de tous les métaux (y compris l'uranium) à une concentration de 50 ppm chacun. En présence d'interférents et en milieu acide, la bandelette test apparaît rose (équivalent à 0 ppm d'uranium) alors que pour le mélange M, elle est d'une couleur grisée (équivalent



Figure 2 - Dispositifs concurrents : ICP-MS, scintillomètre et ANDalyze.

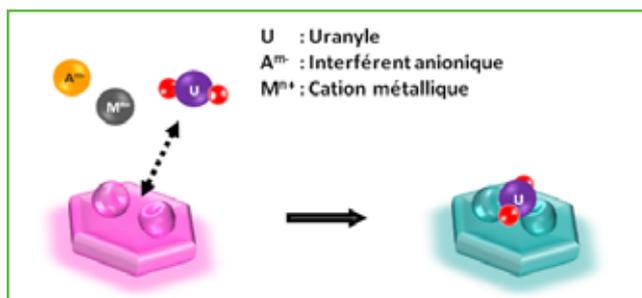


Figure 3 - Complexation de l'uranium(VI) par un chromophore spécifique.

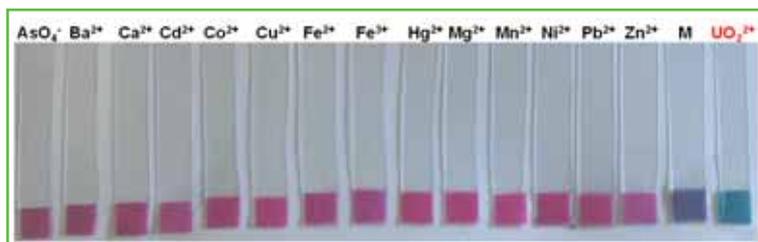


Figure 4 - Test de spécificité du prototype avec quelques métaux lourds.

Tableau I - Concentrations maximales de substances étrangères (mg/L).

*Les ions chromate CrO_4^{2-} , fer(II) et fer(III) n'interfèrent plus dans les résultats après ajout du réactif U-react.

Acétate	1 000	CN ⁻	500	Na ⁺	1 000
As	1 000	Co ²⁺	1 000	NH ₄ ⁺	1 000
Ag ⁺	1 000	Cr ³⁺	1 000	Ni ²⁺	1 000
Al ³⁺	1 000	CrO ₄ ²⁻	200*	NO ₂ ⁻	1 000
Au ³⁺	1 000	Cu ²⁺	1 000	NO ₃ ⁻	1 000
Ba ²⁺	1 000	Fe ²⁺	5*	Pb ²⁺	50
Ca ²⁺	1 000	Fe ³⁺	2,5*	PO ₄ ³⁻	1 000
Cd ²⁺	1 000	Hg ⁺	1 000	SO ₃ ²⁻	1 000
Ce ³⁺	5	K ⁺	1 000	SO ₄ ²⁻	1 000
Citrate	1 000	Mn ²⁺	1 000	Zn ²⁺	1 000
Cl ⁻	1 000	Mg ²⁺	1 000		

à 50 ppm d'uranium). Le test en présence de 100 ppm d'uranium est quant à lui de couleur verte. Ces résultats obtenus sur les bandelettes prototypes mettent en évidence la spécificité du test pour l'uranium.

La validation et l'étude de la spécificité ont été effectuées sur des solutions contenant 0 et 40 mg/L d'ions uranyle UO_2^{2+} . Une série de mesures a été réalisée afin de savoir à partir de quelle concentration les interférents pouvaient perturber le résultat du test. La mesure n'est pas perturbée jusqu'aux concentrations de substances étrangères indiquées dans le *tableau I*.

Le mode d'utilisation du test Uranalyze[®] est le suivant :

- ajouter la poudre U-react (0,1 g) dans 5 mL d'échantillon acide à analyser (pH < 1,5) (généralement nitrique ou sulfurique 1 %) ;
- immerger la bandelette test dans l'échantillon pendant 60 secondes ;
- identifier la zone de l'abaque colorimétrique se rapprochant au mieux de la couleur de la bandelette testée pour un résultat semi-quantitatif ou insérer la bandelette test dans le lecteur Uranalyze[®] Reader pour une mesure précise (intervalle de confiance +/- 15 %) ;
- lire le résultat correspondant en mg/L d'ion uranyle UO_2^{2+} .

Le transfert industriel a consisté essentiellement à ajuster la formulation initiale pour la conception de volumes importants (augmentation d'un facteur 1 000 par rapport au prototype), ainsi que le choix du papier d'imprégnation (les propriétés physico-chimiques du papier ayant une influence importante sur l'homogénéité du nuancier). Ce transfert a nécessité des mois de développement avec le sous-traitant fabricant afin d'avoir un produit fini industrialisé conforme aux résultats attendus, n'affectant ni la spécificité ni la sensibilité du test.

Le format bandelette test et le temps de mesure record (60 secondes) de la méthode colorimétrique Uranalyze[®] font de ce procédé une solution innovante pour les principaux acteurs du nucléaire, du secteur minier et/ou des laboratoires d'analyse.

Après avoir mis au point un système de détection de l'uranium entre 0 et 100 ppm, l'entreprise poursuit ses efforts de R & D sur cette méthodologie pour, d'une part, étendre la gamme de mesure, et d'autre part, l'affiner avec une limite de sensibilité plus faible. Novassay ambitionne de devenir un leader dans la détection de métaux lourds ; c'est pourquoi de nombreuses problématiques industrielles et environnementales liées à ces éléments sont devenues des axes R & D majeurs de l'entreprise.

Références

- [1] Drogat N., Vergnaud J., Chaleix V., Granet R., Sol V., Gloaguen V., Analyse semi-quantitative de l'uranium, Université de Limoges, Brevet FR 1359552, Demande PCT/EP2014/071178 en cours, 2014.
- [2] Gloaguen V., Morvan H., Removal of heavy metal by modified barks, *J. Environ. Sci. Health., Part A*, 1997, 4, p. 901.
- [3] Martin-Dupont F., Gloaguen V., Granet R., Guilloton M., Morvan H., Krausz P., Heavy metal adsorption by crude coniferous barks: a modelling study, *J. Environ. Sci. Health., Part A*, 2002, 37, p. 1063.
- [4] Martin-Dupont F., Gloaguen V., Granet R., Guilloton M., Krausz P., Chemical modifications of Douglas fir barks, a lignocellulosic by-product: enhancement of their lead(II) binding capacities, *Sep. Sci. Technol.*, 2004, 39, p. 1595.
- [5] Martin-Dupont F., Gloaguen V., Guilloton M., Granet R., Krausz P., Study of the chemical interaction between barks and heavy metal cations in the sorption process, *J. Environ. Sci. Health., Part A*, 2006, 41, p. 149.
- [6] Chaleix V., Lecouvey M., Synthesis of novel phosphonated tripodal ligands for actinides chelation therapy, *Tetrahedron Lett.*, 2007, 48, p. 703.
- [7] Astier C., Chaleix V., Faugeron C., Ropartz D., Gloaguen V., Krausz P., Grafting of aminated oligogalacturonans onto Douglas fir barks: a new route for the enhancement of their lead(II) binding capacities, *J. Hazard. Mat.*, 2010, 182, p. 279.
- [8] Jauberty L., Gloaguen V., Astier C., Krausz P., Delpech V., Berland A., Granger V., Niort I., Royer A., Decossas J.-L., Bark, a suitable biosorbent for the removal of uranium from wastewater: from laboratory to industry, *Radioprotection*, 2011, 46, p. 443.
- [9] Drogat N., Jauberty L., Chaleix V., Granet R., Guéin E., Sol V., Gloaguen V., Sensing of the uranyl ion based on its complexation with bisphosphonate-capped gold nanoparticles, *Mater. Lett.*, 2014, 122, p. 208.
- [10] Gloaguen V., Astier C., Krausz P., Jauberty L., Decossas J.-L., Niort I., Berland A., Granger V., Royer A., Procédé de traitement par oxydation d'un substrat pour l'adsorption de radionucléides, Université de Limoges, Brevet FR 2954185, WO 2011/042671, 2011.
- [11] Drogat N., Jauberty L., Granet R., Chaleix V., Sol V., Krausz P., Gloaguen V., Use of functionalized gold nanoparticles to assay uranium, Université de Limoges, Brevet FR 2978552, WO 2013/017784, 2013.
- [12] Drogat N., Vergnaud J., Jauberty L., Ouk T.-S., Villeger R., Granet R., Chaleix V., Sol V., Gloaguen V., Use of grafted biotin for metering metals in a solution and metering kit, Université de Limoges, Brevet FR 2998969, WO 2014/087100, 2014.



N. Drogat

J.-P. Morlet

J. Vergnaud

C. Ringot

Nicolas Drogat est le président fondateur de Novassay, Jean-Philippe Morlet et Julien Vergnaud en sont les co-fondateurs. Cyril Ringot (auteur correspondant) est chef de projet R & D*.

* Novassay SAS, Novapôle, ZAC de la Nau, 2 rue des Frênes, F-19240 Saint-Viance. Courriel : cyril.ringot@novassay.fr www.novassay.fr

Quantifier les imprécisions en travaux pratiques

Détermination de la précision d'une concentration inconnue obtenue à partir d'une droite d'étalonnage

Emmanuel Curis et Marie-Claude Menet

- Résumé** Coupler des travaux pratiques de chimie analytique et de statistiques amène les étudiants à réfléchir sur la justesse et la précision des valeurs de dosage obtenues après construction d'une droite d'étalonnage. Cet article montre un exemple de réalisation concrète de cette idée. En 3^e année de pharmacie à l'Université Paris Descartes, le logiciel R est utilisé pour obtenir, à partir de la droite d'étalonnage et des valeurs mesurées pour la solution dosée, un intervalle ayant 95 % de chances de contenir la valeur réelle de la concentration d'une solution de paracétamol. La largeur de cet intervalle permet de définir la précision de la détermination.
- Mots-clés** Enseignement, chimie analytique, statistiques, dosage, courbe étalon, droite étalon, précision, justesse, sensibilité, intervalle de prédiction, intervalle d'étalonnage.
- Abstract** **Determine accuracy and precision of an unknown concentration obtained from calibration line in laboratory**
This article presents a practical example of how to couple analytical chemistry and statistics laboratory works to show to the students how the determination of the calibration line conditions influences the accuracy and the precision of the results of analytical assays. This is done, in 3rd year of pharmaceutical sciences cursus at Paris Descartes University, on acetaminophen assays.
- Keywords** Teaching, analytical chemistry, statistics, assays, calibration line, precision, accuracy, sensibility, prediction interval, calibration interval.

Lors de leur formation, les étudiants sont amenés à construire des droites d'étalonnage pour pouvoir déterminer ensuite la concentration en un composé d'un échantillon de composition inconnue. Cette formation est en particulier offerte aux étudiants en pharmacie, dont certains auront à utiliser ces méthodes quotidiennement. Un aspect important de la construction de ces droites d'étalonnage est le fait qu'étant imprécises par nature, les concentrations auxquelles elles conduisent sont elles-mêmes imprécises. Quantifier cette imprécision fait l'objet de la validation des méthodes d'analyse. Cette validation demande d'utiliser des outils statistiques adaptés, qui sont aussi enseignés aux étudiants en pharmacie, mais dans le cadre de cours de statistiques. Afin de leur montrer l'intérêt du rapprochement entre ces deux disciplines, nous avons depuis trois ans mis en place en 3^e année du cursus pharmaceutique des travaux pratiques coordonnés entre la chimie analytique et les biomathématiques. Les bases fondamentales ont été posées au cours de la 2^e année.

En chimie analytique, les étudiants déterminent la pureté d'une poudre constituée de paracétamol. Ils disposent pour cela d'une solution de paracétamol de concentration inconnue, qui provient de la dissolution du paracétamol qu'ils ont eux-mêmes synthétisé lors de travaux pratiques de chimie organique. Ils mesurent la concentration de la solution en établissant une droite d'étalonnage après extraction liquide/solide des échantillons et séparation chromatographique des composés extraits. La qualité de cette droite fait l'objet

d'une analyse statistique, qui leur permet de déterminer non seulement la concentration de la solution inconnue, mais aussi la précision* de cette concentration au travers d'un intervalle d'étalonnage à 95 % (intervalle qui, dans 95 % des cas, contient la vraie concentration). Cette analyse statistique permet aussi de discuter de la sensibilité* de la méthode et de sa limite de détection*.

Déroulement de la séance de chimie analytique

Les étudiants ont à leur disposition des documents décrivant la manipulation à effectuer (voir annexes 1 et 2*). Les propriétés physico-chimiques des molécules à analyser leur permettent de comprendre l'intérêt de l'extraction liquide/solide (élimination des produits ionisables à pH acide) et de déterminer *a priori* l'ordre d'élution du paracétamol (le moins hydrophobe) et du 4-hydroxypropionanilide (le plus hydrophobe) en chromatographie en phase liquide à polarité de phases inversée.

Après manipulation par binômes, ils rassemblent les résultats obtenus dans un tableur (typiquement Excel® ou Libre Office) comprenant trois colonnes : une pour les concentrations de la gamme d'étalonnage, une pour les aires obtenues pour le paracétamol dans les échantillons de la gamme d'étalonnage et dans les échantillons à doser, et la dernière pour les aires obtenues pour l'étalon interne dans tous les échantillons.

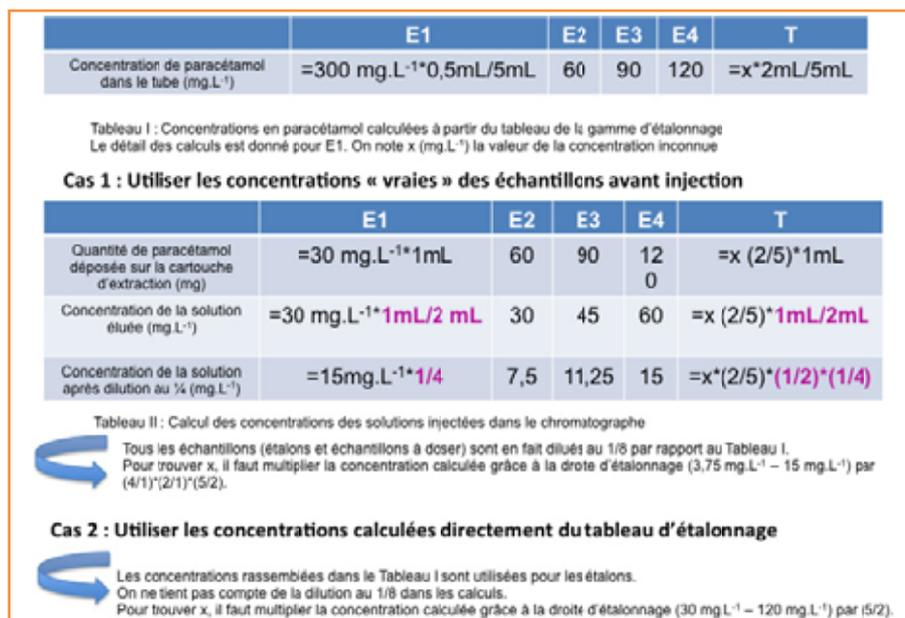


Figure 1 - Calculs des concentrations des solutions étalon.

Deux groupes distincts d'étudiants se détachent quant au choix des valeurs de concentrations à utiliser pour construire la gamme d'étalonnage. Le premier groupe recommande d'utiliser la concentration « vraie » de paracétamol contenu dans les tubes au moment de l'injection dans le chromatographe ; le calcul des concentrations, détaillé sur la figure 1, tient alors compte de toutes les dilutions (cas 1 pour lequel il faut supposer que le rendement d'extraction est de 100 %). Ces concentrations s'étendent de 3,75 à 15 mg.L⁻¹. Le second groupe calcule les concentrations des étalons directement à

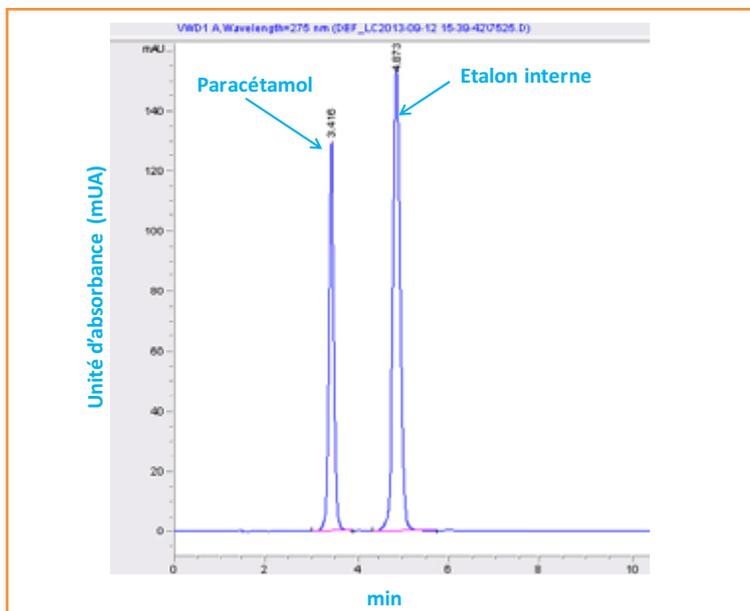


Figure 2 - Chromatogramme.

