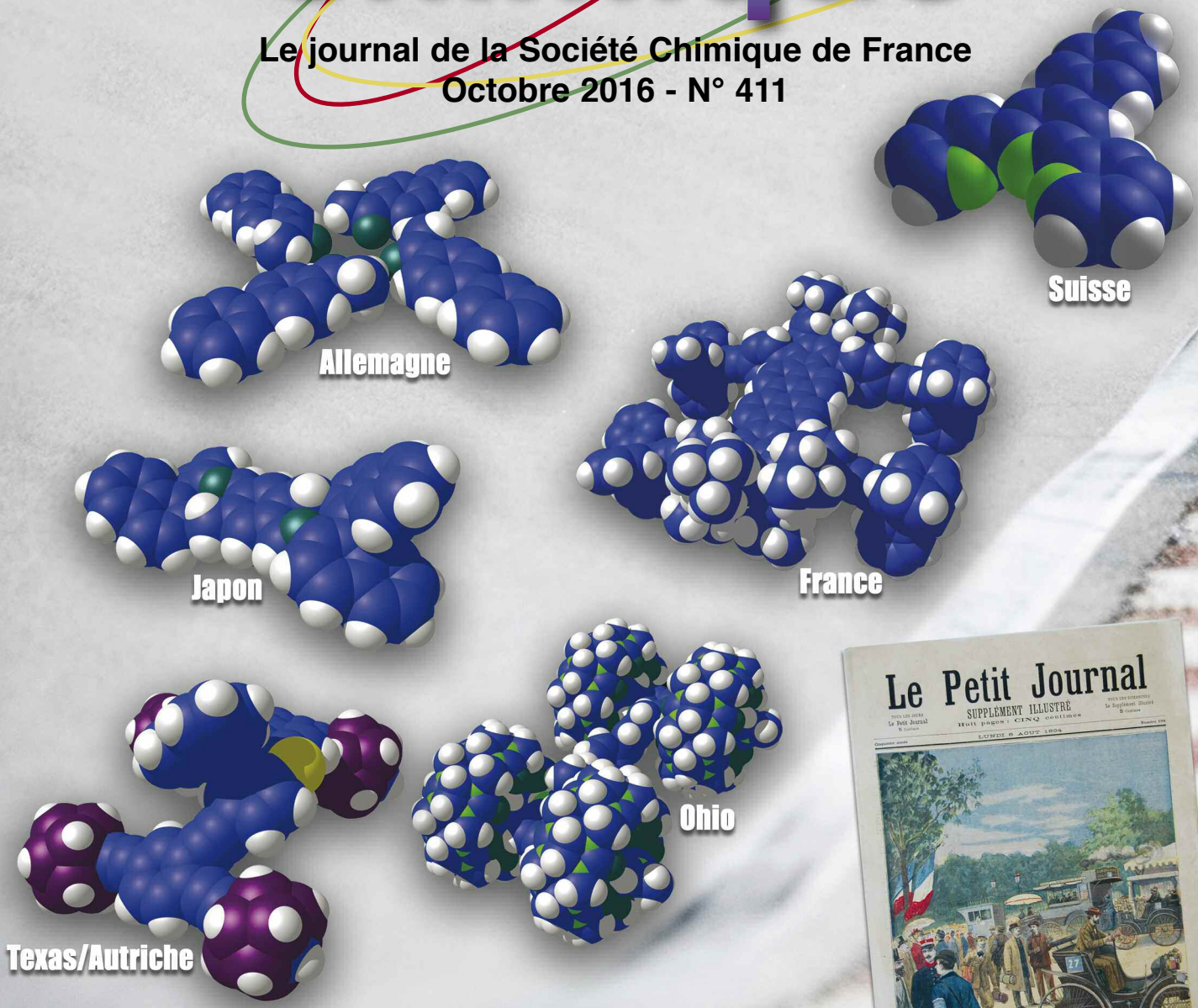
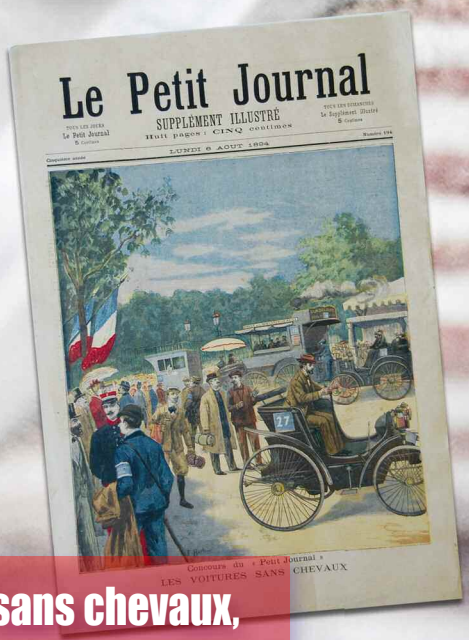
l'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France
Octobre 2016 - N° 411





Plus de cent ans après la première course de voitures sans chevaux,

des molécule-voitures en piste !

Société Chimique de France
cnrs
Fondation de la Maison de la Chimie

Collection « Chimie et .... »

laboutique.edpsciences.fr

edp sciences

l'actualité chimique

Sommaire

Le dossier I-XX

La *NanoCar Race*, première course internationale de molécule-voitures, par **C. Joachim**, **C. Durand**, **J.-P. Launay**, **G. Rapenne**, **C. Kammerer**, **H.-P. Jacquot de Rouville**, **R. Garbage**, **D. Martrou**, **W.-H. Soe**, **S. Gauthier**, **X. Bouju**, **A. Lepriol**, **P. Abeilhou**, **C. Pertel**, **L. Pettiti**, **J.-N. Fillon**, **C. Collard** et **E. Prévots**

Éditorial 3

Les grands rassemblements scientifiques : quel investissement, quel bénéfice ?, par **G. Chambaud** 3

Clin d'œil étymologique 4

À propos de l'hydrogène, par **P. Avenas** 4

Chroniques 5

Quel défi pour les catalystes !, par **J.-C. Bernier** 5

Le grain de sel du réseau RJ-SCF 7

Quel emploi pour les jeunes chimistes ?, par **A. Wannebroucq** et **G. Chatel** 7

À propos de 10

Acrylamide alimentaire et cancer, par **C. Monneret** 10

Comment ça marche ? 13

Le sofosbuvir, nouveau traitement de l'hépatite C, par **J.-M. Paris** 13

Recherche et développement 17

Prix de thèse 2015 de la division Chimie physique

Biopiles enzymatiques H_2/O_2 : nanostructuration de l'interface électro-chimique pour l'immobilisation des enzymes redox, par **A. de Poulpiquet** 17

Industrie 22

Le prix Pierre Potier a fêté ses dix ans, par **R. Messal** 22

Enseignement et formation 26

Les travaux pratiques

Dosage des acides organiques dans les vins par électrophorèse capillaire, par **M. Grimault**, **C. Sarazin** et **D. Lucas** 26

Histoire de la chimie 33

Chimie ParisTech : histoire d'une école plus que centenaire 33

En bref 35

Livres et médias 37

Agenda 39

Actualités de la SCF 40

Tribune libre 42

La fabrication de l'alumine à Gardanne et les risques technologiques, par **P. Mioche** 42

Un point sur 43

L'amidon et les matériaux, où en est-on ?, par **D. Lourdin** 43

Couverture :
Conception graphique : Mag Design – www.magdesign.fr
Nano-windmill Company – Allemagne, © Technical University Dresden ; NanoMobile Club – France, © P. Abeilhou CEMES-CNRS ; Nano-Vehicle MANA-NIMS Team – Japon, © MANA-NIMS ; Ohio Bobcat Nano-wagon Team – Ohio, © Ohio University ; Swiss Nano Dragster – Suisse, © University of Basel ; Nano-car Team - Texas et Autriche, © Rice University.

RÉDACTION
Rédactrice en chef par intérim : Gilberte Chambaud
Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau-Serdel
Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal
Chef de rubrique, Collection « Chimie et » : 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, Enseignement et formation : Katia Fajerwerg, 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. Colomban, C. de Novion, J. Fournier, N. Jaffrezic, J. Livage, P. Massiani, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter, S. Younes

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
Directrice de la publication : Gilberte Chambaud, présidente de la Société Chimique de France
Imprimerie : Friedling Graphique, 68170 Rixheim
Maquette articles : Redouane Sahih
sahih.redouane@gmail.com
Maquette hors articles : Mag Design
mag.design@me.com - www.magdesign.fr

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. 3

© SCF 2016 - Tous droits réservés
Dépôt légal : octobre 2016
Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'articles 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 2016 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE
(11 numéros par an)
Abonnement papier + électronique
Particuliers : France 105 € - Étranger 110 €
Institutions : France 205 € - Étranger 220 €
Lycées : France 120 € - Étranger 140 €
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, Martine Maman
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)

Société Chimique de France

Recommandations aux auteurs

L'Actualité Chimique est un périodique mensuel qui permet d'assurer des échanges de connaissances, d'idées, de points de vue dans la communauté des chimistes. La revue publie des articles scientifiques de haut niveau sur les sciences chimiques, de l'approche fondamentale aux développements et aux applications industrielles dans de nombreux domaines. Les articles s'adressent donc à un large lectorat et sont lus par des chimistes spécialisés ou non dans un domaine (chercheurs, industriels), mais également par de jeunes scientifiques en formation et par leurs professeurs : ils doivent donc **être accessibles à l'ensemble du lectorat**.

Tout manuscrit adressé à la Rédaction est soumis à un ou deux experts du Comité de lecture. L'acceptation finale pour publication est conditionnée à un éventuel travail de révision ou de réécriture de l'article par ses auteurs, sur la base des remarques ou suggestions émises par les experts.

Les articles de *L'Actualité Chimique* sont référencés dans *Chemical Abstracts*.

I – Recommandations pratiques pour rédiger votre manuscrit

Les recommandations qui suivent sont nécessaires au bon déroulement de la composition ; nous vous demandons donc de les respecter.

- Le titre de votre article devra être clair et « accrocheur ». Prévoir éventuellement un sous-titre pour éviter un titre trop long.
- Les articles doivent être rédigés en français (exceptionnellement en anglais, après accord de la Rédaction) et être relativement brefs (10-15 pages en times 12 et en double interligne, soit 4 à 6 pages de la revue imprimée)*. Le texte devra éviter toute rédaction ésotérique ; il est indispensable par exemple d'expliciter les sigles ou abréviations. Si nécessaire, prévoir un glossaire ou des encadrés explicatifs pour les termes ou expressions techniques. Certains compléments pourront être publiés sous forme d'annexes sur le site Internet de la revue.
- Pour faciliter la lecture de votre article, prévoir des paragraphes, introduits par des titres (voire des sous-titres).

* Pour un article de longueur « standard » (4 à 6 pages), on peut compter environ 5 600 caractères (espaces compris) par page imprimée de la revue (incluant titres, résumés, légendes des figures, références…), auxquels il faut soustraire le nombre de caractères évalué pour chaque figure. Pour un court article (2-3 pages), compter environ 5 200 caractères par page imprimée.

Un manuscrit doit obligatoirement contenir :

- Les noms, prénoms, fonctions (professeur, directeur de recherche…) et coordonnées (adresse postale et courriel) – préciser l'auteur correspondant – et une photographie type identité (fichier jpeg de bonne définition) de chaque auteur.
- Le titre de l'article en anglais, un court résumé en français et en anglais (une dizaine de lignes), 5-6 mots-clés en français et en anglais. Le résumé, destiné également à notre base de données sur Internet, doit faciliter la recherche ; il doit donc être bref et refléter l'esprit de l'article, en dégageant ses points essentiels.
- Des illustrations, de préférence en couleur, destinées à « accrocher » le lecteur et à favoriser la compréhension de l'article (photos, tableaux, figures…). Accompagnées d'une légende et des sources éventuelles, elles doivent être numérotées et appelées dans le texte, et leurs fichiers adressés indépendamment du texte en format jpg, power point, gif… en bonne définition pour l'impression (300 dpi). Éviter les termes anglais y figurant (les traduire si possible). Les illustrations devront être adaptées au mieux au format de la revue (une colonne : 8,4 cm ; deux colonnes : 17,4 cm).
- Des encadrés sont les bienvenus pour expliciter ou mettre en relief un principe ou un fait particulier.

L'auteur doit s'assurer des autorisations nécessaires à toute reproduction et s'acquitter des droits éventuels.

- **Notes et références** :
  Limiter la bibliographie à une vingtaine de références les plus représentatives.
  Les références doivent **être numérotées par ordre d'apparition dans le manuscrit** [numéros entre crochets] et regroupées à la fin du manuscrit en **respectant le standard** suivant :

[1] Dupont M., Durant J.-M. (nom, initiale du prénom), La chimie est belle (titre de l'article), *L'Act. Chim.* (abréviation usuelle de la revue en italique), **2011** (année en gras), *3(5)* (volume en ital), p. 5 (1ère page de l'article).
[2] Martin J., *La chimie et la vie* (titre de l'ouvrage en ital), R. Dupont, J. Durant (éditeurs), Springer (édition), **2011**, p. 56-71 (éventuellement les pages s'il s'agit d'une partie de l'ouvrage).
[3] Costa M., *Titre de la thèse* (en ital), thèse de doctorat, ENS Lyon, **1996**.
[4] www.lactualitechimique.org (éventuellement date de consultation).
[5] Dupont, *Titre* (en ital), Brevet US 0148785 (numéro officiel du brevet), **1999**.

Les notes doivent également être appelées entre parenthèses et en exposant par ordre d'apparition dans le manuscrit (ex. : voir[(1)]) et regroupées en fin de manuscrit.

Attention, ne pas faire de liens, les notes et références risquant de disparaître lors du travail éditorial.