Extraction : l'extraction liquide/solide va permettre d'éliminer l'impureté de synthèse principale, l'aminophénol. Elle s'effectue en utilisant des cartouches Bond Elut® contenant de la silice greffée octadécylsilylée, placées sur une cuve à extraction 12 positions. Après conditionnement de la phase stationnaire (support d'extraction) par 2 mL de méthanol suivis de 2 mL d'eau, 1 mL du contenu de chaque tube est ajouté dans les cartouches et percolé à travers le support, à pression atmosphérique. La cartouche est ensuite rincée avec 2 mL d'eau acidifiée puis asséchée pendant 2 minutes. Les composés (paracétamol et étalon interne) retenus par le support d'extraction sont élués par 2 mL de méthanol. Chaque éluat est ensuite dilué au quart dans de la phase mobile. **Chromatographie** : les étudiants injectent toutes les solutions successivement dans le chromatographe, repèrent les composés par leur temps de rétention et répertorient les aires des pics pour les calculs.

partir du tableau de la gamme d'étalonnage (voir détails dans l'annexe 1*) ; le calcul est détaillé sur la figure 1 (cas 2). Celles-ci s'étendent de 30 à 120 mg.L⁻¹. À l'usage, les étudiants comprennent très rapidement qu'utiliser ces dernières concentrations facilite les calculs. Le chromatogramme est présenté sur la figure 2.

Une seconde discussion porte sur le type d'étalonnage, externe ou interne (voir annexe 3*), à utiliser. L'exploitation statistique des résultats, décrite ci-après, permet de fonder le choix du type d'étalonnage sur un critère objectif : obtenir la valeur de concentration la plus précise possible (intervalle d'étalonnage le plus étroit possible).

À l'issue de ces mesures, les étudiants se rendent en salle informatique et, par binômes, réalisent l'analyse statistique de leurs résultats sur ordinateur. Ces analyses, réalisées ici avec le logiciel gratuit R, pourraient être faites avec n'importe quel logiciel de statistiques. Un script d'analyse typique est disponible en annexe 4*.

Déroulement de la séance d'analyse statistique des données

Après avoir entré et représenté les données de leur droite d'étalonnage dans R, les étudiants recherchent la droite d'étalonnage, d'équation $y = \alpha C + \beta$, où y est la grandeur mesurée (aire des pics, rapport des aires, absorbance...) et C la concentration. Les valeurs de α et β , inconnues, sont estimées par la pente a et l'ordonnée à l'origine b obtenues par la méthode des moindres carrés (régression linéaire). La qualité de cette droite est alors étudiée au moyen de deux indicateurs : les *taux de recouvrement*, qui renseignent sur la justesse* de la méthode, et la *zone de prédiction* de la droite, qui renseigne sur sa précision*.

Le taux de recouvrement de la mesure i , t_i , correspond au pourcentage de la concentration réelle C_i de l'échantillon étalon i retrouvé en utilisant la valeur mesurée pour cet échantillon, y_i , et l'équation de la droite d'étalonnage pour la recalculer, soit :

$$t_i = 100 \times \frac{y_i - b}{a C_i}$$

Idéalement, il devrait valoir 100 % ; ainsi l'analyse des taux de recouvrement renseigne sur la justesse* de la méthode. En représentant graphiquement t_i en fonction de C_i et en indiquant sur ce graphique les limites d'acceptabilité de la méthode (écart relatif maximal, entre concentration réelle et concentration mesurée, acceptable pour que le résultat soit utilisable en pratique), les étudiants peuvent juger immédiatement de la qualité de leur droite d'étalonnage et de son aptitude à donner des valeurs justes de la concentration. Quelques exemples de graphiques obtenus par les étudiants sont donnés en figure 3 : bien qu'à première vue les quatre points paraissent raisonnablement alignés lorsque les droites d'étalonnage des différents binômes sont tracées, on constate une assez grande disparité entre les binômes pour ce qui est de la variation du taux de recouvrement entre les différentes concentrations de la gamme.

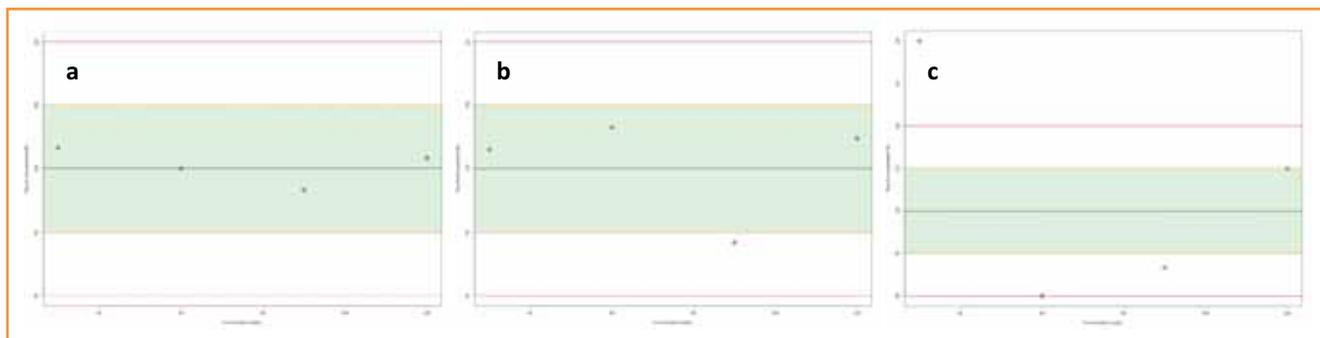


Figure 3 - Exemples de taux de recouvrement obtenus par les étudiants.

a) Les taux de recouvrement sont tous dans la région acceptable de $\pm 5\%$ de la valeur réelle (bande verte) : la méthode est suffisamment juste pour cette application ; b) un taux de recouvrement est compris entre 5 et 10 % : la justesse* n'est pas très bonne ; c) les taux de recouvrement ne sont pas acceptables, avec des écarts de plus de 10 % : la méthode n'est pas suffisamment juste.

L'étude de la précision* de la concentration obtenue est fondée sur la recherche des valeurs de concentrations qui auraient pu donner la valeur y effectivement mesurée : c'est l'intervalle d'étalonnage. Pour le déterminer, il « suffit » de pouvoir prédire, pour une concentration C donnée, quelles valeurs de y peuvent être observées (avec une certaine probabilité, en général 95 %) : si la valeur observée fait partie des valeurs prédites, la concentration C est compatible avec la mesure expérimentale et appartient donc à l'intervalle d'étalonnage. Dans le cas contraire, la concentration C est incompatible avec la mesure expérimentale et ne fera pas partie de cet intervalle. Les résultats classiques de régression linéaire permettent justement de construire, connaissant C et l'équation de la droite, un intervalle qui a 95 % de chances de contenir la valeur y réellement obtenue, appelé *intervalle de prédiction* à 95 %. Cet intervalle tient compte à la fois de la variabilité des mesures d'une même solution, toutes choses

égales par ailleurs, et de l'imprécision des coefficients de la droite. En répétant cette opération pour plusieurs concentrations de la gamme, on obtient une *zone de prédiction* de la droite, pour la moyenne de deux mesures, comme celle représentée en *figure 4* (ici pour une gamme construite avec six points de gamme et trois mesures par solution étalon). C'est cette zone de prédiction qui permet de déduire l'intervalle d'étalonnage, mesurant la précision* de la méthode. Ainsi,

Lexique

Plusieurs termes sont utilisés pour décrire l'incertitude d'une mesure, se focalisant sur différentes origines et interprétation de cette incertitude*. En voici quelques-uns (repérés par un astérisque* lorsqu'ils apparaissent dans l'article) avec leur définition et une transposition possible en termes statistiques. Pour définir cette transposition, on note θ la valeur théorique que l'on cherche à mesurer, X la variable aléatoire modélisant le résultat de la mesure, $E(X) = \mu$ son espérance, $V(X) = \sigma^2$ sa variance et x la valeur effectivement mesurée, qui est la réalisation de X .

Exactitude : combinaison de la justesse* et de la précision* ; plus une méthode est juste et précise, et plus elle est exacte.

Fidélité intermédiaire : précision* de la méthode lorsque l'on contrôle certaines sources de variabilité, mais pas toutes (par exemple, même expérimentateur avec plusieurs appareils).

Incertainitude : contraire de l'exactitude*.

Justesse : propriété d'une méthode analytique qui donne, en moyenne, la valeur réelle de la concentration cherchée. Elle se mesure par l'écart entre la valeur espérée en faisant la mesure et la valeur théoriquement mesurée, $\mu - \theta$; on appelle cet écart *biais* de la mesure (en statistique, c'est le biais de l'estimateur X de la valeur θ). La justesse traduit l'absence d'erreur systématique de la méthode. Elle peut être évaluée, dans notre exemple d'une courbe d'étalonnage, à l'aide des taux de recouvrement.

Limite de détection : plus petite valeur de concentration que l'on puisse détecter (distinguer d'une solution de concentration nulle) par la méthode.

Limite de quantification : plus petite valeur de concentration que l'on puisse déterminer avec une précision* suffisante par la méthode.

Précision : écart espéré entre la valeur mesurée, x , et la valeur espérée, μ . Elle est mesurée par l'écart-type de X , σ (racine carrée de la variance). On parle aussi de *fidélité* et d'erreur statistique, ou de bruit.

Répétabilité : précision* de la méthode lorsque l'on contrôle le maximum de sources de variabilité (le même expérimentateur utilise le même appareil, dans le même laboratoire, avec les mêmes solutions étalons, le même jour).

Reproductibilité : précision* de la méthode lorsque l'on ne contrôle aucune source de variabilité (plusieurs expérimentateurs, plusieurs appareils, plusieurs laboratoires...).

Sensibilité : capacité à distinguer deux concentrations différentes.

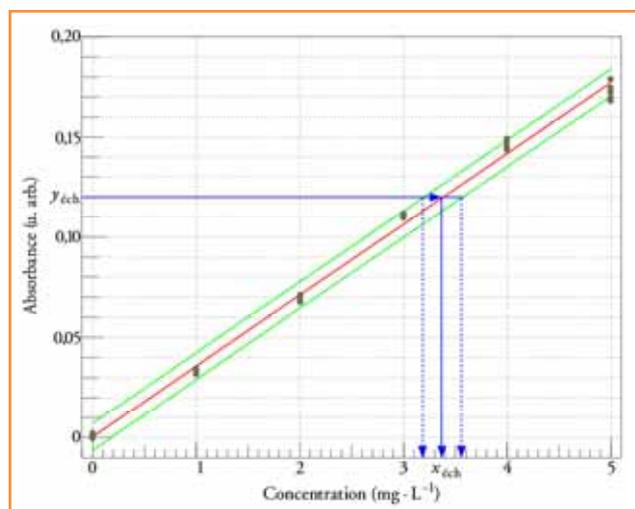


Figure 4 - Méthode graphique d'obtention de l'intervalle d'étalonnage.

Les points gris correspondent aux mesures expérimentales (3 mesures par concentration de la gamme ; 6 points de gamme), pour une méthode de dosage fondée sur la mesure de l'absorbance. La ligne rouge correspond à la droite d'étalonnage obtenue par régression linéaire classique (méthode des moindres carrés). Les deux lignes vertes correspondent aux limites de la zone de prédiction à 95 % de la moyenne de deux mesures d'absorbance : une solution de concentration donnée peut conduire, en moyennant deux mesures d'absorbance, à n'importe quelle absorbance comprise entre ces deux limites. Le trait horizontal bleu correspond à la valeur moyenne des deux mesures expérimentales de l'absorbance de la solution inconnue (ici, $y_{\text{éch}} = 0,12$) : son point d'intersection avec la ligne rouge donne la concentration nominale de cette solution (trait vertical bleu continu ; ici, environ 3,35 mg/L) ; ses intersections avec les lignes vertes donnent les concentrations extrêmes compatibles avec cette absorbance (traits verticaux bleus pointillés) : ce sont les bornes de l'intervalle d'étalonnage à 95 %, ici environ [3,19 ; 3,55] mg/L.

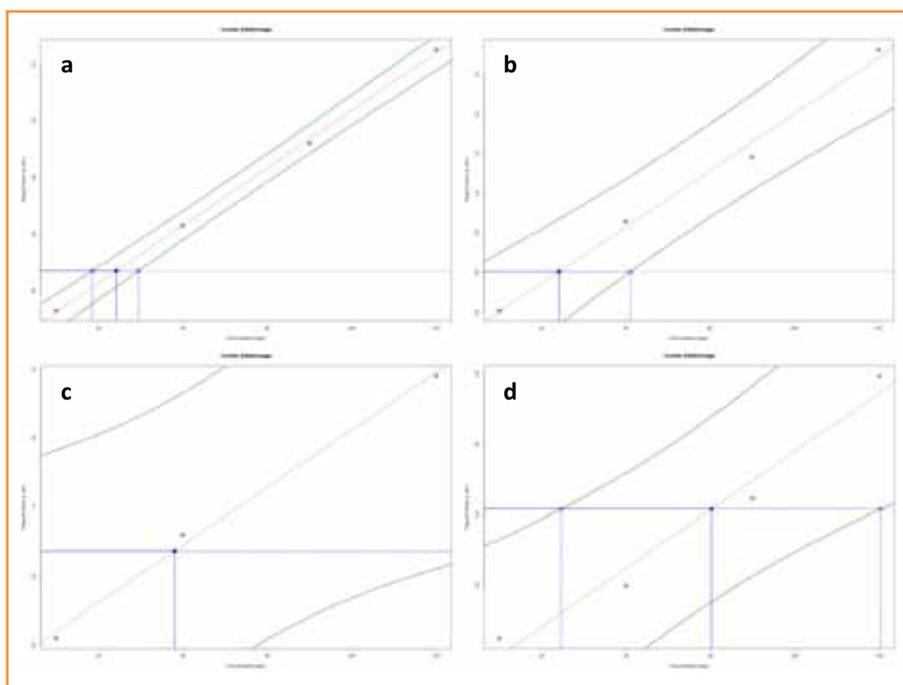


Figure 5 - Quelques situations rencontrées à l'issue de la validation de la méthode de dosage.

a) La droite d'étalonnage donne un intervalle d'étalonnage assez large, mais convenable. b) La gamme est utilisable, mais la concentration de la solution inconnue conduit à des rapports d'aires trop faibles, on ne peut pas déterminer la borne basse de l'intervalle d'étalonnage (qui est hors gamme) : la concentration est en dessous de la limite de quantification* ; elle est inférieure à 60 mg/L. c) Le binôme a décidé d'ôter un point jugé aberrant ; la gamme avec les trois points restants est inexploitable : l'intervalle d'étalonnage couvre l'ensemble de la gamme, quel que soit le rapport d'aire mesuré. d) Les points ne sont pas bien alignés, conduisant à une méthode très imprécise (et biaisée, comme l'indiquent les taux de recouvrement illustrés figure 3c). Remarque : dans ce dernier cas, une relation parabolique permettrait d'utiliser la gamme... au prix d'une complexité mathématique plus grande. Les codes couleurs sont les mêmes que pour la figure 4.

graphiquement (figure 4), en traçant une droite horizontale d'ordonnée $y = y_{\text{obs}}$, on obtient la borne basse (abscisse du premier point d'intersection avec la zone de prédiction, « entrée »), la valeur centrale (abscisse du point d'intersection avec la droite elle-même) et la borne haute de l'intervalle d'étalonnage (abscisse du second point d'intersection avec la zone de prédiction, « sortie »). On trouvera dans l'exemple de script R une version algorithmique de cette méthode (annexe 4*). Là encore, la largeur de l'intervalle ainsi obtenu permet de qualifier ou non la méthode par rapport à un cahier des charges indiquant la précision* que l'on souhaite atteindre sur la concentration.

Discussion de quelques situations typiques possibles

La construction d'une droite d'étalonnage à partir des données des étudiants peut conduire à plusieurs situations, dont les plus fréquentes, discutées ci-après, sont illustrées en figure 5. Ces différentes situations permettent de montrer l'importance de cette qualification et des limites des droites d'étalonnage.

Dans la figure 5a, la droite d'étalonnage est de bonne qualité : la précision* et la justesse* de la méthode sont acceptables. Cette situation, autorisant un usage réel de la méthode d'étalonnage, permet de discuter de la sensibilité* de la méthode : une fois l'intervalle de la concentration inconnue construit, quelle est la concentration suivante qui s'en distingue, c'est-à-dire dont l'intervalle ne chevauche pas le précédent ?

Dans la figure 5b, la valeur mesurée pour la solution inconnue se trouve en bas de la gamme. De ce fait, il est possible

de déterminer la borne haute de l'intervalle, mais pas la borne basse : on ne peut donc que conclure que « la concentration est inférieure à (environ) 60 mg/L ». Cet exemple permet de discuter de l'importance de bien choisir l'étendue de la gamme ou bien la prise d'essai de la solution à doser (dans ce cas, volume prélevé supérieur aux 2 mL indiqués dans le protocole) pour que la valeur inconnue soit à peu près au centre de la gamme (région la plus précise), ainsi que de la notion de limite de détection* ou de quantification*.

Dans la figure 5c, la précision* de la droite n'est pas suffisante : quelle que soit la valeur mesurée pour y , l'intervalle de la concentration inconnue couvre l'ensemble de la gamme et l'on ne peut donc rien dire sur elle, bien que le calcul donne une valeur... Cette situation permet de discuter de l'importance d'avoir suffisamment de points de gamme (au moins cinq selon les recommandations de l'ICH [1]).