II – Envoi du manuscrit

Le manuscrit, obligatoirement **sous format word**, doit être adressé à la Rédaction par voie électronique. Un accusé de réception vous sera envoyé avec attribution d'un numéro de dossier à rappeler dans les correspondances ultérieures.

III – Publication

En cas d'acceptation, aucun engagement sur la date de publication ne peut être fourni, mais l'auteur sera informé au plus tôt.

L'auteur recevra les épreuves de son article pour vérification avant publication.

L'Actualité Chimique
SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64
redaction@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org

Les grands rassemblements scientifiques : quel investissement, quel bénéfice ?

Cet été 2016 a été marqué par les Jeux olympiques et paralympiques de Rio. Cette manifestation internationale est sans doute le meilleur exemple de rassemblement pluridisciplinaire qui réunit à intervalles réguliers les meilleurs dans leur catégorie. Il y a les grandes vedettes, Michael Phels, Usain Bolt ou Teddy Riner, toujours sur le devant de la scène, mais il y a aussi beaucoup d'autres athlètes qui, concurrence et sélection obligent, participent pour donner le meilleur d'eux-mêmes. La stimulation et la sélection en font une expérience qui oblige à se dépasser devant un large public exigeant. L'investissement pour l'organisateur et ses partenaires est considérable mais le bénéfice, au-delà du nombre de médailles et des retombées économiques et touristiques locales, n'est pas que collectif. Chaque participant y recueillera une reconnaissance individuelle qui sera un marqueur dans l'évolution de sa carrière.

La chimie possède aussi des expériences de ce type, des rassemblements de chimistes qui vont au-delà des rencontres des microcosmes disciplinaires.
La conférence EuCheMS 2016, qui a réuni début septembre à Séville plus de deux mille chimistes, nous en donne un bon exemple. Nous y avons des grandes vedettes, des prix Nobel ou autres grands scientifiques reconnus, et aussi beaucoup d'autres, venus avec le même but d'échange et de reconnaissance devant leurs pairs. L'investissement, collectif, implique le pays organisateur qui doit régler tous les problèmes de logistique, ainsi que tous les partenaires, dont les sociétés chimiques membres, qui s'engagent ensemble dans le montage du programme scientifique, subtil équilibre entre conférences générales et sessions thématiques appuyées par les divisions disciplinaires. Pour les organisateurs, le prix de revient est élevé, mais ils valorisent ainsi leur pays devant la communauté des chimistes. Pour les chercheurs, en particulier pour les jeunes, c'est l'occasion de présenter leurs travaux devant une tribune internationale exigeante avec la stimulation de l'excellence – la participation implique de montrer leur valeur. En proposant des bourses, la SCF encourage fortement les jeunes chercheurs, doctorants et jeunes professionnels à participer au meilleur niveau à ce type de réunions. Il faut aussi signaler que ce rassemblement a été un lieu de rencontre et de travail pour les instances gérant l'activité européenne en chimie.

Au niveau national, nos grands congrès de chimie sont aussi l'occasion de réunir des communautés diverses, au-delà des disciplines aussi larges soient-elles. Celui de la SCF, SCF15, a permis de rassembler à Lille l'an dernier toutes les composantes de la chimie française autour d'une thématique sensible : la transition énergétique. Cette expérience, dont vous avez pu voir les fruits dans notre numéro de juin-juillet (*408-409*) sera reconduite en 2018 autour d'un autre thème à impact sociétal : la vie et la santé. Profitons de ces grands rassemblements pour montrer la richesse, la force, le dynamisme de notre discipline et pour en faire bouger les frontières, tout en ayant conscience que la culture du chimiste, qui se décline de diverses manières, reste constamment axée sur les espèces moléculaires, objets nanométriques à potentiel infini.

Dans un horizon encore plus planétaire, la SCF est engagée dans l'organisation de la Conférence IUPAC qui se déroulera à Paris en juillet 2019 et qui sera couplée avec le centenaire de la création à Paris de cette association. Pour compléter cette activité nationale de la chimie en 2019, la France sera le pays organisateur de la finale des Olympiades internationales de la chimie qui se tiendra en juillet. En termes d'investissement, l'ensemble des partenaires de la chimie française s'y engagent : académiques (SCF, INC-CNRS, Académie des sciences), industriels (UIC), formation (Fédération Gay-Lussac), Fondation de la Maison de la Chimie…

Au bénéfice de la chimie, la SCF investit chaque année plus de vingt-cinq mille euros pour le soutien des manifestations nationales thématiques, auxquels s'ajoutent des financements exceptionnels pour les grandes manifestations générales de la chimie et des bourses pour encourager la participation des jeunes chimistes. Le travail à la paillasse est nécessaire, mais le communiquer à la communauté est indispensable pour en retirer tout le bénéfice.

Et si la curiosité vous habite, *L'Actualité Chimique* vous invite à découvrir ce mois-ci une autre compétition internationale qui aura lieu au printemps prochain : la première course de molécule-voitures, une véritable aventure « scientifico-sportive » !

Gilberte Chambaud
Présidente de la SCF

Index des annonceurs

CultureSciences-Chimie	p. 21	Fondation de la Maison de la Chimie	p. 41
EDP Sciences	2e de couv.	UdPPC	p. 32

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

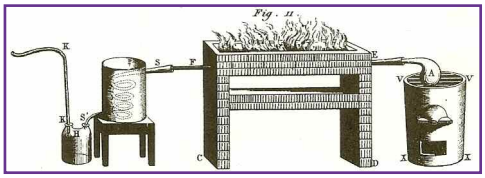
À propos de l'hydrogène

On ne saurait expliquer le nom de l'hydrogène sans évoquer aussi l'oxygène et la molécule d'eau. Et de l'oxygène, on en vient à l'azote, l'autre composant principal de l'air. On passe ainsi de deux des quatre éléments de l'Antiquité, l'eau et l'air, à trois des quatre briques élémentaires essentielles dans la construction du vivant : H, O, N, et C. Ce passage a marqué l'entrée de la chimie dans l'ère moderne, et il est dû principalement aux travaux de Lavoisier.

L'hydrogène générateur d'eau, et l'oxygène générateur d'acide…

Dans leur *Méthode de Nomenclature Chimique* (1787), MM. de Morveau, Lavoisier, Bertholet et de Fourcroy désignent « *le seul* [élément] *qui produise de l'eau par sa combinaison avec l'oxigène* » sous le nom « Hidrogène, *c'est-à-dire engendrant l'eau* ». Lavoisier écrit <hydrogène> dès 1789, du grec *hudro-*, « relatif à l'eau », de *hudôr*, « eau ». Dès lors, en français, l'élément *hydro-* renvoie tantôt à l'eau, comme dans *hydroélectricité*, tantôt à l'hydrogène, comme dans *hydrocarbure*.

Dans la même publication, les auteurs adoptent « *l'expression d'*oxigène*, en la tirant, comme M. Lavoisier l'a dès longtemps proposé, du grec* oxus *acide &* geinomai *j'engendre, à cause* [du] *grand nombre des substances avec lesquelles il s'unit à l'état d'acide.* » Ce nom, écrit <oxygène> dès 1789, s'applique logiquement à un élément présent dans de nombreux acides, comme HNO_3, H_2SO_4, H_2CO_3… Cependant, les auteurs sont allés trop loin en ajoutant que cet élément paraissait « *être un principe nécessaire à l'acidité* », puisqu'on a trouvé aussi des acides comme H_2S ou ceux formés avec les halogènes (HF, HCl…), qui ne comportent pas d'oxygène. Et ce dernier point a soulevé la critique.



Dispositif de Lavoisier pour ses expériences servant à démontrer et caractériser le « radical constitutif » de l'eau, qu'il baptise *hydrogène. Traité élémentaire de chimie*, 1789.

…et pourquoi pas l'inverse ?

Dès 1787, un certain de La Métherie, philosophe et minéralogiste, critiquait en effet la *Nomenclature* en observant que l'acidité était due à l'hydrogène et non pas à l'oxygène. En outre, il remarquait que l'eau comportait en masse près de 90 % d'oxygène, soit beaucoup plus que d'hydrogène. De là à inverser les noms *hydrogène* et *oxygène*, il n'y avait qu'un pas… que toutefois personne n'a osé franchir.

À ce petit jeu-là, tout en restant en relation avec l'eau, on pourrait aussi songer à inverser les noms *aquarium* et *piscine*, ce dernier venant de *piscis*, « poisson » en latin, où *piscina* désignait d'abord un vivier où l'on conservait les poissons vivants. Il serait plus logique d'aller à l'aquarium pour nager et de mettre ses poissons rouges dans une piscine. Mais reprenons notre propos...

Encore deux écoles, pour nommer l'azote

Toujours dans la *Nomenclature* de 1787, les auteurs déclarent à propos de l'azote : « *il lui fallait un nom particulier, & en le cherchant nous avons également tâché d'éviter & l'inconvénient de former un de ces mots tout à fait insignifiants qui ne se relient à aucune idée connue* […], *& l'inconvénient peut-être encore plus grand d'affirmer prématurément ce qui n'est encore qu'apperçu* » (sic). Forts de ce dernier argument, ils réfutent le nom *alkaligène*, considérant que la présence de l'azote était prouvée dans l'alcali volatil (l'ammoniac), mais pas dans les autres alcalis. Ils préfèrent tenir compte de la propriété « *de ne pas entretenir la vie des animaux, d'être réellement non-vital* », d'où le nom *azote*, du *a* privatif et du grec *zôtikos*, « vital », de *zôê*, « vie ».

Malgré le soin avec lequel il a été choisi, le nom *azote* n'a pas entraîné l'adhésion de toute la communauté scientifique, même pas en France puisque, dès 1790, Chaptal lui préférait le nom *nitrogène*, en reprenant l'idée d'*alcaligène*, mieux ciblée sur l'acide nitrique. Et cette fois, le monde anglo-saxon a suivi ce nom dissident, d'où l'anglais *nitrogen*, « azote », attesté dès 1794. Le tableau ci-après montre qu'en italien, on suit le français, mais qu'en espagnol, on suit l'anglais, alors qu'en allemand, les noms sont, en apparence, très différents.

français	italien	espagnol	anglais	allemand	symbole
hydrogène	*idrogeno*	*hidrógeno*	*hydrogen*	*Wasserstoff*	H
oxygène	*ossigeno*	*oxígeno*	*oxygen*	*Sauerstoff*	O
azote	*azoto*	*nitrógeno*	*nitrogen*	*Stickstoff*	N

En fait, la langue allemande affectionne les noms composés de nature expressive, et cela se voit bien ici : *Wasserstoff*, de *Wasser*, « eau », et *Stoff*, « substance », a le même sens étymologique qu'*hydrogène*, et de même, *Sauerstoff*, de *Sauer*, « acide », est pratiquement un calque d'*oxygène*. Quant à *Stickstoff*, de *ersticken*, « étouffer », c'est un nom inspiré du français *azote*, et pas du tout de l'anglais *nitrogen*.

Enfin, si les noms des éléments H, O et N sont assez divers, ceux de leurs composés sont plus homogènes, et en général inspirés de l'anglais :

français	italien	espagnol	anglais	allemand	ion
hydrure	*idruro*	*hidruro*	*hydride*	*Hydrid*	H^-
oxyde	*ossido*	*óxido*	*oxyde*	*Oxid*	O^{2-}
nitrure	*nitruro*	*nitruro*	*nitride*	*Nitrid*	N^{3-}
azoture	*azoturo*	*azida*	*azide*	*Azid*	N_3^-

Par exemple en français, *nitrure* a éliminé *azoture*, qu'employait Lavoisier (mais plus tard, on a repris ce nom *azoture* pour désigner un sel de l'acide azothydrique, HN_3, sel nommé *azide* en anglais).

Épilogue : retour à l'hydrogène

Cet article illustre la part d'arbitraire qui subsiste dans toute appellation. Concernant l'hydrogène, on a vu que certains l'auraient volontiers nommé *oxygène*. Et pourquoi pas *universium* puisque l'Univers est composé à 90 % d'hydrogène !

Remarquons toutefois que le lien entre l'hydrogène et l'eau est double : si l'hydrogène engendre l'eau, on peut aussi extraire l'hydrogène de l'eau, par électrolyse notamment. L'oxygène aussi ? Certes mais l'oxygène est déjà disponible, car on ne manque pas d'air. En fait, on peut voir l'eau comme un minerai (inépuisable d'ailleurs) d'hydrogène, ce que l'élément *hydro-*, « eau », rappelle opportunément dans son nom.

Pierre Avenas a été directeur de la R & D dans l'industrie chimique.
Courriel : pier.avenas@orange.fr

Quel défi pour les catalystes !

Le 29 juillet, Madame Ségolène Royal a opportunément rendu public le rapport de la commission indépendante sur les émissions de polluants atmosphériques et de CO_2 mesurées sur 85 véhicules diesel et un à essence. C'était opportun en pleine période de vacances avant que des millions d'automobilistes goûtent aux charmes des CO_2 et NOx dans les 800 kilomètres de bouchons du 30 juillet. C'était opportun aussi pour que la contre-publicité à notre constructeur Renault passe inaperçue. On se rappelle qu'après le « VWgate » de 2015 sur le diesel, la polémique avait enflé, non seulement sur des logiciels fraudeurs mais aussi sur les procédures de tests d'homologation UTAC (Union Technique de l'Automobile, du motocycle et du Cycle) diminuant largement ces émissions : logiciels d'atténuation, tests en labo à 20 °C, sur rouleaux, alternateur et climatisation débranchés, simulations en 20 minutes de conduite « pépère » ne reproduisant que de très loin les conditions normales de circulation. Le test NDEC (« Normal Driving European Cycle ») pour lequel les véhicules étaient spécialement préparés sous-estime les consommations et émissions, ce que vous et moi savions déjà, en majorant depuis longtemps les données constructeurs de 20 à 30 %. Les tests UTAC menés sous les directives du ministère de l'Écologie ont été plus sévères en labo et ont reproduit les phases de conduite sur route ; les limites d'émission imposées par la réglementation européenne ont été souvent dépassées, et parfois de facteurs 5 à 10.