Dans la figure 5d, l'alignement des points n'est pas parfait. Cela permet de discuter de la notion de points aberrants et de la possibilité de les ôter ou non. Un point ne peut être ôté que si l'on documente la raison pour laquelle il n'est normalement pas possible de l'obtenir dans l'usage courant de la méthode. En effet, dans le cas contraire, on se place dans un cas optimal et l'on ne peut être certain que la méthode

soit validée en situation réelle. Dans ce cas précis, de toute façon, la méthode de dosage sera au final disqualifiée, soit pour des raisons de justesse* (point conservé), soit pour des raisons de précision* très insuffisante (dans les deux cas).

Conclusion

Ces séances de travaux pratiques couplés s'avèrent extrêmement enrichissantes pour les étudiants, qui peuvent apprécier la qualité de leur travail grâce à la validation statistique de leur droite d'étalonnage. La confrontation des résultats des différents binômes leur permet de mieux appréhender l'influence d'écarts, même apparemment mineurs, à la linéarité sur la précision* de la méthode, ainsi que de l'importance d'avoir une gamme d'étalonnage correctement choisie puis construite.

La présentation faite dans cet article reprend la structure des travaux pratiques réalisés en 3^e année de pharmacie à la Faculté de pharmacie de l'Université Paris Descartes. Toutefois, l'idée en est généralisable à toute séance de travaux pratiques faisant intervenir la construction d'une droite d'étalonnage et la détermination d'une concentration inconnue. La partie statistique se fait, sous la forme présentée ici, en environ 2 h, les étudiants ayant quelques notions de R datant de l'année précédente. Elle se prête à des enrichissements, en fonction des objectifs d'enseignement. Ainsi, on peut introduire la comparaison de courbes d'étalonnage avec les outils statistiques appropriés (analyse de covariance) pour rechercher un effet manipulateur, un effet machine... et faire toucher du doigt l'importance de refaire régulièrement des courbes d'étalonnage. Il est aussi possible d'adapter ces séances en fonction du contexte professionnel que

rencontreront les étudiants : laboratoires d'analyse médicale, laboratoires industriels, assurance qualité...

Les auteurs remercient Jean-Michel Delacotte, maître de conférences en chimie organique, pour avoir fourni les poudres à analyser, ainsi que Philippe Lebfèvre, Sabine Letellier, Blandine Maupas et Pierre Sandouk, enseignants de chimie analytique, et Annie Leyris et Christiane Pelage, techniciennes du laboratoire de travaux pratiques de chimie analytique. Ils remercient les enseignants et étudiants en thèse chargés de mission d'enseignement du service de biostatistiques qui se sont impliqués dans le bon déroulement des séances d'analyse : Ioannis Nicolis, Mohammed Chiadmi, Mailys de Sousa et Benjamin Ravaux, et les nombreux étudiants de 3^e année de pharmacie qui ont été enthousiasmés par ces séances couplées, au point de ne pas vouloir quitter la salle avant d'avoir terminé l'analyse, malgré les horaires tardifs.

* Annexes téléchargeables librement à partir de la page liée à cet article sur le site www.lactualitechimique.org

[1] International Conference on Harmonisation of technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use (ICH), Validation of analytical procedures: text and methodology, 1994-1996 (www.ich.org)

products/guidelines/quality/article/quality-guidelines.html, rubrique « Q2 Analytical Validation », fichier Q2(R1), pdf téléchargeable librement, consulté le 21/01/2015).



E. Curis

Emmanuel Curis

(auteur correspondant)

est maître de conférences au Laboratoire de biomathématiques de la Faculté de pharmacie, Université Paris Descartes*.

Marie-Claude Menet

est maître de conférences au Service de chimie analytique de la Faculté de pharmacie, Université Paris Descartes**.



M.-C. Menet

* Laboratoire de biomathématiques, Faculté de pharmacie, Université Paris Descartes, 4 avenue de l'Observatoire, F-75006 Paris. Courriel : emmanuel.curis@parisdescartes.fr

** Service de chimie analytique, Faculté de pharmacie, Université Paris Descartes, 4 avenue de l'Observatoire, F-75006 Paris. Courriel : marie-claude.menet@parisdescartes.fr

Collection L'Actualité Chimique-Livres



À commander chez votre libraire ou sur laboutique.edpsciences.fr

Jules Verne, la géogenèse des diamants et la revue *Nature*

Jean-Claude Bollinger

- Résumé** En feuilletant la revue scientifique *Nature*, l'auteur y a trouvé plusieurs allusions explicites au *Voyage au centre de la Terre*, le célèbre roman de Jules Verne. Ainsi, dans un article à propos de l'analyse d'une inclusion dans un diamant, leur formation à partir d'une solution est alors évoquée ; mais c'est en fait un thème de *L'Étoile du Sud*, roman moins connu. Sont alors discutés quelques points liés à la formation des diamants et à l'image que les lecteurs, scientifiques ou non, ont de Jules Verne.
- Mots-clés** Jules Verne, géochimie, diamants, mûrissement d'Ostwald.
- Abstract** **About Jules Verne, diamond geo-genesis and the review *Nature***
Browsing through recent issues of the respected scientific journal *Nature*, the author has found a number of explicit references to Jules Verne's famous novel *Journey to the Center of the Earth*. For example, in a paper about the analysis of a solid inclusion within a diamond, diamond formation from a solution is mentioned. But this is in fact a main topic within another and lesser known novel, *The Southern Star*. Then a discussion concerning diamond formation is presented, followed by some considerations on Verne's representation in the mind of his readers, either scientists or not.
- Keywords** Jules Verne, geochemistry, diamonds, Ostwald ripening.

Jules Verne et les journaux scientifiques

Même après sa mort, il y a maintenant 110 ans, Jules Verne continue d'être un romancier très lu et très apprécié par ses lecteurs, quel que soit leur âge ; il figure toujours en 2^e place au classement Unesco des traductions (entre Agatha Christie et William Shakespeare) [1]. Il a d'ailleurs suscité de nombreuses vocations, que ce soit de scientifiques, d'écrivains, d'explorateurs ou d'aventuriers [2].

Jules Verne était lui-même un grand lecteur [3], notamment de journaux : presse quotidienne, bulletins de sociétés savantes et journaux scientifiques, d'où il notait de nombreuses informations dont les fiches lui servaient par la suite, pour compléter ses histoires par des détails [4a] ou pour rédiger des chroniques scientifiques [4b]. Sa bibliothèque scientifique personnelle était également très bien fournie [5]. C'est pourquoi il est souvent cité comme une référence en matière d'anticipation scientifique.

En feuilletant *Nature*

Il se trouve que, il y a quelques mois, en feuilletant le numéro 7491 (daté du 13 mars 2014) de la célèbre revue scientifique anglo-saxonne *Nature*, mon œil a été attiré par la reproduction d'une gravure ancienne. En effet, à la page 174 on retrouve l'illustration reproduite ici en *figure 1*, tirée du *Voyage au centre de la Terre* [6]. Elle accompagne un commentaire [7] à propos d'un article de géologie qui, partant de l'analyse détaillée d'un minéral inclus dans un diamant brésilien, évoque l'existence d'un océan souterrain au plus profond de la Terre [8].

L'article en question [8] est une « Letter » à *Nature*, c'est-à-dire selon les conventions de cette revue scientifique, l'annonce d'une découverte importante, aux implications

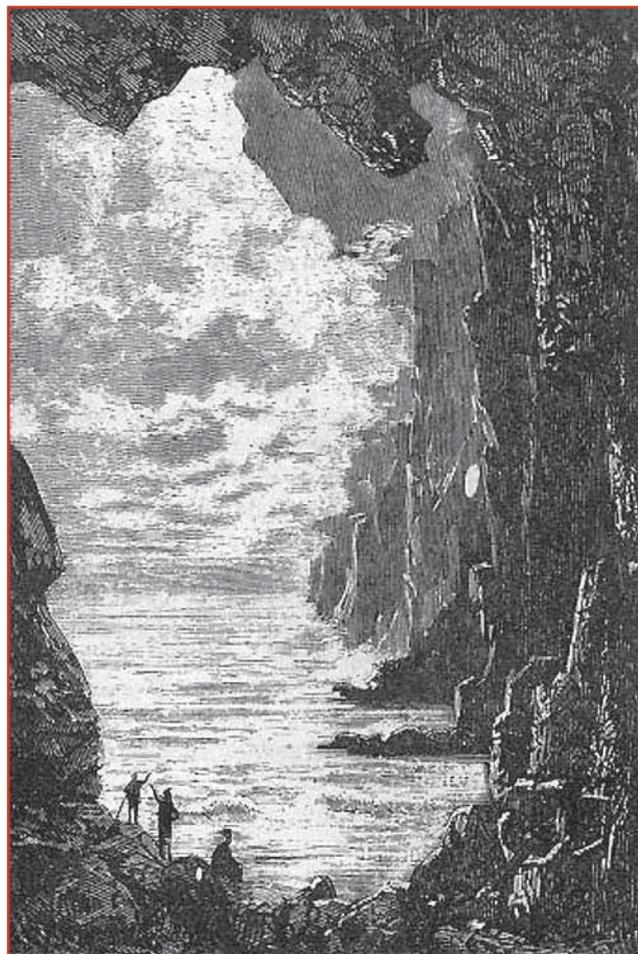


Figure 1 - La mer souterraine dans le *Voyage au centre de la Terre* (VCT 137).

multidisciplinaires, et qui doit être limitée à quatre pages imprimées et à une trentaine de références. Les auteurs y caractérisent l'inclusion diamantaire comme étant de la ringwoodite $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ et, sur la base notamment de considérations de stabilité thermodynamique, ils supposent que la présence de grandes quantités d'eau (entre 1,4 et 2,5 %) dans ce minéral formé à forte profondeur (entre - 410 et - 660 km) joue un rôle important dans la genèse de diamants.

Cette eau, « *demeurée prisonnière dans une géole de pierre depuis le début de la planète* », est en quelque sorte, en reprenant les mots de Roger Caillois, « *un fluide d'avant l'eau, conservé d'époques si lointaines qu'elles ne connaissent sans doute ni sources, ni pluies, ni fleuves ni océans* », bref une « *eau secrète qui assurément de l'eau n'eut jamais que l'apparence* » [9].

Cet article n'est pas la première description d'inclusions de fluides dans des diamants, parues dans *Nature* ou ailleurs. Ainsi parmi d'autres articles, Navon et ses collaborateurs avaient décrit en 1988 [10] des diamants du Zaïre et du Botswana contenant des inclusions riches en eau, CO_2 et oxyde de potassium, provenant des fluides originels se trouvant à 150-180 km sous la surface et constituant de véritables « *diamond time capsules* », selon le commentaire accompagnant l'article [11]. Ces auteurs suggèrent que les diamants en question se sont formés à partir de fluides de composition identique aux micro-inclusions observées. Plus récemment et avec d'autres collaborateurs, le même auteur a décrit d'autres types d'inclusions de compositions variées (dans des diamants canadiens cette fois), permettant ainsi de mieux discuter la formation des diamants [12]. Se basant sur des analyses de compositions isotopiques sur divers types d'inclusions dans trois kimberlites d'Afrique du Sud, Richardson *et coll.* [13] ont pu dater la formation de ces diamants à respectivement 1 150, 1 930 et plus de 3 000 millions d'années environ [14].

Jules Verne et la géogenèse des diamants

C'est donc dans le commentaire de Keppler [7] qu'est donnée la référence explicite au célèbre roman de Jules Verne, *Voyage au centre de la Terre*, à propos de l'existence possible d'une masse d'eau souterraine équivalente à celle des océans de surface.

C'est exact : on peut en effet y lire (VCT 138) que « *Une vaste nappe d'eau, le commencement d'un lac ou d'un océan, s'étendait au-delà des limites de la vue* » des explorateurs du monde souterrain. Toutefois, il faut signaler que, même si le professeur de géologie Otto Lidenbrock et son neveu Axel ont précédemment traversé une zone où la lumière de leurs lampes de Ruhmkorff se réfléchissait « *en mille éblouissements* » car « *répercutée par les petites facettes de la masse rocheuse* », au point qu'ils pouvaient s'imaginer « *voyager à travers un diamant creux* » (VCT 108 et figure 2), nulle part il n'y a de diamant dans ce roman...

Le géochimiste chargé du commentaire par *Nature* s'est donc mépris, et il a ici allègrement ignoré l'existence d'un autre roman de Jules Verne, beaucoup plus en rapport avec la découverte scientifique en question ; mais il est tout à fait excusable, car *L'Étoile du Sud* est beaucoup moins célèbre ! D'ailleurs, ce roman [15] doit en fait beaucoup à un co-auteur méconnu : Paschal Grousset, alias André Laurie [16-17]. Il a été beaucoup moins vendu que le *Voyage* : les chiffres des tirages de la petite édition in-18 non illustrée, arrêtés à fin mars 1905, soit au moment de la mort du romancier, sont respectivement de 48 000 exemplaires pour le *Voyage* (qui date de



Figure 2 - Lidenbrock et ses compagnons s'imaginent « *voyager à travers un diamant creux* » (VCT 109).

1864) et de 11 000 pour *L'Étoile*, beaucoup plus récent car publié en 1884 [18].

Et pourtant, le héros de ce roman, Cyprien Méré, un jeune ingénieur chimiste français X-Mines (*EdS* 2) qui est venu travailler en Afrique du Sud dans la région du Champ aux Diamants (*EdS* 3), tente une synthèse de diamants artificiels (*EdS* 75-77). Pour cela, il pourrait suivre les essais déjà connus de recristallisation du carbone pur (*EdS* 27), dans un four électrique à hautes température et pression comme l'avait tenté Henri Moissan [19] : « *le diam (...)* c'est du minéral appliqué scolastique // s'efforçant vers de purs concepts géométriques » [20]. Plusieurs auteurs contemporains de Jules Verne avaient déjà exploité cette thématique dans divers romans et nouvelles [21].

Mais Cyprien expose sa propre théorie, très originale : « *La seule explication qui me satisfasse, sinon complètement, du moins dans une certaine mesure, est celle du transport par les eaux des éléments de la gemme, et de la formation postérieure du cristal sur place* » (*EdS* 30). Il suggère donc ce que Wilhelm Ostwald nommera un peu plus tard [22] un « *mûrissement* » de germes de cristallisation, applicable aux cristaux et aux précipités, que l'on connaît sous le nom de « *Ostwald ripening* » [23] : dans la solution sursaturée, les cristaux les plus grands se développent au détriment des plus petits, qui se dissolvent simultanément. Selon la « *belle théorie des formations adamantines* » de Cyprien Méré (*EdS* 203), « *le diamant*

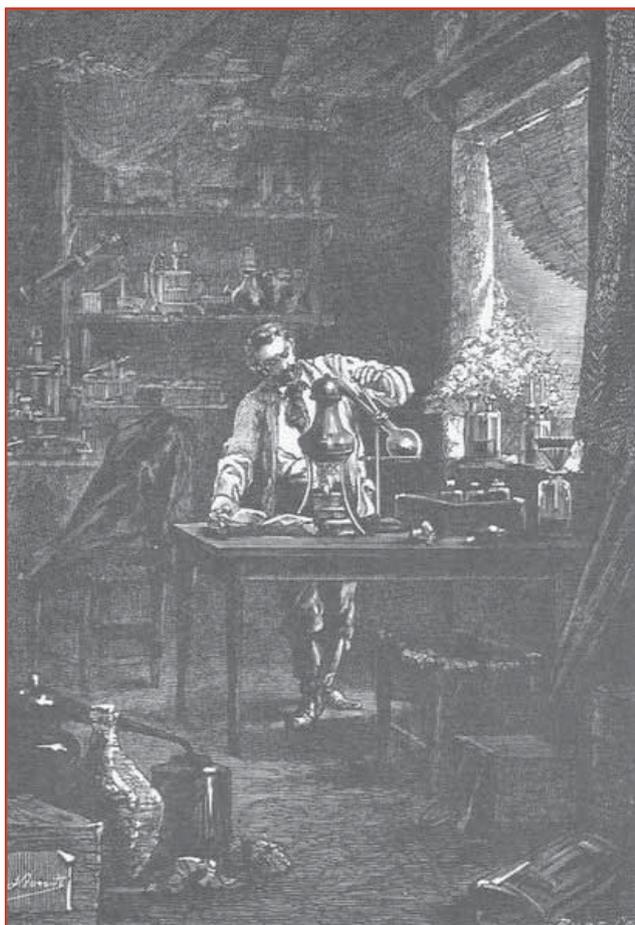
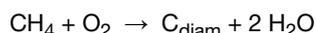


Figure 3 - Les expériences de chimie de Cyprien Méré pour obtenir un diamant synthétique (EdS 32).

pourrait bien se former (...) de la même manière que le soufre dans les solfatares » et donc « les gisements de diamants [pourraient être considérés comme] de véritables carbonatés » (EdS 76).

Méré se propose de faire réagir le « gaz des marais » (méthane) avec l'oxygène (EdS 76) ; la modélisation thermodynamique montre en effet [24] que cette réaction :



permet la précipitation de diamants lors de l'oxydation du manteau lithosphérique (généralement dans un état réduit). À la suite de ses expériences (figure 3), il trouvera un superbe diamant noir, dont la disparition l'amènera, après bien des péripéties, dans « la grotte merveilleuse » (c'est le titre du chapitre XIX, EdS 187-196) où il découvrira un univers de pierres précieuses chatoyantes : « Il se trouvait transporté dans un de ces réservoirs mystérieux, dont il avait depuis si longtemps soupçonné l'existence, au fond desquels la nature avare a pu thésauriser et cristalliser en bloc ces gemmes précieuses (...). C'était (...) du diamant, du rubis, du saphir que renfermait cette immense crypte » (EdS 192-193).