Depuis 1993, les normes Euro 1 à 5 ont imposé les limites en g/km des émissions de monoxyde de carbone (CO), hydrocarbures imbrûlés (HC), oxydes d'azote (NOx) et particules (PM). Elles ont progressé jusqu'à Euro 6, encore plus drastique, imposant par kilomètre 80 mg de NOx, 500 mg de CO, 170 mg de HC + NOx et 4,5 mg de PM. Les chimistes, les motoristes et les spécialistes des matériaux ont réussi depuis plus de trente ans à diminuer les consommations et donc les émissions de CO_2. De même, les catalystes et motoristes ont permis de diminuer les émissions de polluants d'un facteur 5, mais la norme Euro 6 va encore exiger de l'imagination et du développement !

Si pour les moteurs à essence, les catalyseurs trois voies (TWC) avec Pt/Pd/Rh sur alumine et CeO_2-ZrO_2 éliminent CO, HC et NOx, à condition de rester proche de la stœchiométrie du mélange (air/carburant = 14,7) $\lambda = 1$, la situation est tout autre pour les moteurs diesel. En effet, la température des gaz est plus basse et le fonctionnement en mélange pauvre en carburant et riche en oxygène pose problème pour la réduction des NOx et l'élimination des suies (PM). La recherche et l'innovation ont essayé de résoudre cette quadrature du cercle : comment réduire en atmosphère oxydante et simultanément oxyder en atmosphère réductrice ? Plusieurs systèmes tentent de répondre à la question :

• L'EGR (« Exhaust Gaz Recirculation ») : une partie des gaz d'échappement du moteur est réinjectée dans le collecteur d'admission ; comme ce mélange contient moins d'oxygène, moins de NOx est engendré. Les catalyseurs sont principalement des Pt/Pd sur alumine cériée. C'est une solution qui implique peu de modifications du véhicule et qui n'est donc pas trop coûteuse. Elle fonctionne assez bien à faible vitesse et faible charge, mais à forte charge et plus haute température, l'EGR produit des particules de suie qui exigent un filtre à particules (FAP).

• Le LNT (« Lean NOx Trap »), ou piège aux oxydes d'azote, relève d'un schéma très subtil : on « stocke » pendant quelque temps sur un oxyde basique comme BaO les NOx en milieu oxydant, puis en injectant un excès de carburant, on passe en milieu réducteur, et avec les HC non brûlés, H_2 et CO, on réduit les NOx en N_2. Les catalyseurs sont à base de Pt/Pd/Rh et Pt-Rh/Ba/Al_2O_3. Un logiciel d'injection commandé par des sondes à oxygène et NOx pilote les alternances d'injection de carburant pauvre et riche. Les températures varient également mais doivent rester entre 350 et 400 °C pour garder une bonne efficacité. Il faut aussi disposer en aval d'un filtre à particules. Les mesures *in situ* des espèces concernées montrent des compétitions lors du stockage entre les nitrate et carbonate de baryum et soulignent l'influence de la température et de la teneur en eau des gaz, qui peuvent influer sur le vieillissement du catalyseur.

• Le SCR (« Selective Catalytic Reaction ») consiste à injecter un réducteur en amont du catalyseur : les HC non brûlés, l'hydrogène ou l'ammoniac peuvent jouer ce rôle. Mais la solution retenue, déjà bien connue depuis les années 1970 pour respecter la norme des NOx dans les fumées industrielles, est l'injection d'urée $CO(NH_2)_2$ soluble dans l'eau et qui se décompose en donnant du CO_2 et l'ammoniac NH_3 qui réduit alors les NOx en N_2 et H_2O. En plaçant l'injecteur en début de chaîne avec le catalyseur et avant le filtre à particules, on profite de la température des gaz chauds qui permet une efficacité optimale durant 80 % du temps. Cependant, les gaz arrivent plus froids sur le FAP et il faut utiliser une injection supplémentaire dans le carburant d'un dérivé organique du cérium qui permet d'abaisser la température de combustion des suies à 500 °C au lieu de 650 °C. Ce système complet a été utilisé d'abord sur les poids lourds ; il est en train de se généraliser pour les voitures particulières avec l'AdBlue

Sonde test pour le contrôle de la pollution automobile. © ulieber - Fotolia.com

(solution à 35 % d'urée), d'autant que ce sont les véhicules munis de SCR qui ont donné les meilleurs résultats des « tests Royal ». Notons que Plastic Omnium prépare une cartouche d'urée solide mélangée à du $CaCl_2$ et du graphite qui, chauffée à 60 °C, libère de l'ammoniac qui peut alors être injecté directement dans le collecteur d'échappement en sortie du moteur.

Les conseils et préconisations du ministère incitent les constructeurs européens à poursuivre les recherches et développements afin d'anticiper les normes Euro 6 et les futures procédures d'homologation comme le WLTP (« Worldwide Harmonized Light Vehicule Test Procedure ») en labo complétées par un RDE (« Real Driving Emission »), test sur route.
Nous n'avons pas en France de fabricants de catalyseurs automobiles ; il s'agit de Johnson Matthey Catalysts (Royaume-Uni), BASF Catalysts (Allemagne) et Unicore (Belgique). Nous avons par contre d'excellents groupes de recherche en catalyse à Lyon, Poitiers, Lille, Strasbourg, Caen, Montpellier… qui travaillent avec les constructeurs.

Les grands spécialistes de l'échappement tels que Faurecia, Bosch, Continental, accompagnés de fournisseurs tels que Plastic Omnium, leader mondial des réservoirs, se mobilisent pour un marché de plusieurs milliards d'euros. Les céramistes comme Corning et NGK pour les monolithes, les chimistes comme Solvay, BASF, Bayer pour les solides minéraux et additifs, et Johnson Matthey, Heraeus pour les métaux précieux se frottent aussi les mains.

Nos dessous de caisses d'automobiles vont de plus en plus ressembler à une « usine à gaz », avec plusieurs réacteurs sur la ligne d'échappement et des réservoirs de liquides d'injection. Évidemment, cela augmentera le prix des véhicules diesel, déjà de 2 000 à 2 500 € plus élevé que ceux roulant à l'essence. Il faut dire, par exemple, que les métaux précieux entrant dans le pot catalytique représentent à eux seuls près des deux tiers de son prix. Mais ce n'est pas le seul souci : pour environ 80 millions de véhicules fabriqués par an, s'ils ont tous un système de dépollution, c'est environ 120 tonnes de platine et 160 de palladium qui seront utilisées pour l'industrie automobile, à comparer respectivement aux 240 tonnes de platine et 250 de palladium de l'offre mondiale, dont à peine 25 % sont recyclées. Sachant que les ressources minières de métal précieux sont fortement concentrées en Russie et en Afrique du Sud, des tensions géopolitiques sur les marchés comme celle du palladium il y a deux ans ne sont pas à exclure.