Citation fréquente de Jules Verne dans Nature

Fondée en 1869 à Londres, la revue scientifique hebdomadaire *Nature* est rapidement devenue une référence multidisciplinaire internationale. Dès ses débuts, elle a ouvert ses pages au romancier contemporain, dans la rubrique des « Notes », présentant par exemple l'édition en langue anglaise

de ses principaux romans avec de longs extraits de *Hector Servadac* [17(428), 10 janvier 1878, p. 197-199]. On trouve aussi, entre autres événements, la candidature (ratée) de Jules Verne à l'Académie française [28(710), 7 juin 1883, p. 133] et... l'annonce de son décès le 24 mars 1905 [71(1848), 30 mars 1905, p. 514].

Dans la présentation d'un livre anglais de 1922 consacré à « The Green Flash at Sunset », le critique insiste [110(2759), 16 septembre 1922, p. 370-371] sur le fait que c'est Verne qui, le premier, a décrit ce phénomène dans son roman de 1882, *Le Rayon vert*.

Beaucoup plus récemment, la revue et ses collaborateurs ont souvent repris le nom de Jules Verne, et les titres de ses œuvres les plus connues, comme référence, ainsi que des illustrations originales, notamment dans des commentaires d'articles, comme c'était le cas ici. Sans vouloir être exhaustif, je citerai ici seulement une présentation d'un numéro spécial de la revue, consacré aux derniers développements de la cristallographie à hautes températures et pressions [25], ou une étude comparative de quelques auteurs français de science-fiction [26], parmi lesquels on trouve Jules Verne.

D'autre part, j'ai retrouvé dans mes archives quelques « press release » que je recevais alors de *Nature*, du temps où j'animais un magazine scientifique mensuel sur une « radio libre » [27]. Par exemple, à propos du n° 6339 (daté du 5 septembre 1991), un communiqué intitulé « Geology: Journeys to the centre of the Earth » présentait une étude [28] sur le volcan islandais Snæfellsjökull, c'est-à-dire le « *Yokull de Sneffels* » (VCT 24) exploré par Lidenbrock et ses compagnons. Si l'article lui-même n'évoque nullement cette expédition, le communiqué, lui, fait explicitement référence à Arne Saknussemm, le géologue et alchimiste qui aurait, le premier, fait ce voyage souterrain. De même, l'avis accompagnant un article du n° 6456 (daté du 16 décembre 1993) consacré à la structure du noyau interne de la Terre, est intitulé « Earth: Journey to the Earth's core ».

Autre exemple : le voyage que fit François Arago aux îles Baléares en 1806-1809, dans le cadre de la détermination du méridien de Paris, est évoqué dans un article de 2001 [29] ; on y rappelle que Jules Verne a mis en scène cet épisode de la vie de son ami Arago dans divers romans. Par ailleurs, la détermination du méridien terrestre a été romancée dans les *Aventures de 3 Russes et de 3 Anglais* (1872).

Jules Verne et la science : des confusions fréquentes

Pour la plupart des lecteurs, et ce depuis le début de la publication de ses romans, Jules Verne fait figure de savant et de génial anticipateur [30]. En fait, il s'est « concentré principalement sur deux domaines : la géographie d'abord, dans un sens très large (...) [et en second] la mécanique (...) avec les applications de la vapeur et de l'électricité » [31]. De nombreuses études ont été consacrées à l'utilisation que le romancier a fait des sciences, en particulier ici même à propos de la chimie [32-33] qui est souvent bien décrite et appliquée, quoique parfois plus surprenante pour le spécialiste. Par contre, et c'est ce qui nous intéresse dans cet article, le géologue Bernard Gèze a insisté sur ce qui est, selon lui, « la qualité médiocre, si ce n'est franchement mauvaise, de tout ce qu'il [Jules Verne] écrit en ce qui concerne la géologie » [34].

Car en fait, souvent fausse ou au moins approximative, « la science chez Verne n'est qu'un paravent trompeur, utilisé avec une telle maîtrise que l'attrape reste invisible » [35], elle n'est que « le reflet de la conscience scientifique de son temps » [36] en une extrapolation intelligente ; « chez Verne

la science, qu'elle soit physique, historique, géographique ou politique, est un pré-texte : elle précède le texte dont elle constitue les fondements, la documentation. Elle est aussi prétexte, car elle cache le fantastique » [16]. Les divers types de savants chez Verne ont été classifiés ainsi par Michel Foucault : « le savant demeure en marge (...), est un pur intermédiaire (...), est toujours placé dans le lieu du défaut. (...) En face du savant, le héros positif est l'ignorance même » [37].

Toutefois, ce n'est pas la première fois (ni sans doute la dernière !) que l'on peut ainsi constater des mélanges entre les titres des romans de Jules Verne, voire de fausses réminiscences. Ainsi, Jean-Pierre Picot a remarqué qu'« il y a régulièrement confusion entre la réalité du texte vernien, texte objet d'un souvenir lointain et non relu de fraîche date, et un souvenir déformant » ; et les célèbres illustrations contribuent à produire « un effet non pas d'inquiétante étrangeté, mais d'étrangeté familière » [38]. Un exemple particulièrement net peut se constater dans des mélanges de références, entre titres de romans et illustrations associées, dans deux campagnes publicitaires de 1987, simultanées mais indépendantes [39].

Conclusion : des géologues qui perdent le Nord

Argument de vente dans des campagnes publicitaires pour des objets allant du stylo-plume au parfum, en passant par le scanner médical ou des actions boursières [39], « Jules Verne est devenu un concept, un archétype évoquant l'aventure », que les diverses éditions et rééditions de ses romans ont permis de maintenir populaire [40].

Pour conclure, il est curieux de constater que dans les deux romans discutés ici, et confondus par le commentateur de *Nature*, le fin mot de l'histoire est chaque fois lié à une erreur d'orientation, une mauvaise utilisation de la boussole ! En effet, Axel constate, au retour de leur voyage, que l'aiguille de la boussole de Lidenbrock « indique le sud et non le nord », ce qui s'explique par le fait que « pendant l'orage (...) cette boule de feu qui aimantait le fer du radeau avait tout simplement désorienté [leur] boussole » (VCT 219-220). Par ailleurs, le dénouement du roman *L'Étoile du Sud* est lié à une erreur « commise par les géomètres chargés (...) de l'arpentage du district, qui n'ont pas tenu compte de la déclinaison magnétique dans leur détermination du Nord vrai » (EdS 230-231).

Notes et références

- [1] Unesco, *Index translationum database*, www.unesco.org/xtrans (consulté le 25/04/2015).
- [2] Benford G., Where might it lead?, *Nature*, **2001**, 414, p. 399.
- [3] Robin C., Jules Verne et la presse, dans *Jules Verne, Cent ans après* (Colloque de Cerisy), J.P. Picot, C. Robin (coord.), Terres de Brume, **2005**, p. 87-108.
- [4] Verne J., *Textes oubliés (1849-1903)*, recueillis par F. Lacassin, collection 10/18 n° 1294, UGE (Union Générale d'Éditions), **1979** : a) Jules Verne à la maison, p. 355-366 ; b) Chroniques scientifiques, p. 77-108.
- [5] Burgaud P., La bibliothèque scientifique de Jules Verne, dans *De la Science en Littérature à la Science-Fiction*, D. Jacquart (coord.), Éditions du CTHS, **1996**, p. 129-135.
- [6] Verne J., *Voyage au centre de la Terre*, Hetzel, Paris, **1864** ; mes citations, notées VCT, sont suivies du numéro de la page dans l'édition grand in-8 de 1867 avec illustrations d'Édouard Riou, accessible sur le site Gallica (<http://catalogue.bnf.fr/ark:/12148/cb315627210>) (consulté le 25/04/2015).
- [7] Keppler H., Earth's deep water reservoir, *Nature*, **2014**, 507, p. 174.
- [8] Pearson D.G., Brenker F.E., Nestola F., McNeill J., Nasdala L., Hutchison M.T., Matveev S., Mather K., Silversmit G., Schmitz S., Vekemans B., Vincze L., Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond, *Nature*, **2014**, 507, p. 221.
- [9] Caillois R., L'eau dans la pierre, dans *Pierres (suivi d'autres textes)*, Poésie/Gallimard, **1971**, p. 61-63.

- [10] Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J., Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions, *Nature*, **1988**, 335, p. 784.
- [11] Menzies M.A., Metamorphic processes: mantle melts in diamonds, *Nature*, **1988**, 335, p. 769.
- [12] Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O., Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2007**, 71, p. 723.
- [13] Richardson S.H., Harris J.W., Gurney J.J., Three generations of diamonds from old continental mantle, *Nature*, **1993**, 366, p. 256.
- [14] Précisons ici que notre propos n'est pas de faire une mise au point exhaustive sur la géogenèse des diamants, seulement de discuter brièvement cette thématique telle que publiée dans la revue *Nature*.
- [15] Verne J., *L'Étoile du Sud, le Pays des diamants*, Hetzel, Paris, **1884** ; mes citations, notées EdS, sont suivies du numéro de la page dans l'édition grand in-8 de 1884 avec illustrations de Léon Benett, accessible sur le site Gallica (<http://catalogue.bnf.fr/ark:/12148/cb31562393r>) (consulté le 25/04/2015).
- [16] Compère D., La part du réel dans *L'Étoile du Sud* de Jules Verne, *Bull. Soc. J. Verne*, **1974**, 29/30, p. 125.
- [17] Lacassin F., Le Communard qui écrivit trois romans de Jules Verne, *Europe*, **1978**, 595/596, p. 94.
- [18] Dehs V., Les tirages des éditions Hetzel : une mise au point, *Revue J. Verne*, **1998**, 5, p. 89.
- [19] Moissan H., Sur la vaporisation du carbone, *Bull. Soc. Chim. Paris*, **1895**, 73, p. 798 ; voir les extraits reproduits dans les pages « Histoire de la Chimie » de *L'Act. Chim.*, oct.-nov. **1995**, 191, p. 60.
- [20] Queneau R., *Petite cosmogonie portable*, vers 138-140, dans *Chêne et chien*, Poésie/Gallimard, **1969**, p. 115.
- [21] Par exemple : *La Recherche de l'Absolu* (Balzac, **1834**), *The Diamond Maker* (Wells, **1894**) ou *L'Affaire Lemoine* (Proust, **1909**). Depuis l'accord pour publication de cet article, j'ai eu connaissance d'un texte de William B. Jensen, qui évoque des thèmes similaires à partir de romans populaires (dont EdS de Jules Verne) : Jensen W.B., Tom Swift among the diamond makers: synthetic diamonds in fact and fiction, in *Captain Nemo's Battery, Assorted Chemical Annotations on Science Fiction and Literature*, The Epicurean Press, **2011**, p. 51-64.
- [22] Ostwald W., Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper, *Z. Phys. Chem.*, **1900**, 34, p. 495 ; Hulett G.A., Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit, *Z. Phys. Chem.*, **1901**, 37, p. 385.
- [23] Steefel C.I., van Cappellen P., A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: the role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1990**, 54, p. 2657.
- [24] Huizenga J.M., Crossingham A., Viljoen F., Diamond precipitation from ascending reduced fluids in the Kaapvaal lithosphere: thermodynamic constraints, *C.R. Geoscience*, **2012**, 344, p. 67.
- [25] Duffy T., Crystallography's journey to the deep Earth, *Nature*, **2014**, 506, p. 427.
- [26] Chatelain D., Slusser G., Verne and beyond, *Nature*, **2014**, 513, p. 170.
- [27] Gallet F., Bollinger J.-C., Radio-Science : *Athanor* à Limoges, *Alliage*, **1989**, 2, p. 107.
- [28] Hardarson B.S., Fitton J.G., Increased mantle melting beneath Snaefellsjökull volcano during Late Pleistocene deglaciation, *Nature*, **1991**, 353, p. 62.
- [29] Cartwright J., Stranger than fiction, *Nature*, **2001**, 412, p. 683.
- [30] Clamen M., *Jules Verne et les Sciences, Cent ans après*, Belin, **2005**.
- [31] Pourvoyeur R., Réflexions sur l'esprit scientifique de Jules Verne, *Bull. Soc. J. Verne*, **1975**, 35/36, p. 83.
- [32] Bollinger J.-C., Littérature et chimie : Jules Verne, et la chimie au service de la respiration des astronautes, *L'Act. Chim.*, juil.-août **1992**, 170, p. 303.
- [33] Bataille X., Dupuy L., La chimie extraordinaire de Jules Verne, *L'Act. Chim.*, **2007**, 304, p. 30.
- [34] Gêze B., La géologie dans les romans de Jules Verne, *Mém. Soc. Géol. Fr.*, **1995**, 168, p. 83.
- [35] Dumas O., Verne et la science, dans *Jules Verne, Cent ans après* (Colloque de Cerisy), J.P. Picot, C. Robin (coord.), Terres de Brume, **2005**, p. 335-345.
- [36] Coutrix-Gouhaud M., Souffrin P., Mythologie vernienne, *Europe*, **1978**, 595/596, p. 10.
- [37] Foucault M., L'arrière-fable, dans *L'Arc* n° 29 « Jules Verne », Duponchelle, Aix-en-Provence, **1966**, p. 5-12.
- [38] Picot J.-P., Jules Verne est-il un auteur de science-fiction ?, dans *Jules Verne, Cent ans après* (Colloque de Cerisy), J.P. Picot, C. Robin (coord.), Terres de Brume, **2005**, p. 429-458 (c'est l'auteur qui souligne).
- [39] Bollinger J.-C., Jules Verne agent publicitaire (France, 1987-1988), *Verniana*, **2015-2016**, 8, p. 1.
- [40] Margot J.M., Un archétype populaire : Jules Verne, *Verniana*, **2013-2014**, 6, p. 81.



Jean-Claude Bollinger

est professeur émérite en chimie de l'environnement à la Faculté des sciences, Université de Limoges*. Depuis 1987, il a publié plusieurs textes sur le thème « Littérature et Chimie » dans *L'Actualité Chimique*.

* GRESE, 123 avenue Albert-Thomas, F-87060 Limoges.
Courriel : jean-claude.bollinger@unilim.fr

Prix et distinctions

Prix 2015 de l'Académie des sciences

En octobre dernier, l'Académie des sciences a remis au cours d'une séance solennelle la première partie de ses Grands prix et prix thématiques aux lauréats*, qui ont exposé leurs travaux, ainsi qu'une médaille aux lauréats des Olympiades nationales de chimie, **Pierre Monteiller** et **Timothée Rio**, et aux médaillés français des Olympiades internationales de chimie, **Nell Saunders**, **Mathias Penot** et **Nina Albouy**. Parmi les lauréats :

- **Grand prix Émile Jungfleisch** : ce prix biennal de chimie organique/biochimie, destiné à récompenser un scientifique et son équipe d'un laboratoire français, a été attribué à **Pierre-Jean Corringer**, directeur de recherche au CNRS, responsable d'équipe au département Neurosciences de l'Institut Pasteur. Avec son équipe, et en collaboration avec le cristallographe Marc Delarue, il a élucidé la structure et le fonctionnement d'une famille de « récepteurs-canaux », en recourant astucieusement à un ancêtre bactérien afin de pouvoir isoler, produire en grande quantité et cristalliser l'une de ces protéines transmembranaires. Ces récepteurs ouvrent leur canal ionique sous l'action de molécules, physiologiques ou pharmacologiques – alcool, anesthésiques généraux, benzodiazépines, nicotine, etc. –, provoquant l'excitation ou l'inhibition neuronale. Pierre-Jean Corringer a identifié certains sites de liaison en jeu. Le décryptage de ces modulations moléculaires ou « allostériques » contribue à élucider la plasticité et le fonctionnement des récepteurs-canaux, le mode d'action de drogues addictives et la compréhension ou la conception de composés thérapeutiques.

- **Grand prix Victor Noury/Fondation de l'Institut de France** : **Ivan Huc** (« Les foldamères aromatiques : de nouveaux outils pour la reconnaissance de biomolécules »), directeur de recherche au CNRS, co-directeur de l'Institut Européen de Chimie et Biologie (IECB) et directeur adjoint de l'Institut de Chimie et Biologie des Membranes et des Nano-objets (CBMN, CNRS/Université), Bordeaux.

- **Prix Ivan Peychès** : **Johann Troles**, professeur des universités à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (Université Rennes 1).

- **Prix Charles Dhéré** : **Christophe Léger** (« Études électrochimiques du

mécanisme catalytique d'enzymes redox »**), directeur de recherche au CNRS, Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines, Marseille.

- **Prix Paul Pascal** : **Talal Mallah** (« Chimie de coordination à l'échelle nanométrique »), professeur à l'Université Paris-Sud (Orsay).

- **Prix Grammaticakis-Neuman** : **Angela Marinetti**, directrice de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, Gif-sur-Yvette.

- **Prix Mme Claude Berthault/Fondation de l'Institut de France et Médaille Berthelot** : **Sylviane Sabo-Étienne** (« Un aperçu de la complexité de systèmes organométalliques à partir de systèmes moléculaires *a priori* simples »), directrice de recherche au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), Université de Toulouse.

* Palmarès complet : www.academie-sciences.fr/fr/Laureats/les-laureats-des-grands-prix-et-des-prix-thematiques-attribues-en-2015.html

**Voir Léger C. *et coll.*, L'électrochimie, un outil pour étudier les mécanismes enzymatiques, *L'Act. Chim.*, 2015, 392, p. 9.

Recherche et développement

Sur la piste des abeilles : neuf millénaires d'utilisation des produits de la ruche

Les relations entre l'Homme et les abeilles ne datent pas d'aujourd'hui et pourtant les chercheurs ne disposaient que de rares données fossiles sur la distribution et l'utilisation des abeilles *Apis mellifera* à travers les âges. Une équipe internationale a recherché les signatures chimiques de cire d'abeille, extrêmement caractéristiques et stables dans le temps, dans plusieurs milliers de poteries archéologiques [1]. Elle a ainsi fourni les premiers indices de distribution de cette espèce pour une vaste aire géographique, du Proche-Orient à la façade atlantique



Ruches cévenoles, © Martine Regert/CNRS.

Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie

Appel à candidatures

Créé en 1986, le Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie est destiné à récompenser une œuvre originale concernant la chimie, au bénéfice de l'Homme, de la vie, de la société ou de la nature.

En 2016, le prix, d'un montant de 35 000 €, sera décerné à une ou plusieurs personnes physiques, quelle qu'en soit la nationalité. Les candidatures devront être obligatoirement présentées par une société savante ou par un organisme scientifique national ou international.

La remise du Grand Prix aura lieu à la Maison de la Chimie (Paris) lors d'une séance solennelle qui se déroulera au premier trimestre 2017. À cette occasion, le lauréat fera un exposé sur ses travaux.

Date limite de réception

des dossiers : 31 janvier 2016

• Pour en savoir plus :

http://actions.maisondelachimie.com/grand_prix_de_la_fondation.html

européenne et de l'Afrique du nord à l'Europe du nord. Les chercheurs ont également mis en évidence une exploitation systématique des produits de la ruche (miel, propolis et cire) depuis neuf millénaires. Ces résultats, obtenus notamment grâce à la collaboration entre les chimistes Martine Regert du laboratoire Cultures et environnements - Préhistoire, Antiquité, Moyen Âge (CNRS/Université de Nice Sophia Antipolis) et Richard Evershed de l'Université de Bristol, permettront de mieux comprendre les processus de domestication des abeilles ainsi que les systèmes socioéconomiques de récolte, de distribution et d'utilisation des produits de la ruche de la Préhistoire à nos jours.

[1] Roffet-Salque M., Regert M., Evershed R.P. *et al.*, Widespread exploitation of the honeybee by early Neolithic farmers, *Nature*, 2015, 527, p. 226.

Même prisonnières d'un cristal, les molécules bougent encore

La cristallographie aux rayons X est la méthode la plus prolifique pour déterminer la structure tridimensionnelle d'une protéine, donc de comprendre son fonctionnement et potentiellement d'exploiter ces connaissances pour, par la suite, moduler son activité, notamment en vue d'un usage thérapeutique ou biotechnologique. Cependant, cette technique ne parvient pas toujours à reconstituer fidèlement la structure recherchée. Il a été proposé que des mouvements d'ensemble des protéines cristallisées puissent expliquer ce paradoxe. Mais cette supposée dynamique résiduelle lente n'a jamais été directement observée dans un cristal.

Pour la première fois, une étude – fruit d'une collaboration internationale impliquant des chercheurs de l'Institut de biologie structurale (IBS, CEA/CNRS/ Université Joseph Fourier) à Grenoble – a montré que des mouvements résiduels continuent d'animer les protéines au sein d'un cristal et que ce mouvement « floute » l'image finale [1].

Les chercheurs ont utilisé sur l'ubiquitine, une protéine modèle, une approche combinant la spectroscopie par RMN à l'état solide, les simulations de dynamique moléculaire et la cristallographie aux rayons X. La première de ces techniques indique que même cristallisées, les protéines restent animées de légers mouvements résiduels. Ces mouvements sont d'autant moins amortis que le cristal est moins compact.

En concordance, les données cristallographiques collectées sur les cristaux indiquent que plus le cristal est compact, mieux il diffracte, favorisant alors la détermination de la structure des protéines qui le composent. Pour reconstituer le mouvement des protéines dans ces réseaux cristallins, des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées. Ces dernières suggèrent qu'au sein des cristaux, les protéines tournent sur elles-mêmes de quelques degrés, à l'échelle de la microseconde. En accord avec les mesures de RMN, ces « balancements » sont d'autant plus marqués que le cristal est peu compact.

Cette étude contribue à mieux comprendre l'impact des mouvements moléculaires lents sur la qualité des structures cristallographiques, mais aussi plus généralement la dynamique des molécules à l'échelle atomique. Elle explique par ailleurs en partie pourquoi certains cristaux, quoique macroscopiquement « beaux », se

révèlent vides d'information une fois étudiés par cristallographie.

• Source : CEA, 05/10/2015.

[1] Ma P. *et al.*, Observing the overall rocking motion of a protein in a crystal, *Nat. Comm.*, 2015, 6, p. 8361.

Chimie verte et innovation chirurgicale à Toulouse

À partir de ce mois de décembre, une compresse chirurgicale innovante conçue au sein du Laboratoire de Génie Chimique (LGC, CNRS/UT3 Paul Sabatier/INP Toulouse) avec l'appui scientifique d'une équipe d'enseignants-chercheurs de l'INP-ENSIACET sera commercialisée par Sofradim Production, filiale du groupe américain Medtronic, l'un des leaders mondiaux dans le domaine des technologies médicales. La production à grande échelle a démarré en novembre à Trévoux, près de Lyon dans l'Ain. Issue de dix ans de recherches en chimie verte, la nouvelle compresse est hémostatique, et arrête donc le saignement des tissus qui suturent difficilement, comme les organes. Elle est également biorésorbable et peut être laissée sans danger à l'intérieur du corps

humain. L'innovation a consisté à substituer les solvants employés habituellement pour fabriquer les tissus de cellulose par du CO₂ supercritique.

Dénommée *Green Process Engineering*, cette chimie du futur devrait se développer fortement dans l'avenir. Les 109 enseignants-chercheurs du LGC, laboratoire adossé à l'INP-ENSIACET, y travaillent précisément : réactions chimiques, bioprocédés, procédés électrochimiques, génie industriel, etc.

En 2005, les chercheurs du LGC et ceux du CERMAV de Grenoble avaient breveté un procédé d'oxydation de la cellulose basé sur l'utilisation du CO₂ supercritique. Ce brevet avait été licencié en 2006 par Sofradim Production, qui avait lancé des études avec les deux laboratoires afin d'industrialiser le procédé et de permettre la fabrication de dispositifs médicaux hémostatiques biorésorbables. Rappelons que l'INP Toulouse gère un portefeuille actif de 100 brevets, dépose en moyenne douze nouveaux brevets par an, et gère actuellement 750 contrats de recherche partenariale, représentant chaque année 15 millions d'euros de ressources externes.

• Source : INP Toulouse, 22/10/2015.

SHIMADZU

IR55th
2011
60th
2012
ANNIVERSARY

UV-2700

Spectrophotomètres UV-Visible
UV-2600/2700

Prenez une longueur d'onde d'avance

Grâce à son réseau exclusif Lo-Ray-Ligh, la nouvelle série UV-2600/2700 présente un **taux de lumière parasite extrêmement bas** offrant ainsi une **grande plage de linéarité de mesure**.

De plus son **design compact** (réduction de 28% de ses dimensions comparées au modèle antérieur) vous offre un gain de place important dans le laboratoire.

Enfin le logiciel de validation intégré permet un **suivi automatisé de l'instrument** suivant les **GLP/GMP** et les normes **EPI/ASTM**.

UV-2600 : L'évolution spectrale
Couplé à la nouvelle sphère **ISR-2600Plus**, l'UV-2600 peut effectuer des mesures de **185 à 1400 nm**. Vous pourrez ainsi répondre à toutes vos demandes d'analyses actuelles et futures jusqu'au **proche infra-rouge**.

UV-2700 : Linéarité maximale
Grâce à son double monochromateur, l'UV-2700 peut lire les absorbances au-delà de **8.0 Abs**. Vous pourrez ainsi **limiter vos dilutions** et mesurer vos échantillons **solides les plus opaques**.

www.shimadzu.fr

Livres



Science et culture Repères pour une culture scientifique commune

J. Haïssinski, H. Langevin-Joliot (coord.)
159 p., 19,8 €
Éditions Apogée, 2015

Est-il bien « raisonnable » de vouloir aborder en si peu de pages un sujet aussi vaste que « culture scientifique commune » ? C'est la tentative de plusieurs universitaires de grande culture, dont plusieurs membres de l'Académie des sciences, dans ce travail collectif d'un groupe de réflexion « culture scientifique » de l'Union rationaliste.

M. Cabaret, qui publie l'ouvrage dans la collection « Espace des sciences », précise que « *Ce livre s'adresse à toutes celles et à tous ceux pour qui l'intégration de la science dans la culture des citoyens est un enjeu majeur pour la démocratie. Science et culture a pour ambition de permettre au plus grand nombre de s'approprier les sciences pour que celles-ci occupent toute leur place dans la culture contemporaine.* » Une lecture attentive de l'ouvrage et les réflexions qu'elles suscitent chez le lecteur curieux montrent que l'ambition des auteurs atteint son but.

Le volume comporte une introduction et trois parties. La première partie, « Des principes et des méthodes », aborde les questions cruciales de causalité et de déterminisme, les fondements des méthodes scientifiques, suivis d'une vue d'ensemble de l'histoire de l'Univers et de la vie. La deuxième partie, « Des savoirs pour une culture générale », est une mise au point synthétique remarquable en sept chapitres sur matière inerte et vivante, où la chimie a toute sa place, le monde physique, les spécificités du monde vivant, les systèmes et leur dynamique, la Terre dans le système solaire, les concepts et outils mathématiques, le traitement des données, algorithmique et informatique. Deux niveaux de lecture sont proposés,

le premier explicitant les notions essentielles, le second s'appuyant sur des exemples de la vie courante ou des découvertes scientifiques récentes. Chacun des chapitres est suivi de suggestions de rapprochement avec d'autres rubriques. Plus de 80 illustrations bien choisies, de la main des auteurs ou prises dans la littérature, soutiennent l'exposé tout en rendant sa lecture très agréable.

La troisième partie est constituée de textes de référence et de réflexion comme ceux de Paul Langevin sur la valeur éducative de l'histoire des sciences ou d'Ernest Kahane sur la « querelle de vigneron » entre Louis Pasteur et Claude Bernard à propos de la fermentation alcoolique. Plusieurs autres spécialistes proposent plaisamment des récits qui approfondissent les concepts des deux premières parties. On y trouve un questionnement sur la causalité dans les sciences, sur la nature de la connaissance scientifique (à partir d'exemples « simples » de discussions d'enfants, de la chute des corps, d'un feu de bois, qu'est-ce que l'informatique ?), sur la cécité de certains scientifiques (Wegener et la dérive des continents), ou sur la nécessaire curiosité du scientifique (que se serait-il passé pour la pénicilline si Alexander Fleming et Barbara McClintock avaient été moins curieux ?).

Loin de tout encyclopédisme ou de tout dogmatisme, ce petit fascicule constitue un cadre cohérent et ouvert où chacun peut trouver des repères pour construire sa propre culture et situer sa propre action. Quelques regrets ? Bien sûr. Il est dommage que le texte ne comporte pratiquement pas de références pour poursuivre la réflexion ni d'index. Une formulation ambiguë sur la classification périodique mériterait également d'être amendée.

En un temps d'une réforme discutée du collège, on ne saurait trop recommander la lecture de ce livre, propre à permettre la réflexion sur le développement de l'enfant, les connaissances disciplinaires spécialisées et l'importance de les replacer dans l'ensemble de la science contemporaine et dans l'évolution de l'humanité. Enseignants et médiateurs scientifiques y trouveront de riches éléments de culture scientifique pour construire et illustrer leurs cours ou leurs activités. Chacun(e) en tirera le sentiment de se sentir plus

critique, plus cultivé(e), plus intelligent et mieux capable de s'orienter librement dans ce monde si complexe.

Michel Verdaguer



Les nanotechnologies (3^e éd.)

M. Wautelet et coll.
300 p., 23,75 €
Dunod, 2014

Qui a peur des nanotechnologies ? Ce terme évoque pour certains un futur fait de nano-robots et autres nano-espions auxquels il sera impossible d'échapper, et qui conduiront inéluctablement vers une société à la George Orwell où le libre arbitre individuel serait mis à mal. Michel Wautelet emprunte pragmatisme et démarche scientifique pour démystifier le sujet et nous présente, dans cette troisième édition, un panorama détaillé des domaines qui bénéficient déjà ou bénéficieront bientôt des apports de ces nouveaux savoir-faire. Cette approche permet de découvrir et de comprendre les avancées récentes issues des nanotechnologies et ainsi de mieux appréhender leur futur. C'est certes un pari difficile que de présenter en quelques 300 pages tout ce que recouvre le terme « nanotechnologies » puisque celui-ci adresse par essence des domaines scientifiques allant de la physique, la chimie, aux sciences du vivant, ainsi que leurs retombées technologiques associées. Mais le pari est réussi et l'auteur nous présente sous un langage clair et compréhensible par un public averti, plusieurs exemples de réalisations issues des nanotechnologies dont nous bénéficierons, parfois sans nous en rendre compte. Les trois premiers chapitres proposent des rappels théoriques forts utiles pour saisir la spécificité de l'état nanométrique, lequel marque la transition entre le monde macroscopique et l'échelle atomique ou moléculaire. Il en découle, par exemple, des propriétés inattendues comme celles de nanoparticules d'or de 2 nm oscillant au cours du temps entre état liquide et état solide cristallin. Les six chapitres suivants

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

La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.



N° 978 (novembre 2015)

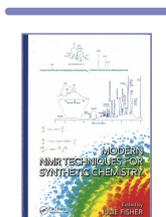
- La luminescence moléculaire : définitions, exemples et applications. B - Chimiluminescence, bioluminescence et triboluminescence, par J. Piard, R. Franco, V. Castaing, R. Hahn, N. Gautier.
- Difficultés d'élèves pour élaborer un protocole expérimental. Un exemple en classe de terminale S, par A. Berthet, I. Girault, C. d'Ham.
- Utilisation des polymères en médecine, par A. Mathis.
- La chimie d'aujourd'hui marque des points pour demain. Un projet d'enseignement qui plonge les lycéens au cœur de la démarche scientifique, par F. Maréchal.

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

s'appliquent à dresser un panorama des domaines où les nanotechnologies ont produit, ou produiront, des résultats spectaculaires. L'électronique moléculaire et l'électronique plastique, par exemple, n'en sont qu'au début de leur essor scientifique et technique, mais déjà nous voyons les premières applications comme les OLED (« organic light-emitting diode ») dans notre environnement. Les nanotechnologies rendent possible le développement de nouveaux dispositifs à fort rendement qui sont nécessaires pour créer le monde plus frugal en énergie dont nous avons besoin. Les cellules solaires et les matériaux pour le photovoltaïque sont une partie importante de ces nouveaux dispositifs qui permettront des alimentations électriques autonomes et délocalisées sur le lieu du besoin. Les problèmes de la fabrication des nanodispositifs et les difficultés technologiques inhérentes au maniement des nanostructures sont également traités. Enfin, le nanomagnétisme représente un chapitre important de cet ouvrage en raison des très nombreux secteurs où ces propriétés sont utilisées (sciences et techniques de l'information, santé...). Citons, par exemple, le domaine du stockage de l'information jusqu'à l'imagerie par résonance magnétique ou les traitements anti-tumeur reposant sur les mécanismes d'hyperthermie.

En résumé, voici un ouvrage fort utile qui dresse un nécessaire bilan d'actualité sur un secteur en constante et très rapide évolution.

Pierre Fau



Modern NMR techniques for synthetic chemistry

J. Fisher (ed.)

341 p., 99 £

CRC Press, 2015

L'ouvrage édité par Julie Fisher, enseignante à l'École de Chimie de l'Université de Leeds (Royaume-Uni), permet à tout chimiste de découvrir les applications en vogue de la RMN à l'interface chimie/biologie, et de percevoir l'ampleur des évolutions récentes de la technique RMN liquide. Particulièrement bien écrit et agrémenté de figures claires et didactiques, il se lit avec facilité, chacun des chapitres pouvant être consulté indépendamment. Le chapitre d'introduction rappelle de façon très pédagogique les concepts fondamentaux de déplacement chimique, couplage scalaire et relaxation. Un second chapitre s'attaque aux phénomènes de dynamiques observables pour les molécules. Si la partie théorique peut s'avérer

complexe à assimiler, les premières parties descriptives permettent d'appréhender aisément ces phénomènes. Les chapitres suivants concernent des applications ciblées à l'interface avec la chimie de synthèse. Le chapitre 3 s'intéresse ainsi aux interactions protéine-petite molécule. Particulièrement appréciable pour sa clarté et précision, il décrit notamment en détail l'expérience « saturation transfer difference », une expérience clé pour ce type d'études. Sont discutées la séquence RMN d'impulsions correspondante, les conditions expérimentales ainsi que les applications possibles de cette expérience. Le chapitre 4 introduit les méthodes d'analyse de diffusion des molécules en solution, notamment pour les phénomènes d'agrégation ou d'interactions moléculaires. Le cinquième invite le lecteur à étudier des noyaux dits inorganiques, qu'il s'agisse de noyaux relativement bien connus comme le fluor, le phosphore ou l'azote, ou de noyaux tels que le fer ou le platine. Les deux derniers chapitres présentent les techniques et méthodes RMN modernes pour l'analyse de mélanges complexes et l'analyse structurale des produits naturels, glucides et acides nucléiques. Ainsi, le chapitre 7 décrit l'ensemble des expériences RMN 1D et 2D utiles à l'élucidation structurale, souvent complexe, des produits naturels. Puis les méthodes pour identifier les sucres et leurs séquences dans les oligosaccharides, déterminer leur confirmation et étudier les interactions avec les protéines sont discutées. Enfin, le livre se termine par des conseils pratiques pour la préparation d'acides nucléiques pour la RMN, les expériences RMN adéquates pour l'attribution des résonances des acides nucléiques et les interactions avec des petites molécules.