Rouler propre a un prix : faut-il attendre que les électrochimistes des batteries fassent autant de petits miracles que les catalystes pour définitivement rouler sans émissions ? Si vous jouez en bourse, allez-vous investir en actions minières platinoïdes portées par l'automobile thermique et la pile à hydrogène, ou vous orienterez-vous sur le lithium (dont la demande a doublé en 2015) et le véhicule électrique ? Bonne chance !

Jean-Claude Bernier
Août 2016

Quel emploi pour les jeunes chimistes ?

L'emploi scientifique recouvre l'ensemble des personnes travaillant directement sur les projets de recherche et développement, qu'ils soient doctorants, chercheurs ou enseignants-chercheurs, personnels de soutien à la recherche du secteur public (hors défense) ou du secteur privé. Nous nous intéressons ici à l'état de l'emploi scientifique en France, en particulier dans la filière « chimie », en dissociant le secteur public – universités et établissements d'enseignement supérieur, établissements publics à caractère scientifique et technologique (EPST), établissements publics à caractère industriel et commercial (EPIC), centres hospitaliers universitaires (CHU), institutions sans but lucratif (ISBL) et autres organismes publics et services ministériels – du secteur privé (entreprises exécutant de la recherche sur le territoire français).

L'emploi scientifique en majorité dans les entreprises

En 2011, la part des chercheurs dans le domaine des sciences travaillant en entreprise s'élève à 60 % en France contre 80 % aux États-Unis, 77 % en Corée du Sud, 75 % au Japon ou encore 57 % en Allemagne. Dans le secteur privé, les entreprises bénéficient du Crédit d'Impôt Recherche (CIR) qui les place à un niveau compétitif et attractif à l'échelle mondiale. Ainsi, depuis 2002, le nombre de chercheurs en entreprise dépasse le nombre de chercheurs du secteur public, avec une croissance de + 68 % entre 2001 et 2011 pour le secteur des entreprises, contre + 13 % dans le secteur public.

Au niveau des sciences, 55 % des chercheurs en entreprise ont comme diplôme le plus élevé un diplôme d'ingénieur et 16 % ont un master ou équivalent. Seuls 12 % ont un doctorat, et parmi ces derniers, 21 % ont obtenu auparavant un diplôme d'ingénieur.

La recherche privée exécutée sur le territoire national reste concentrée dans les grandes entreprises : 1 % des entreprises regroupent 55 % des chercheurs et réalisent 62 % de la dépense intérieure de R & D (DIRD). À l'opposé, 80 % des entreprises, qui emploient moins de cinq chercheurs, accueillent 11 % de l'ensemble des chercheurs et réalisent 9 % de la DIRD.

L'Université au cœur de l'emploi scientifique public

Globalement, l'Université occupe une position centrale avec 48 % des chercheurs du secteur public qui sont dans un établissement d'enseignement supérieur. De plus, les jeunes docteurs français, interrogés dans le cadre des enquêtes « Génération » du Centre d'études et de recherches sur les qualifications (Céreq) au moment de leur soutenance de thèse, ont une nette préférence pour la recherche académique ou publique (70 %), qui se traduit par des projets professionnels orientés vers ce secteur. En chimie, cette tendance est moins importante : 51 % des jeunes docteurs expriment le souhait de travailler dans la recherche académique, 32 % en entreprise et 12 % dans le secteur privé hors recherche.

Cette tendance est stable au fil des enquêtes et interroge sur la motivation des docteurs au vue de la dynamique entre recherche publique et recherche en entreprise, ainsi que des difficultés d'insertion et de stabilisation dans la recherche publique. Information importante : les docteurs travaillant dans la recherche privée gagnent en moyenne 10 % de plus que ceux travaillant dans la recherche publique ou académique. Cependant, une partie importante des personnes employées dans le secteur public bénéficie d'un statut de fonctionnaire : chargés de recherche et directeurs de recherche dans les EPST tels que le CNRS, l'Inserm et l'INRA, maîtres de conférences et professeurs des universités dans les établissements d'enseignement supérieur, ainsi que les personnels ingénieurs, techniciens, de recherche et de formation qui fournissent le soutien technique et administratif dans tous ces établissements.

Quelle carrière envisager après le doctorat ?

Quatre grandes voies sont possibles après la thèse : une carrière académique, les métiers de la fonction publique, les métiers en entreprise ou l'entreprenariat.

Carrière académique

L'obtention d'un postdoctorat ou d'un poste d'attaché temporaire d'enseignement et de recherche (ATER), qui sont des contrats à durée déterminée, est devenue une voie incontournable pour un jeune docteur souhaitant poursuivre par une carrière académique. La proportion de docteurs ayant eu une expérience postdoctorale est de 58 % en chimie, alors qu'en prenant en compte toutes les disciplines, la moyenne est de 37 % (52 % en sciences de la vie et de la Terre, 46 % en mathématiques et physiques, 35 % en mécanique,

© de gauche à droite et de haut en bas : BASF SE, Fotolia.com – BillionPhotos.com, Yuri Arcurs, KaYann.

électronique et informatique, 19 % en lettres et sciences humaines). Ces différences en termes d'expériences postdoctorales sont liées aux modes d'accès au secteur de la recherche académique, qui diffèrent selon les disciplines et imposent ou non d'avoir recours aux contrats postdoctoraux.

L'étape suivante est d'obtenir un poste permanent, comme par exemple devenir :

• **Enseignant-chercheur**, après avoir obtenu une qualification auprès du Conseil national des universités (CNU) puis un poste de maître de conférences (MCF) à la suite d'un concours de recrutement dans une université ;

• **Chercheur**, en postulant à un concours de recrutement de chargé de recherche (CR) dans des organismes publics de recherche comme le CNRS, l'Inserm, le CEA, l'INRA, etc. ;

• **Ingénieur de recherche** : les ingénieurs de recherche sont des fonctionnaires, recrutés par concours ITRF (ingénieurs et personnels techniques de recherche et de formation), qui participent à la mise en œuvre d'activités de recherche, de formation, de gestion, de diffusion des connaissances et de valorisation de l'information scientifique et technique.

Métiers de la fonction publique

La fonction publique territoriale, hospitalière, d'État et européenne offre aussi d'intéressantes possibilités de carrières à de jeunes professionnels à haut potentiel. Elle recrute également par voie de concours. La fonction publique est ouverte en France aux personnes de nationalité européenne.

Métiers et fonctions du docteur en entreprise

Les docteurs sont de plus en plus nombreux à intégrer le secteur privé, tant en entreprise que dans le secteur associatif. La thèse n'est pas seulement un niveau de diplôme et de qualification prestigieux, mais c'est surtout une expérience qui permet d'acquérir des compétences attendues dans l'entreprise et des qualités personnelles : détermination, gestion de projet, de budget, autonomie, etc. En effet, il est important que les jeunes docteurs ne mettent pas seulement en avant ce qui relève de leur spécialisation ou expertise (leur sujet de thèse), mais surtout leurs compétences liées à l'activité de chercheur afin de valoriser ces compétences acquises lors de l'expérience professionnelle du doctorat.