Cet ouvrage, accessible à tous, s'avère un choix de lecture judicieux pour mettre à jour ses connaissances ou découvrir des champs d'applications de la RMN en étroite connexion avec la chimie de synthèse.

Isabelle Krimm



La matière en désordre

E. Guyon, J.-P. Hulin, D. Bideau (coord.)

248 p., 37 €

Collection Savoirs actuels

EDP Sciences/CNRS Éditions, 2014

Le trio bien connu de coordinateurs de cet ouvrage collectif nous explique qu'ils se sont lancés dans cette entreprise à la demande du regretté Jacques Friedel, en synthèse des actions du réseau

informel MIAM (Milieux Aléatoires Macroscopiques) mis en place à la fin des années 1970 à l'instigation de Pierre-Gilles de Gennes. Les auteurs des onze chapitres de l'ouvrage sont des physiciens qui ont contribué aux travaux de ce réseau. Les phénomènes abordés, ainsi que leur théorisation, le sont donc essentiellement du point de vue de la physique. Mais de nombreux chimistes et ingénieurs du génie des procédés sont confrontés à la synthèse, à la caractérisation et à l'utilisation de milieux désordonnés au sens défini dans ce livre, et ils apprécieront très favorablement cette présentation claire et concise des avancées conceptuelles accumulées au cours des trois dernières décennies grâce à cette école scientifique originale qu'a initié en France le réseau MIAM.

La première partie est consacrée à la théorie des milieux désordonnés et couvre les problèmes d'endommagement et rupture, la percolation et la propagation des ondes en milieu aléatoire. Elle est introduite par une mise en perspective qui montre que ces sujets ont intéressé très tôt de très grands noms de l'histoire des sciences. La deuxième partie discute des matériaux granulaires, allant de leur caractérisation en tant qu'empilements statiques jusqu'à leurs propriétés mécaniques, en passant par la description de l'hydrodynamique des milieux granulaires. La troisième partie fait le pont entre propriétés des suspensions et écoulements en milieu poreux. La quatrième enfin est consacrée à l'évolution temporelle des matériaux désordonnés, avec des chapitres consacrés aux mousses, aux dispersions colloïdales, puis aux verres, ces curieux liquides aux grandes échelles de temps.

Des annexes résument les bases physiques pour la compréhension du mouvement brownien, des méthodes d'imagerie, de la capillarité, et enfin de la mécanique des solides et liquides, y compris rhéologie et tribologie. Les textes des chapitres en sont allégés, tandis que ces annexes offrent en cours de lecture un recours parfois bien utile. Le livre comporte de nombreuses illustrations toujours fascinantes et parfois magnifiques : en noir et blanc dans le texte, et alors peu lisibles, elles sont reprises à la fin dans un cahier en couleurs dont on comprend bien la nécessité ! Le prix relativement élevé de l'ouvrage s'explique probablement en partie par la présence de ce cahier.

Ce livre très didactique est à recommander aux étudiants des écoles d'ingénieurs et M2 ou doctorants concernés par les géosciences, le génie chimique, les matériaux, l'instrumentation, et bien sûr la physique fondamentale. Il trouvera une bonne place dans la « boîte à outils » de nombreux professionnels de ces secteurs, mais aussi sur la table de chevet de tout curieux ou curieuse qui se satisfait d'approfondir sa culture scientifique.

Hervé Toulhoat

11-14 janvier 2016

JIREC 2016

Journées pour l'innovation et la recherche dans l'enseignement de la chimie

Lyon

Thème : Chimie(s) et vérité(s).

• www.jirec.fr



14 janvier 2016

Le laboratoire

dans tous ses états

Savoirs opératoires de la matière à la fin du XVIII^e siècle et au début du XIX^e siècle

Paris

Journée commune du Club d'histoire de la chimie et du Centre Alexandre Koyré.

• laurence.lestel@upmc.fr



20-21 janvier 2016

c2i-2016

7^e Colloque interdisciplinaire en instrumentation

Saint-Nazaire

• <http://c2i-2016.sciencesconf.org>



20-21 janvier 2016

Future of polyolefins 2016

Amsterdam (Pays-Bas)

• www.wplgroup.com/aci/event/future-polyolefins-2016

27-29 janvier 2016

Chimie et procédés du végétal

5^e Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac

Montpellier

• www.19ecoledeschimie.com

28-29 janvier 2016

JCC 2016

Journées de chimie de coordination

Toulouse

• <http://jcc2016.sciencesconf.org>



31 janvier-5 février 2016

E-WiSPOC 2016

10th European winter school on physical organic chemistry

Bressanone (Italie)

• www.chimica.unipd.it/wispoc/publica



1^{er} février 2016

Sciences et médias

Paris

• www.sciencesetmedia.org



3-4 février 2016

Energy storage 2016

Paris

• www.wplgroup.com/aci/event/energy-storage-conference

3-6 février 2016

Toulouse Onco week

Toulouse

• <http://ow.ly/TnvSJ>

4 février 2016

Forum Horizon Chimie

Paris

• www.horizon-chimie.fr



5-13 février 2016

Tutorials in theoretical chemistry

TCCM winter school LTTC

Saint-Lary-Soulan

• www.irsamc.ups-tlse.fr/lttc

12-13 février 2016

Village de la chimie 2016

Paris

• www.villagedelachimie.org



15-16 février 2016

MacroBeGe 2016

3rd Belgian-German

macromolecular meeting

Houffalize (Belgique)

Thème : Dynamic and responsive polymer systems.

• www.macrobege2016.org

15-17 février 2016

23rd Young research fellow meeting

Lille

• www.sct-asso.fr/yrfm_next_meeting.html

18-20 février 2016

Enerchem-1

Chemistry of renewable energies

Florence (Italie)

• www.enerchem-1.it



10-11 mars 2016

Conversion of biomass

Green chemistry and innovative processes

Paris

• www.institutfrancais-suede.com/french-nordic-conference-in-paris

13-18 mars 2016

EER 2016

École Energies & recherches

Roscoff

• <http://eer.in2p3.fr>

15-17 mars 2016

Intersol'2016

Congrès-exposition sur les sols, les sédiments et l'eau

Lille

• www.intersol.fr

16-18 mars 2016

ChemCYS 2016

13th Chemistry conference for young scientists

Blankenberge (Belgique)

• www.chemcys.be



22 mars 2016

Journée de printemps de la division Chimie organique

Paris

• cyrille.kouklovsky@u-psud.fr



24-27 mars 2016

SEPM 2016

Science & engineering of polymeric materials conference

Monastir (Tunisie)

• www.sctunisie.org/sepm2016

25-26 avril 2016

8^e Journées franco-italiennes de la chimie

Avignon

• www.journee-chimie-paca.fr



26-29 avril 2016

1st European young chemists meeting

Guimaraes (Portugal)

• <http://5pychem.eventos.chemistry.pt>



23-25 mai 2016

Electrochemistry in nanosciences 7

Lille

Thème : Nanomaterials for sensing and energy driven applications.

• www.elecnano.fr



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

Les nouveaux administrateurs de la SCF

Le dépouillement des bulletins de vote pour le renouvellement des douze administrateurs élus au Conseil d'administration de la mandature 2015-2018 a conduit à l'élection de (par ordre alphabétique) :

Edmond Amouyal, Aline Auroux, Nathalie Bérézina, Gilberte Chambaud, Philippe Garrigues, Muriel Hissler, Bernard Langlois, Philippe Mackiewicz, Nicole Moreau, Clément Sanchez, Marc Taillefer et Lydie Valade.

Ils rejoignent au Conseil les membres de droit, c'est-à-dire les présidents des divisions scientifiques, quatre représentants des sections régionales, deux représentants des groupes thématiques et deux représentants des clubs de jeunes sociétaires, dont tous les noms ne sont pas encore connus du fait d'élections en cours.

Le nouveau Bureau, élu par le nouveau Conseil d'administration le 30 novembre en ouverture du séminaire SCF 6 – et donc non encore connu au moment du bouclage de ce numéro –, vous sera présenté dans le prochain numéro.

Le Bureau de la SCF

Prix des divisions 2015

Chimie de coordination

Prix Junior

• Sébastien Floquet



Après sa thèse de doctorat soutenue en 2001 à l'Université de Paris-Sud Orsay sous la direction de M.-L. Boillot et R. Clément, Sébastien

Floquet a effectué un post-doctorat à l'Université de Genève (Pr C. Piguet). En 2003, il est recruté comme maître de conférences dans l'équipe de F. Sécheresse et E. Cadot à l'Université de Versailles-Saint-Quentin et est habilité à diriger des recherches en 2009.

Dès le début de son parcours scientifique, Sébastien Floquet s'est intéressé à la chimie de coordination sous ses différents aspects, combinant synthèse et étude de molécules nouvelles possédant des propriétés spécifiques physiques (magnétiques, luminescence) ou chimiques (décontamination, catalyse...). Les compétences acquises durant sa thèse et son post-doctorat lui ont permis d'étudier les mécanismes de formation en solution des complexes polyoxo(thio)métallates et de développer de nouvelles méthodologies de synthèse à Versailles. Des molécules électro-actives vis-à-vis de la réduction des protons en hydrogène dans l'eau ont été obtenues. Une collaboration avec des chercheurs mol-daves a permis de mettre en évidence des propriétés biologiques remarquables sur la croissance de biomasse et la résistance des abeilles *Apis mellifera* pour des complexes synthétisés par Sébastien Floquet, donnant lieu à deux brevets (2014-2015). Récemment, il développe la mise en forme de clusters polyoxo(thio)métallates pour élaborer des matériaux amorphes ou organisés visant des applications en biologie et en catalyse.

Co-auteur de 60 publications, dont certaines dans des journaux prestigieux tels *Angew. Chem.*, *Chem. Soc. Rev.* et *J. Am. Chem. Soc.*, Sébastien Floquet est membre junior de l'Institut universitaire de France depuis 2014.

• David Sémeril



David Sémeril a soutenu sa thèse de doctorat en chimie organométallique sous la direction de Pierre H. Dixneuf et Christian Bruneau (Université de Rennes,

2001) – travail récompensé par le Prix Pierre-Gineste. Il a ensuite effectué deux stages post-doctoraux en Italie, l'un à Pise dans le laboratoire du professeur Ciardelli, l'autre au CNR de Florence dans l'équipe de C. Bianchini, deux équipes où il a activement contribué au développement de nouveaux catalyseurs de polymérisation d'oléfines.

Recruté en 2003 en tant que chargé de recherche au CNRS, il rejoint le Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire et Catalyse de l'Université de Strasbourg, dirigé par Dominique Matt, et soutient son habilitation à diriger des recherches en 2008 à l'Institut de Chimie de Strasbourg.

Sa carrière a été marquée par des recherches poussées dans le domaine du « ligand design ». Ses recherches les plus récentes, très remarquées, ont été consacrées à des études centrées sur l'exploitation des propriétés intrinsèques de cavités calix[4]arène* et résorcin[4]arène en catalyse homogène. Parmi les concepts développés figure l'idée que le confinement d'un centre catalytique au sein d'une poche moléculaire peut engendrer des sélectivités de forme. Son travail sur les chélateurs dits « hémisphériques » l'a conduit à la découverte d'une classe inédite de catalyseurs d'hydroformylation, capables de produire sélectivement des aldéhydes linéaires. Un autre volet de ses recherches concerne l'étude de phosphines tertiaires intégrant une cavité réceptrice. Ces dernières

ont permis, pour la première fois, d'élaborer des catalyseurs de formation de liaison carbone-carbone fonctionnant en mode supramoléculaire.

David Sémeril est co-auteur de 67 publications parues dans des revues internationales de premier rang (*Angew. Chem.*, *Chem. Eur. J.*, *Chem. Commun.*, *Coord. Chem. Rev.*, etc.).

*Voir Monnereau L., Sémeril D., Matt D., La réaction de Suzuki-Miyaura, version supramoléculaire, *L'Act. Chim.*, 2012, 359, p. 8.

Chimie organique

Prix de la division

• Annie-Claude Gaumont



Après un brillant cursus universitaire, Annie-Claude Gaumont obtient son doctorat pour des travaux sur la synthèse d'hétéroalcènes non stabilisés possédant un

atome de soufre ou de phosphore, réalisés sous la direction de Jean-Marie Denis (Rennes I, 1991). Recrutée en tant que chargée de recherche au CNRS la même année, elle effectue pendant sa carrière au CNRS un stage en tant que « research assistant » à l'Université d'Oxford dans le groupe de John M. Brown où elle a pu se familiariser avec les études mécanistiques des réactions catalysées au palladium.

Nommée professeur à l'Université de Caen en 2000, elle dirige depuis 2008 le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique. Ses thèmes de recherche sont centrés sur le développement de nouveaux ligands soufrés et/ou phosphorés pour la catalyse, les nouvelles réactions catalytiques pour la création de liaisons C-P et C-S, la chimie des phosphine-boranes, et la synthèse et l'utilisation de liquides ioniques en catalyse et en science des matériaux*. Ses travaux ont fait l'objet de plus de 100 publications.

Annie-Claude Gaumont est responsable du département Recherche et membre du comité de direction du

LabEx SynOrg, responsable scientifique du programme européen InterReg IV AI-CHEM et présidente du comité d'organisation du congrès international sur l'hétérochimie ICHAC-11.

*Voir Mouawia A. *et coll.*, Valorisation des déchets élastomères : du déchet pneumatique au polymère fonctionnel, *L'Act. Chim.*, 2014, 390, p. 88 ; et Gaumont A.-C. *et coll.*, De Pasteur aux liquides ioniques : petite histoire de l'induction asymétrique promue par le solvant, *L'Act. Chim.*, 2011, 348-349, p. 84.

Prix Jeune chercheur

• Thibault Cantat



Après des études à l'École Normale Supérieure de Paris (ENS Ulm), Thibault Cantat a obtenu le DEA multinationale de chimie moléculaire (2004) et le doctorat en chimie de l'École polytechnique (2007). Ses travaux de thèse, réalisés sous la direction de Pascal Le Floch et Nicolas Mézailles, ont porté sur les aspects théoriques et expérimentaux de nouveaux complexes organométalliques et leur utilisation en catalyse. Ils lui ont valu de se voir attribuer le Prix de thèse ParisTech et de l'École polytechnique. Il a ensuite effectué un stage postdoctoral au Laboratoire national de Los Alamos dans le groupe de Jacqueline L. Kiplinger (2007-2009) et celui de P. Jeffrey Hay et Enrique R. Batista sur la chimie expérimentale et théorique des complexes de thorium et d'uranium. Recruté en 2009 au CEA de Saclay, il dirige l'équipe « Catalyse et conversion du CO₂ » au sein du Service interdisciplinaire sur les systèmes moléculaires et les matériaux (NIMBE). Ses activités de recherche se concentrent sur le développement de méthodes nouvelles pour convertir le CO₂ en composés utiles. Dans cette démarche, le CO₂ sert alors de source de carbone pour produire des composés jusqu'alors obtenus exclusivement par la pétrochimie*. Ses travaux sont la parfaite illustration que la chimie organique est au cœur de problématiques sociétales cruciales. Elle a un rôle majeur à jouer dans le développement de carburants alternatifs, capables de stocker les énergies renouvelables, mais aussi dans la mise au point de nouvelles méthodologies de synthèse pour remplacer les ressources fossiles par des déchets pour la production des consommables chimiques de notre quotidien. Dans ce contexte, son groupe de recherche s'est plus récemment consacré à la valorisation de la lignine naturelle. Habilité à diriger des

recherches depuis 2012, Thibault Cantat a vu ses travaux récompensés par le prix La Recherche 2012, le Grand Prix scientifique de la Fondation Louis D. de l'Institut de France, ainsi que par l'attribution d'une bourse européenne ERC Starting Grant en 2013.

*Voir Cantat T., Fiche n° 34 : Les catalyseurs de réduction du CO₂, *L'Act. Chim.*, 2015, 399, p. 63.

Prix Enseignant-chercheur

• Patrick Toullec



Après l'obtention de son DEA (Université de Rennes 1, 1999), Patrick Toullec a réalisé ses travaux de thèse à l'École polytechnique à Palaiseau, travaillant sur la synthèse de phospholes et leur évaluation comme ligands de métaux de transition. Il a ensuite effectué un stage postdoctoral dans l'équipe d'Antonio Togni à l'École Polytechnique Fédérale de Zürich (Suisse), où il a étudié la catalyse asymétrique pour la fonctionnalisation de composés β-dicarbonylés. Un deuxième stage postdoctoral à l'Université de Groningen (Pays-Bas), sous la direction de Ben Feringa, lui a permis de perfectionner ses connaissances en matière de catalyse asymétrique et de conception de ligands.