Entreprendre

Les jeunes docteurs créent de plus en plus leur propre activité. Des structures peuvent les accompagner dans leurs projets telles que les Sociétés d'accélération du transfert de technologies (SATT), les fondations des universités, etc. Le régime de l'autoentrepreneur a été créé pour faciliter la création d'entreprises et bénéficie d'une simplification administrative ainsi que d'un régime fiscal avantageux. Il serait sans doute intéressant de consacrer un futur « grain de sel » à l'entreprenariat en chimie !

Vers une carrière académique : focus sur les maîtres de conférences et les chargés de recherche

Trois ans après leur soutenance de thèse, les docteurs en chimie sont en moyenne 57 % à avoir trouvé un emploi dans le secteur public (fonctionnaires titulaires). Ainsi, même si la plupart des docteurs n'ont plus accès aux postes d'ATER ou ont terminé leurs expériences postdoctorales, 30 % d'entre eux sont encore en emploi à durée déterminée alors que 13 % sont au chômage (voir *tableau I*). En 2013, le taux de chômage dans le secteur de la chimie a atteint 19 % !

L'entrée dans les carrières de chercheur du secteur public à des postes statutaires s'effectue plus tardivement : entre 31 et 35 ans pour les chargés de recherche et vers 33 ans pour les maîtres de conférences (MCF). Cette moyenne cache de réelles disparités disciplinaires : si la réussite au concours de MCF intervient entre 30 et 31 ans en mathématiques, physique, chimie (31 ans en moyenne pour les hommes, et 30 ans et 3 mois pour les

	Taux de chômage				Emploi à durée déterminée				Emploi dans le secteur public			
	2001	2004	2007	2010	2001	2004	2007	2010	2001	2004	2007	2010
Chimie	10 %	14 %	16 %	13 %	26 %	30 %	40 %	30 %	51 %	52 %	56 %	57 %
Sciences de la vie et de la Terre	7 %	11 %	10 %	12 %	32 %	32 %	45 %	43 %	60 %	60 %	52 %	59 %
Mathématiques, Physique	5 %	7 %	8 %	3 %	14 %	21 %	22 %	25 %	43 %	69 %	61 %	72 %
Lettres, Sciences humaines	20 %	17 %	11 %	13 %	29 %	22 %	30 %	32 %	68 %	74 %	75 %	84 %

Tableau I - Insertion des docteurs trois ans après leur thèse, selon leur discipline (source : Céreq enquêtes 2001, 2004, 2007, 2010).

	Effectifs	Âge moyen au recrutement	Âge moyen au moment du doctorat	Nombre d'années moyen entre le doctorat et le recrutement
Titulaires CNRS	346	34	29	5
Titulaires Inserm	83	36	28	8
Titulaire INRA	56	33	28	5
CDI CEA	121	33	28	5
Total des effectifs et moyennes sur les quatre organismes	606	34	28,4	5,5

Tableau II - Recrutement sur l'emploi permanent dans les organismes de recherche (sources : CEA, CNRS, Inserm, INRA, 2013).

femmes), sciences de l'ingénieur et informatique, elle est de plus en plus tardive en sciences de la vie, de la Terre et de l'Univers, en droit, économie et en lettres, sciences humaines. Un maître de conférences en chimie a en moyenne 3,8 années d'expérience après l'obtention de son doctorat avant d'obtenir son poste. L'âge moyen d'un professeur d'université en chimie est de 43 ans.

En 2013, les quatre principaux organismes de recherche (CNRS, Inserm, INRA et CEA) ont recruté 3 511 docteurs, dont plus des neuf dixièmes (3 264) avaient moins de 40 ans et dont 606 sur des emplois pérennes. L'emploi permanent concerne principalement des docteurs trentenaires (voir *tableau II*).

La chimie représentait 9 % des emplois de titulaires, CDI et CDD dans ces organismes avec la répartition par tranche d'âges suivante : 38 % de moins de 30 ans, 45 % entre 31 et 35 ans et 17 % de plus de 35 ans.

Vers une carrière dans le privé : focus sur les ingénieurs

En 2014, l'industrie chimique recrutait 39,7 % de techniciens et agents de maîtrise contre 28,8 % dans les autres secteurs industriels, et 30,8 % d'ingénieurs et cadres, soit 9 % de plus que les autres secteurs industriels. D'autre part, il y a 20 % d'ouvriers en moins dans l'industrie chimique, mettant en évidence une industrie de haute technicité qui nécessite des personnels de plus en plus qualifiés.

Les ingénieurs chimistes de moins de 30 ans sont à 89,2 % issus d'une formation initiale avec le statut d'étudiant et 3,5 % avec le statut d'apprenti. Parmi ces ingénieurs, 56,6 % n'ont pas de formation complémentaire alors que 5,2 % ont un diplôme de management et 9,2 % ont été également diplômés d'une thèse. Les ingénieurs dans le domaine de la chimie ont pour la plupart trouvé leur premier emploi avant la sortie de l'école (53 %) et au total 98 % des ingénieurs ont trouvé leur poste lors de leur première année de recherche d'emploi, essentiellement grâce à leurs stages ou en répondant à des offres d'emploi*.

On constate que les ingénieurs fraîchement diplômés contractent le taux de chômage le plus élevé, ce qui est dû à la difficulté de trouver un premier emploi mais aussi au fait de retrouver un emploi à la suite d'un contrat précaire type CDD. De plus, chez les moins de 30 ans, 30 % de femmes sont en recherche d'emploi contre 18 % des hommes.

Parmi les ingénieurs en activité professionnelle, 88 % (hommes et femmes confondus) sont salariés en CDI ou titulaires de la fonction publique. 20 % des ingénieurs chimistes de moins de 30 ans travaillent à l'étranger, notamment en Europe. Les 80 % des ingénieurs travaillant en France se concentrent majoritairement en région Rhône-Alpes et en Ile-de-France.

Quasiment 50 % des moins de 30 ans travaillent dans l'industrie (industrie chimique et pharmaceutique notamment), 32 % des ingénieurs chimistes ont un poste dans le domaine des services ou du tertiaire (principalement les sociétés d'ingénierie et de conseil en stratégie ou audit) et seulement 0,3 % sont dans l'agriculture, la sylviculture et la pêche.

Les ingénieurs chimistes de moins de 30 ans sont 73 % à avoir des responsabilités de chef de projet ou expert technique et 22 % à avoir des responsabilités hiérarchiques telles que l'encadrement d'une petite équipe, d'un service ou d'un département.

En moyenne, les moins de 30 ans ont un salaire annuel brut de 37 600 €. On retrouve une légère disparité homme/femme avec une différence de 2 500 € et une différence de 1 500 € est à noter pour les ingénieurs ayant des responsabilités hiérarchiques. Les salariés titulaires d'un CDI gagnent en moyenne 12 000 € de plus que les salariés de la fonction publique.