En 2005, en qualité de maître de conférences des universités, il intègre l'équipe « Catalyse, synthèse de biomolécules et développement durable », dirigée par Virginie Vidal à Chimie ParisTech. En collaboration avec Véronique Michelet, il a étudié l'application de la catalyse par des complexes d'or à la préparation de molécules complexes. Il a développé diverses réactions telles que les cycloisomérisations, halocyclisations catalysées par l'or, en élargissant le champ d'application de ces réactions et démontrant leur utilité en synthèse de biomolécules. Ces travaux, qui ont bénéficié du soutien de l'ANR (financement jeune chercheur), ont largement contribué à populariser la catalyse par les complexes d'or en synthèse organique et ont un fort impact auprès de la communauté scientifique.

En septembre 2015, Patrick Toullec a été promu professeur des universités à l'Université de Bordeaux 1.

Prix Industriel

• Alexis Denis



Docteur en chimie organique, diplômé de l'Université Pierre et Marie Curie (1986), Alexis Denis a réalisé ses travaux de thèse

sous la direction de Jean-Pierre Genet, dans le domaine de la catalyse avec des complexes de palladium appliquée à la synthèse de molécules bioactives. Il a ensuite complété sa formation dans le champ des sciences biomédicales et pharmaceutiques par un stage postdoctoral au sein du département de Biologie du Commissariat à l'Énergie Atomique en travaillant à la synthèse de radioligands marqués au ¹⁸F et ¹¹C. Alexis Denis a démarré sa carrière dans l'industrie pharmaceutique chez Roussel-Uclaf en 1989, dans le domaine de la chimie des antibactériens, et tout particulièrement des macrolides dérivés de l'érythromycine. Il a travaillé depuis lors dans de nombreuses entreprises, occupant successivement des positions de chef de projets puis de directeur de département (Aventis, Pfizer, Mutabilis, GSK). Il dirige actuellement le département de Chimie médicinale et pharmacocinétique/métabolisme du centre de recherche de GSK aux Ulis. Ses travaux ont porté d'une part sur la recherche de nouveaux agents antibactériens tels que les macrolides/kétolides, les inhibiteurs de virulence et les inhibiteurs de la synthèse protéique, et d'autre part sur la recherche d'inhibiteurs de kinases, de protéases et les GPCR dans les domaines de l'inflammation, des maladies métaboliques et des maladies rares.

Depuis 26 ans il s'investit avec passion dans son métier de chimiste médicinal au sein de l'industrie pharmaceutique. Durant toute cette période, au travers des fonctions qu'il a occupées, il a pu développer la chimie organique et médicinale à l'interface de nombreuses disciplines et participer à la découverte de nouveaux médicaments dont six candidats précliniques, quatre composés en phase I et une molécule commercialisée, la téliithromycine. Cette activité de recherche a par ailleurs donné lieu au dépôt de 28 brevets et à la publication de 27 articles.

Prix de thèse

• Aurélien de la Torre



Ingénieur de l'ENSC Montpellier (2011), Aurélien de la Torre a préparé son doctorat de l'Université Montpellier 1 au sein de l'Institut des Biomolécules Max Mousseron, sous la direction de Jean-Marie Galano et encadré par Camille Oger dans l'équipe « Synthèse de lipides bioactifs » dirigée par Thierry Durand. Sa thèse, soutenue en 2014, a été dédiée au développement d'une stratégie de synthèse divergente vers

une nouvelle famille de métabolites oxygénés des acides gras polyinsaturés de type oméga-6 et oméga-3. Ces travaux se sont concrétisés par la première synthèse de trois molécules lipidiques naturelles, connues pour leur sensibilité et leur difficulté à être manipulées. Ces composés de type neurofuranes et dihomoisofuranes ont été préparés chacun en une vingtaine d'étapes. L'intérêt de ce travail remarquable de synthèse est que ces composés ont ensuite servi de sonde pour leur identification au niveau de matrices biologiques. En parallèle, il a su mettre au point une méthode astucieuse de protection chimiosélective de 1,2-diols substitués en α par une fonction ester.

Il effectue actuellement un stage postdoctoral en Autriche dans l'équipe de Nuno Maulide (Université de Vienne) sur la synthèse totale de produits naturels, et sur le développement de nouvelles méthodologies de synthèse impliquant l'activation d'amides.

Prix Dina Surdin

• Vincent Escande



Après un Master 2 de perfectionnement en analyses chimiques et spectroscopiques à l'Université de Marseille (2011), Vincent Escande a préparé son doctorat de l'Université de Montpellier au sein du Laboratoire ChimEco au Centre d'Écologie fonctionnelle et évolutive du CNRS à Montpellier, sous la direction de Claude Grison. Sa thèse, soutenue en 2014, a été principalement consacrée à la valorisation de déchets végétaux générés par phytoextraction. Tirant parti de la capacité de certains végétaux à accumuler des métaux, il a travaillé à prouver que l'utilisation d'espèces métalliques d'origine végétale pouvait déboucher sur l'élaboration de nouveaux réactifs et catalyseurs verts de réactions chimiques fines. Cette approche a permis d'initier une nouvelle branche de la chimie verte : l'écocatalyse. Ainsi, de nombreuses transformations chimiques classiques catalysées par des acides de Lewis (réactions de Friedel-Crafts, Biginelli, cyclisations cationiques, etc.) ont pu être réalisées de façon très efficace en évitant l'utilisation de réactifs toxiques. Ses travaux ont été récompensés par le prix universitaire « Eco-actions ».

Vincent Escande est actuellement en stage postdoctoral sous contrat industriel au sein de la société Chimex (groupe L'Oréal).

Chimie physique

Prix Chercheur confirmé

• Alain Walcarius



Alain Walcarius a suivi une formation universitaire à Namur (Belgique) où il a obtenu un doctorat en sciences en 1994. Après deux stages postdoctoraux (États-Unis et France), il est recruté en tant que chargé de recherche au CNRS en 1996. Il est actuellement directeur de recherche au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement où il anime une équipe de Chimie et électrochimie analytiques, tout en ayant pris plusieurs responsabilités administratives tant au plan local (direction de laboratoire) que national (CNRS, ANR, SCF...). Ses travaux portent sur l'étude des réactions de transfert de matière et de charge aux interfaces solide/solution. Ses activités se situent à la confluence triple de la chimie physique analytique des interfaces solide/liquide, l'électrochimie, et la chimie des matériaux poreux et/ou hybrides à base de silice. Cela s'articule principalement selon trois axes complémentaires : développements méthodologiques pour la caractérisation électrochimique de matériaux fonctionnels de nouvelle génération ; exploitation des propriétés remarquables de certains d'entre eux pour l'élaboration de capteurs ou de (bio)réacteurs ainsi que pour leur implication dans des procédés environnementaux ; génération électrochimiquement assistée de matériaux sol-gel sous forme de films minces hybrides (bio)organo-minéraux ou de structures mésoporeuses organisées et orientées. Une originalité majeure de ces recherches est qu'elles permettent d'étendre les approches traditionnelles de l'électrochimie au cas des systèmes et matériaux non conducteurs électrochimiques et/ou ne présentant pas d'activité redox, ouvrant de nouveaux champs d'application dans différents domaines.

Prix Jeune chercheur

• François-Xavier Coudert



Les travaux de recherche de François-Xavier Coudert s'inscrivent dans la problématique du comportement physico-chimique des matériaux et des interfaces fluide/solide. Il a obtenu son doctorat en 2007 à l'Université Paris-Sud pour des travaux sur la radiolyse de l'eau confinée dans des matériaux

nanoporeux. Il a mené ensuite ses recherches post-doctorales à University College London, où il a travaillé sur les matériaux hybrides organiques-inorganiques (« metal-organic framework », MOF). Rentré en 2008 comme chargé de recherche au CNRS, il travaille actuellement à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (CNRS/PSL Research University, Chimie ParisTech). Il y mène des recherches sur les matériaux « intelligents » ou « adaptatifs », qui répondent par des changements importants de structure et de propriétés à des stimulations externes, tant physiques que chimiques : adsorption de molécules extérieures, variations de température, comportement sous moyenne et haute pression, exposition à la lumière, etc. Sur ces thématiques, son activité s'étend selon deux axes principaux : tout d'abord le développement de méthodes de modélisation moléculaire multi-échelles, un travail fondamental pour permettre de comprendre et prédire le comportement des matériaux et des fluides confinés, et ce, en allant des détails de la structure électronique à la thermodynamique et dynamique des fluides, en utilisant un éventail de méthodes alliant la chimie quantique, la dynamique moléculaire, les méthodes Monte Carlo et les simulations mésoscopiques. Ces développements méthodologiques sont utilisés dans le cadre d'un large réseau de collaborations nationales, internationales – notamment les groupes de Tony Cheetham à Cambridge et Andrew Goodwin à Oxford –, mais également par des projets de recherche fondamentale menés avec plusieurs groupes industriels de R & D, dont Air Liquide, Saint-Gobain et EDF.

Prix de thèse

• Anne de Poulpiquet



Les travaux de thèse d'Anne de Poulpiquet, effectués au Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines (BIP, CNRS/Université d'Aix-Marseille) sous la direction d'Elisabeth Lojou, se situent dans le contexte d'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie. L'énergie chimique du dihydrogène peut être convertie en énergie électrique dans des dispositifs de type pile à combustible à membrane échangeuse de protons, dont une des faiblesses actuelles est liée à l'utilisation du platine, rare et cher, comme catalyseur. La nature offre des candidats au remplacement du platine en la matière des



enzymes, catalyseurs du métabolisme, dont l'utilisation définit le concept de « biopile enzymatique H_2/O_2 ». Dans le cadre de cette thèse, l'hydrogénase hyperthermophile extraite du micro-organisme *Aquifex aeolicus* (Aa Hase, identifiée au BIP), qui a la propriété exceptionnelle de résister à CO et O_2 , a été utilisée comme catalyseur anodique pour l'oxydation de H_2 , tandis que la bilirubine oxydase thermostable de *Bacillus pumilus* (Bp BOD, identifiée au CRPP à Bordeaux) a défini le catalyseur cathodique pour la réduction de O_2 . La nanostructuration de l'électrode avec différents nanomatériaux carbonés a été mise en œuvre, d'une part pour améliorer le transfert électronique entre l'enzyme et l'électrode, d'autre part pour permettre de multiplier la densité de molécules de catalyseur sur une surface géométrique donnée. L'étude a porté en particulier sur l'immobilisation des enzymes dans des réseaux tridimensionnels de nanofibres de carbone en chevrons, développées à l'IS2M de Mulhouse, dont la mésoporosité intrinsèque est adaptée à l'adsorption des protéines considérées. L'étude de la limitation par le transport de matière de substrat a alors permis d'améliorer considérablement les densités de courant obtenues à la bioanode. Une biocathode de performances similaires a été obtenue de la même manière. Les deux bioélectrodes ont ainsi conduit au développement d'une biopile fonctionnant entre 30 et 80 °C, et délivrant une densité de puissance maximale de 1,5 $mW \cdot cm^{-2}$ à 60 °C. Ce résultat constitue un avancement important par rapport au dispositif qui avait établi en 2005 la preuve de concept des biopiles enzymatiques H_2/O_2 , et développait 5 $\mu W \cdot cm^{-2}$. En parallèle, des études des spécificités mécanistiques de la

BOD pour la réduction de O_2 en présence d'ions chlorures ont été menées. En particulier, un état du site actif inactif à haut potentiel a été mis en évidence et les conditions de sa formation caractérisées. Au BIP, la recherche se poursuit pour accroître encore la puissance et la stabilité des biopiles H_2/O_2 .

• Simon Chefdeville



Après un master en chimie-physique à l'Université Paris-Sud 11, Simon Chefdeville a effectué sa thèse (soutenue en décembre 2014) sous la direction de Christian Naulin et Astrid Bergeat, au sein de l'équipe Comex de l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université de Bordeaux. Ses travaux ont porté sur l'excitation rotationnelle de molécules diatomiques telles que CO ou O_2 , lors de collisions inélastiques avec H_2 à de très basse énergie de collision (correspondant à quelques kelvins). Les résultats qu'il a obtenus grâce à une expérience de faisceaux moléculaires croisés mettent en évidence des phénomènes de résonances, observés pour la première fois dans un processus inélastique. Ces résonances sont dues à des états discrets du complexe de collision et sont révélatrices de la nature quantique des collisions moléculaires aux très basses énergies. Le très bon accord théorie/expérience permet de valider les surfaces d'énergie potentielle des chimistes théoriciens, et ainsi de déduire les constantes de vitesse nécessaires pour la modélisation du milieu interstellaire.

Il effectue actuellement un stage post-doctoral au sein de l'Université Radboud de Nimègue (Pays-Bas),

dans le groupe de Sebastiaan van de Meerakker, et travaille sur des faisceaux moléculaires croisés impliquant des décélérateurs Stark et Zeeman.

• Guillaume Jeanmairet



Après un master en chimie analytique physique et théorique à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Guillaume Jeanmairet a effectué sa thèse,

soutenue en juillet 2014, au pôle de physico-chimie théorique du laboratoire PASTEUR de l'École normale supérieure sous la direction de Daniel Borgis. Durant cette thèse, il a développé une théorie de la fonctionnelle de la densité classique qui permet la prédiction rapide et précise des propriétés structurales et énergétiques des solvations d'un soluté quelconque dans l'eau. Cette théorie stipule qu'il est possible d'écrire une fonctionnelle de la densité du solvant, qui est égale à l'énergie libre du système étudié à son minimum, qui est atteint pour la densité de solvant d'équilibre. Il est ainsi possible d'obtenir les propriétés énergétiques et structurales de solvation par minimisation fonctionnelle. Cette théorie, utilisée pour étudier des solutés simples et complexes, permet d'obtenir des résultats comparables à ceux théoriquement exacts obtenus par les méthodes utilisées actuellement, tout en étant au moins mille fois plus rapide. Actuellement en stage post-doctoral à l'Institut Max Planck for Solid State Research à Stuttgart (Allemagne) dans l'équipe du professeur Ali Alavi, il y implémente des méthodes de perturbation dans le code de Monte Carlo quantique développé par le groupe.

Index des annonceurs

EDIF	p. 27	MADIREL	2 ^e de couv.
EDP Sciences	p. 49	Oméga cat system	p. 5
EuCheMS	p. 62	Sciences et Médias	4 ^e de couv.
Fondation de la Maison de la Chimie	p. 49	Shimadzu	p. 55



Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau,
102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00 - edition@edif.fr - <http://www.edif.fr>

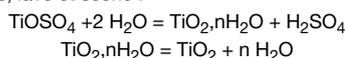
Applications et propriétés de TiO₂

Le dioxyde de titane TiO₂ se trouve essentiellement sous trois formes cristallines : la brookite, l'anatase et le rutile, ce dernier étant la phase stable thermodynamiquement.

Chimiquement parlant, un pigment minéral est un monocristal ou une particule élémentaire d'une taille et d'une forme définies ayant une fonction colorante. TiO₂ est listé comme colorant. Les deux phases pigmentaires sont l'anatase et le rutile [1].

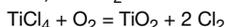
Deux grands types de procédés permettent de produire TiO₂, avec principalement comme minerais l'ilménite FeTiO₃ et le rutile naturel ou artificiel :

– Le **procédé sulfate**, procédé discontinu développé depuis 1916 : après une attaque sulfurique de l'ilménite, on obtient du sulfate de titanyl qui est hydrolysé, lavé et séché :



Ce procédé sol-gel avant l'heure conduit naturellement au cours de la calcination à de l'anatase pigmentaire du fait de l'adsorption des sulfates en surface du TiO₂ hydraté. Il reste par ailleurs un procédé versatile permettant de produire une grande variété de produits en tailles et en formes.

– Le **procédé chlore**, procédé continu plus récent (1934) : après une attaque du minerai au chlore gazeux, on obtient du TiCl₄ qui est oxydé à haute température (1 400 °C) en TiO₂ et en chlore (qui est recyclé) :



Compte tenu des températures, on obtient directement une phase pigmentaire rutile dont la taille est facilement réglée à de faibles valeurs (0,2 µm).

Par contre, élaborer des pigments rutile assez fins par le procédé sulfate a nécessité un certain temps dans la mesure où la transformation se faisait à trop haute température (900 °C), donnant des pigments trop gros. Des agents de pigmentation sont nécessaires pour obtenir à plus basse température la bonne taille de rutile [2-3].

Applications

- **TiO₂ pigmentaire** : les pigments couvrent l'essentiel des applications – peintures (57 %), plastiques (24 %), papier (12 %) –, auxquelles s'ajoutent des marchés de spécialités (6 %) : fibres, encres, additifs alimentaires, etc. [4].
- **TiO₂ dit ultrafin** : ce marché est de l'ordre du pourcent, avec des produits utilisés dans des applications de spécialités basées sur des nanoparticules [5] : supports de catalyseurs (notamment abatement des NO_x), applications relevant des propriétés photocatalytiques de TiO₂ (vitres autonettoyantes, ciments dépolluants...), crèmes solaires [6].

TiO₂ pigment

• Couleur

Comme le carbonate de calcium et de nombreux minéraux, le dioxyde de titane est blanc, et n'adsorbe donc pas dans les longueurs d'onde du visible. Il en résulte que toutes les ondes du visible sont réfléchies, comme le montre la *figure 1*. Les dioxydes de titane se différencient des autres pigments par leurs indices de réflexion plus élevés. Par contre, on constate qu'ils absorbent les UV (comme le noir de carbone). Dans le détail, on voit que le rutile adsorbe des longueurs d'onde plus courtes dans le bleu lointain du spectre. De ce fait, il a un ton plus jaune que l'anatase. Ceci est compensé par un indice de réfraction plus élevé qui lui confère une plus grande réflectivité et un meilleur pouvoir couvrant. On note aussi que des traces infimes d'impuretés peuvent altérer la blancheur de TiO₂ et donc ses caractéristiques d'adsorption de la lumière.

• Propriétés requises

Les propriétés recherchées pour les pigments sont l'obtention de revêtements blancs avec un sous-ton adéquat ou des préparations colorées très pâles auxquelles le pigment apporte un bon pouvoir éclaircissant et une « fraîcheur de teinte », et d'une manière générale, avec un fort pouvoir couvrant ou une haute opacité pour une épaisseur minimum. Pour cela, un certain nombre de propriétés sont requises :

– **Granulométrie** : les cristaux élémentaires du pigment doivent avoir des tailles et des formes bien appropriées pour permettre la réflexion maximale de la lumière incidente. Des calculs théoriques (théorie de Mie) confirmés par l'expérience montrent que pour TiO₂, le maximum de réflexion dans le visible correspond à une dimension de cristaux élémentaires égale à la moitié de celle de la longueur incidente, soit sensiblement de 0,15 à 0,30 µm dans le cas du visible. Comme le montre la *figure 2*, la taille des particules élémentaires des pigments est répartie suivant une courbe de Gauss, dont l'allure est représentative de la qualité des produits.

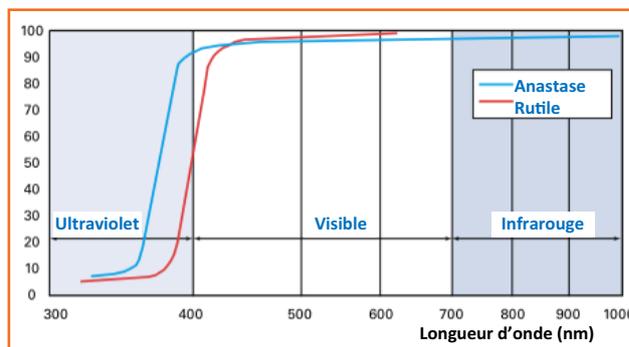


Figure 1 - Pourcentage de réflexion [7].

– **Blancheur et sous-ton** : du fait de sa granulométrie et de son indice de réfraction élevé, TiO₂ présente un coefficient de diffusion élevé sans zone d'adsorption pour le spectre de la lumière visible. On peut dire que dans l'air, au moins 96 % de la lumière incidente est réfléchi, et ce pour toutes les longueurs d'onde. C'est cette régularité de réflexion qui donne à l'œil l'impression physiologique du blanc.

Plus la différence entre l'indice de réfraction du pigment et le milieu où il est dispersé est grande, plus le taux de réflexion de la lumière incidente est grand. Ceci explique la supériorité de TiO₂ sur les autres pigments blancs, et du rutile qui a un indice de réfraction de 2,76 sur l'anatase dont l'indice est de 2,55. Néanmoins, selon leur répartition granulométrique, ils présentent des nuances de couleur légèrement différentes, ou sous-ton. La dominante bleue révèle la présence de particules fines, alors que la dominante brun-rouge indique une prédominance de grosses particules.

– **Prise d'huile et récheur** : par définition, l'empilement des pigments dans un revêtement est poreux et on le souhaite le plus dense possible. Cet aspect est mesuré par deux critères : la prise d'huile et le récheur. La prise d'huile d'un pigment est déterminée comme la masse d'huile de lin nécessaire pour permettre à la pâte de passer de l'état grumeleux à l'état lisse et compact. C'est ce que l'on appelle la concentration volumique pigmentaire critique (CVP). Le récheur est évalué d'après la masse d'huile de lin permettant d'obtenir une pâte fluide. Ces deux valeurs dépendent, en plus de leur finesse, de la forme des particules et de leur état de surface.

– **Dispersibilité** : ces pigments sont souvent dispersés dans des milieux organiques. Si on veut éviter des floculations intempestives, ils doivent être traités pour assurer une bonne compatibilité avec le milieu de dispersion. C'est le cas notamment des élastomères. Pour rendre les pigments lipophiles, on absorbe par exemple des alcoxysilanes en surface [7]. Cela nécessite de mettre les pigments en suspension, de les disperser par agitation mécanique, de procéder à l'adsorption de l'agent de compatibilité, puis de filtrer et sécher les pigments traités.

– **Mesures colorimétriques** [8] : la couleur de TiO₂ et des films de peinture secs est aujourd'hui exprimée de manière systématique dans les termes du système L*a*b*, où L est une mesure de brillance, (a) une mesure de la chromaticité sur un axe rouge-vert, et (b) une mesure de la chromaticité sur un axe bleu-jaune. L* et b* sont les caractéristiques essentielles de TiO₂ ; elles sont utilisées pour décrire la couleur d'un produit relativement à un échantillon de référence. À noter que sous la nomenclature E 171, le dioxyde de titane est un additif colorant, utilisé plutôt dans le domaine alimentaire, en particulier dans les confiseries et les chewing-gums.

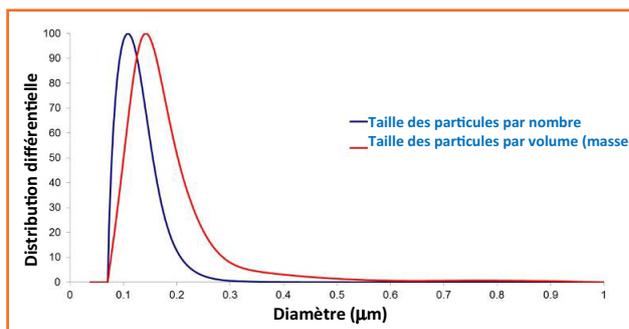


Figure 2 - Exemple de courbe granulométrique des pigments.

TiO₂ semi-conducteur

TiO₂ est un semi-conducteur de type P. L'irradiation de TiO₂ par des UV forme des radicaux oxydants, avec plusieurs conséquences :

• Tenue au vieillissement et traitement de surface

Cela provoque des défauts de structure au niveau des cristaux élémentaires, qui influent sur la teinte du pigment.

Dans un film de peinture, on peut observer des variations de teinte qui apparaissent généralement très lentement.

Dans la mesure où les pigments sont incorporés dans un film organique – comme dans la grande majorité des applications : peintures ou polymères –, on doit traiter la surface du pigment pour éviter l'oxydation du milieu qui conduit au déchaussement du pigment (processus de « farinage »). On dépose ainsi une mince couche d'oxyde sur le pigment (silice, alumine ou zircone selon les cas). Comme pour le traitement par des agents de compatibilité, les pigments doivent être broyés pour casser les agglomérats et libérer les particules élémentaires qui seront ensuite mises en suspension en milieu aqueux. Puis une couche d'oxyde d'épaisseur contrôlée est précipitée sur chaque pigment.

• Utilisation comme photocatalyseur d'oxydation

De nombreuses recherches sont menées sur l'oxydation des matières organiques. Les radicaux libres formés sous excitation UV peuvent en effet réagir avec des éléments organiques déposés ou adsorbés sur une surface de TiO₂ et aboutir à une transformation en CO₂ + H₂O. Trois développements sont en cours :

– **Murs dépolluants et autonettoyants** : TiO₂ est introduit dans les façades et les murs en ciment ou en béton [8]. Les radicaux libres oxygénés formés par l'irradiation UV de TiO₂ réagissent avec les composés (souillures organiques ou polluants) adsorbés ou déposés sur la surface de l'anatase, conduisant à leur dégradation. Les produits dégradés sont sur le revêtement et seront lavés en surface par l'eau de pluie (procédé autonettoyant). Par ailleurs, les oxydes d'azote créés par la circulation et les activités industrielles sont adsorbés dans la matrice cimentuse et seront oxydés en ions nitrate puis éliminés également par l'eau de pluie (procédé dépolluant).

– **Verres autonettoyant** : un verre autonettoyant est composé d'un verre clair sur lequel est déposée une couche transparente d'un matériau minéral photocatalytique et hydrophile (TiO₂ en l'occurrence). Intégrée à la surface du verre, la couche a une durée de vie élevée. Les propriétés mécaniques, thermiques et acoustiques de ces verres sont identiques à celles d'un verre classique. Utilisant la double action des rayons UV et de l'eau, ils luttent efficacement contre les saletés accumulées sur la face extérieure du vitrage (traces de pluie, poussières, embruns, polluants atmosphériques organiques). Cette solution est promue par tous les verriers. Pour assurer la transparence du TiO₂, la taille des cristaux doit être très faible. Le revêtement de TiO₂, d'une épaisseur de 10 à 20 nm, est appliqué par dépôt en phase vapeur.

– **Abattement des impuretés** : la propriété photocatalytique du TiO₂ peut être utilisée pour l'épuration de l'air et des effluents gazeux mal odorants. Ce procédé est plus coûteux que celui au charbon actif (CA) car il faut irradier le flux avec des lampes UV. Mais alors que l'on doit régénérer le CA, les produits sont transformés ici en CO₂ + H₂O. Des développements sont en cours. Les technologies utilisées sont des dépôts de TiO₂ sur des supports poreux constitués de fibres de verre, de mousses de polyuréthane, de mousses de SiC, ou même de mousses poreuses de TiO₂.

TiO₂ ultrafin

Il y a deux raisons de produire et d'utiliser le TiO₂ ultrafin (UF) :

• **Propriétés catalytiques ou photocatalytiques** : si on veut les exacerber, il faut des produits de grande surface spécifique, donc de faible taille de particules élémentaires. En ce qui concerne la catalyse, les produits à base de TiO₂ UF sont au centre des technologies pour l'abattement des NOx par le procédé de réduction catalytique sélective (RCS) dans le traitement des effluents industriels et pour la postcombustion des moteurs et pour la récupération du soufre à partir de H₂S par le procédé Claus où TiO₂ est préféré à l'alumine pour sa résistance à la sulfatation.

• **Adsorption des UV dans un milieu transparent** : en réduisant la taille des cristaux de TiO₂ en deçà de 0,02 µm, l'adsorption des UV est doublée et TiO₂ est transparent. Évidemment, l'activité photocatalytique est exacerbée par ce haut niveau de réactivité et un traitement de surface est crucial pour éviter les dégradations. On considère quatre domaines d'applications :

– **Protection des aliments** : en incorporant des particules fines de TiO₂ directement dans le film plastique de l'emballage. Les UV sont adsorbés, assurant une protection des aliments.

– **Protection des matériaux** : l'addition de TiO₂ traité dans un polymère permet de ralentir sa destruction sous l'effet des UV.

– **Protection des individus** (concept introduit en 1985 par la société japonaise Tekoku) et développement de ces produits notamment comme crème solaire [9]. L'oxyde de titane traité en surface par de l'alumine ou de la silice, référencé CI-77891-231, se retrouve dans la plupart des marques.

– **Photodégradation des polymères** : on peut incorporer *a contrario* du TiO₂ non traité pour accélérer la photodégradation des polymères, notamment pour les films plastiques employés en agriculture.

Aspects sanitaires des TiO₂ ultrafins, état des lieux [10]

L'ordre de grandeur des particules ultrafines de TiO₂ est de 10 à 60 nm, ce qui correspond bien aux définitions les plus usuelles des nanoparticules (plus de 50 % en nombre de particules inférieures à 100 nm). Cette définition n'inclut pas le fait que cette taille soit en elle-même un risque. Par ailleurs, le TiO₂ UF n'existe pas à l'état de particules discrètes mais sous forme d'agrégats ou d'agglomérats, qu'il faut donc disperser.

En plus des usages et des bénéfices décrits précédemment, on les retrouve aussi dans les composants électroniques d'appareils utilisés quotidiennement. Actuellement, la production de TiO₂ UF correspond à 1 % de la production totale, soit 50 000 t.

Quels sont les risques pour la santé humaine ? À partir des résultats d'études collectés à ce jour, les produits fournis par les fabricants et dans les usages décrits plus haut ne présentent pas de danger. Les formes UF de TiO₂ ne sont pas classifiées en Europe comme dangereuses aussi bien selon la directive des substances dangereuses (EU Directive 67/548/EEC) que selon la plus récente classification « Labelling and Packaging » (CLP) (Régulation EC 1272/2008).

Les acteurs

La capacité mondiale de production de TiO₂ (tous procédés confondus) est de l'ordre de 6,5 Mt [11]. La production serait de l'ordre de 5 Mt, dont 60 % issus du procédé chlore et 40 % du procédé sulfate, avec comme principaux acteurs : Dupont, Huntsman, Cristal, Kronos, Tronox, Sichuan Lomon, Henan Billions, Ishihara, China National Blue Star, CNNC Hua Yuan, Pangang, Shandong Doguide.

Dans la plupart des applications peintures et plastiques, une usine au procédé sulfate moderne produit des pigments aux performances égales à celles des procédés gaz.

En Europe [12], la production (de l'ordre de 1,4 Mt) est à 70 % en voie sulfate. La Chine (1,7 Mt) se tourne vers le chlorure mais produit aujourd'hui encore 80-90 % en sulfate.

Références

- [1] www.chemtube3d.com/solidstate/_sync/anatase.htm
- [2] Hanaor D.A.H., Sorrell C.C., Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.*, **2011**, *46*, p. 855.
- [3] Cassaignon S., Koelsch M., Jolivet J.-P., Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles: thermolysis of TiCl₄ in aqueous nitric acid, *J. Mater. Sci.*, **2007**, *42*, p. 6689.
- [4] www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/titanium-dioxide.html
- [5] <http://dioxidedetitanetpe.blogspot.fr>
- [6] www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/peau/loupe_anti_uv.html
- [7] www2.dupont.com/Titanium_Technologies/en_US/tech_info/literature/Coatings/CO_B_H_65969_Coatings_Brochure.pdf
- [8] [www.picada-project.com/domino/SitePicada/Picada.nsf/1f9d19927a32e752c12569ab002c7ff8/50905a4f28b6ae58c12571320033f015/\\$FILE/D21.1.pdf](http://www.picada-project.com/domino/SitePicada/Picada.nsf/1f9d19927a32e752c12569ab002c7ff8/50905a4f28b6ae58c12571320033f015/$FILE/D21.1.pdf)
- [9] www.cinkarna.si/en/files/default/teh_inf/uf_tio2/Technical%20data%20sheet%20-%20rutile%20CCR%20110.pdf
- [10] www.gianniberti.it/Editoriali/ke/Application_guide/Application_guide.pdf
- [11] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/mcs-2012-titan.pdf>
- [12] www.cefic.org/About-us/How-Cefic-is-organised/Fine-Speciality-and-Consumer-Chemicals/Titanium-Dioxide-Manufacturers-Association-TDMA

Cette fiche a été réalisée par **Régis Poisson** (regis.poisson@aetv-balard.com), retraité, qui a consacré sa carrière à la R & D et à l'innovation dans l'industrie chimique. Membre de l'EIRMA (à titre individuel), il dirige la société de conseil en innovation AETV-Balard. Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.

Abonnement 2016 (numéros spéciaux inclus)

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

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*	Abonnement multiple**
	France	Étranger	France / Étranger	France / Étranger
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 55 €	(pour les lycées et les institutions) <input type="checkbox"/> 420 € <input type="checkbox"/> 420 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 140 €	<input type="checkbox"/> 70 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 220 €	<input type="checkbox"/> 155 €	

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

Complétez votre collection

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

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

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

- L'électrochimie au cœur des sciences (oct.-nov. 2015) : 32 €
- La chimie fête la lumière (juin-juil. 2015) : 32 €
- Chimie organique et moléculaire : les défis du XXI^e siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
- La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
- 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
- Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
- La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €
- Biotechnologies et chimie : nouveaux développements (juin-juil.-août 2013) : 32 €
- CO₂, où en sommes-nous ? (fév.-mars 2013) : 32 €
- Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
- Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
- Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI^e siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 32 €
- Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 24 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 32 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 32 €
- La chimie mène l'enquête (juin-juil.-août 2010) : 15 €
- Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 15 €

Retrouvez tous les numéros thématiques précédents sur www.lactualitechimique.org

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2012 ; 20 € à partir de 2012 (également disponibles en version électronique sur le site)

- Numéro(s) souhaité(s) :

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

Dernières parutions :

- Chimie et cerveau (sept. 2015) : 25 €
- Chimie et expertise : sécurité des biens et des personnes (janv. 2015) : 25 €
- Chimie et technologies de l'information (sept. 2014) : 25 €
- Chimie et transports (janvier 2014) : 24 €
- Chimie et enjeux énergétiques (sept. 2013) : 24 €
- La chimie et la nature (oct. 2012) : 24 €
- La chimie et l'habitat (oct. 2011) : 24 €
- La chimie et le sport (janv. 2011) : 24 €

À commander
chez votre libraire
ou directement sur
laboutique.edpsciences.fr



Bon de commande

Nom Prénom

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)

Code Postal Ville Pays

Tél Fax Courriel

Adresse IP (pour l'abonnement multiple)

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

Mode de règlement

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

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

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

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

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

L'Actualité Chimique

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