Bilan : savoir montrer ses compétences !

En plus d'une grande motivation, un projet d'insertion professionnelle demande de mettre en place une réelle stratégie, au niveau individuel. Il est essentiel de valoriser son travail et ses compétences, et de montrer son adaptabilité, son expérience et sa mobilité. Ce sont ces aspects qui feront que vous mettrez le maximum de chances de votre côté ! Le réseau est également essentiel, car des opportunités peuvent apparaître *via* le bouche à oreille ou sur recommandation ou connaissance !

Le RJ-SCF a aussi cette mission de créer un véritable réseau des jeunes chimistes, en collaborant de plus en plus avec les établissements publics et privés, pour être de plus en plus visible, et permettre à chacun de bénéficier de ce réseau professionnel !

* Rappelons que tous les membres de la Société Chimique de France peuvent bénéficier d'une aide à la recherche d'emploi (offres d'emploi consultables sur le site www.societechimiquedefrance.fr, CV…).

Références :

- *Les évolutions de l'emploi scientifique : constats et perspectives*, Rapport N°2015-074, Inspection général de l'administration de l'Éducation nationale et de la Recherche, juillet **2015**.
- *L'état de l'emploi scientifique en France*, Rapport 2014, Direction générale de l'enseignement supérieur et de la recherche - Direction générale de la recherche et de l'innovation, juillet **2015**.
- *L'insertion des docteurs en région Rhône-Alpes*, Revol C. (initiative COOPERA), mars **2015**.
- *26ème enquête des IESF sur la situation socio-économique des ingénieurs*, Société des Ingénieurs et Scientifiques de France, **2014**.
- *L'emploi dans l'industrie chimique*, Observatoire prospectif des métiers, des qualifications, des compétences et de la diversité des industries chimiques (OPIC), édition **2015**.

Merci également au CNU (groupe 7) et au CNRS (INC) pour les informations transmises, ainsi qu'à Patrick Zanini, délégué général de l'Union des Industries Chimiques de Bourgogne Franche-Comté, pour sa disponibilité et les données fournies.

Grégory Chatel est maître de conférences à l'Université Savoie Mont Blanc (USMB) au sein du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME). Il est l'actuel président du Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France (RJ-SCF).

Courriel : gregory.chatel@univ-smb.fr
Twitter : @gregory_chatel
www.societechimiquedefrance.fr/reseau-des-jeunes-chimistes-de-la-scf

Amélie Wannebroucq est doctorante en 3e année à l'Université de Bourgogne Franche-Comté (UBFC), sous la direction du Prof. M. Bouvet, au sein du laboratoire de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB). Elle est actuellement présidente du Club de Jeunes chimistes de la Société Chimique de France de la section Bourgogne Franche-Comté.

Courriel : amelie.wannebroucq@u-bourgogne.fr

Acrylamide alimentaire et cancer

Claude Monneret

© Dmitriy Syechin – Fotolia.com

Les nombreux produits issus de la réaction de Maillard sont communément appelés AGE (« advanced glycation end products ») ou PTG (produits terminaux de glycation). Non seulement ils sont à l'origine des mécanismes de vieillissement de l'organisme mais également de dysfonctionnement du métabolisme de nos cellules. Bien plus, certains, en particulier les amines aromatiques et l'acrylamide, seraient responsables de la survenue de cancers.

Outre des composés dicarbonylés (méthylglyoxal, dihydroxycétone…) et des furanes et furfurals, des amines de structures très variées (thiazolidines, imidazoles, pyrazines…) sont issues de la réaction de Maillard. La plupart de ces dernières sont considérées comme des inducteurs de mutations géniques (test de Ames), en particulier les amines hétérocycliques qui se forment à la surface de viandes et poissons cuits. Des données épidémiologiques ont montré que les consommateurs de viande grillée, source d'hydrocarbures polycycliques aromatiques, ont un risque accru de cancer du sein ou du colon [1]. Des études plus récentes laissent même entendre que la consommation de viande fumée pourrait provoquer des cancers variés, pas uniquement du tractus gastro-intestinal. Ainsi, une étude publiée en 2012 a établi un lien entre consommation de viande fumée et cancer du sein [2].

Parmi les autres composés formés durant la cuisson, l'acrylamide a fait l'objet de nombreuses études. Ce composé a été découvert en 2002 [3] dans les produits alimentaires riches en amidon comme la pomme de terre (chips, frites), le pain, les biscuits. Des recherches qui s'en suivirent ont montré que l'acrylamide se forme également dans divers aliments soumis à des températures de cuisson, voire de torréfaction, élevées [4]. C'est ainsi que l'on en retrouve de fortes concentrations dans les frites et chips, les cafés instantanés et les snacks salés extrudés à base de pomme de terre.

Selon un mécanisme communément admis, l'acrylamide se forme à partir du glucose et de l'asparagine durant la transformation des aliments à chaud par condensation de l'asparagine sur le sucre réducteur suivie d'une décarboxylation et d'une élimination 1,2 (*figure 1*). Un autre mécanisme impliquerait la formation initiale d'acide acrylique qui, par ammonolyse, livrerait l'acrylamide [5]. Cet acide acrylique pourrait se former à partir d'autres acides aminés comme la β-alanine, l'acide aspartique, la carnosine, la sérine ou encore la cystéine. Toutefois, comme le reconnaissent les auteurs, ce mécanisme est peu probable du fait de la volatilité de l'ammoniac lors du chauffage élevé des aliments. Une étude ultérieure a d'ailleurs établi que les mélanges d'acide aspartique/fructose généraient l'acrylamide en quantité mille fois moins élevée que les mélanges fructose/asparagine [6].

La norme européenne décrit une méthode de dosage, par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem en mode ionisation par électronébulisation (CL-ESI-SM/SM), de l'acrylamide dans les produits de boulangerie tels que le pain, le pain grillé, le pain suédois, les biscuits au beurre et les biscuits épicés, ainsi que dans les produits à base de pomme de terre (frites, chips, galettes) et le café torréfié [7]. Cette méthode a été validée lors d'un essai interlaboratoires portant sur l'analyse d'échantillons naturellement contaminés et d'échantillons dopés, sur une plage de 14,3 à 9 083 µg/kg. Elle a été développée au sein de l'Agence suédoise des aliments et validée lors d'un essai organisé par la Direction générale du Centre commun de recherche de l'Union européenne (DG JRC), l'Agence suédoise des aliments et le Comité nordique sur l'analyse des aliments (NMKL).

La dose maximale admissible vis-à-vis des propriétés carcinogènes de l'acrylamide est de 2,6 µg/kg de poids corporel, soit 182 µg/kg pour un adulte de 70 kg. La dose maximale admissible pour éviter des problèmes de neurotoxicité est fixée à 40 µg/kg, soit 2,8 mg pour un adulte de 70 kg.

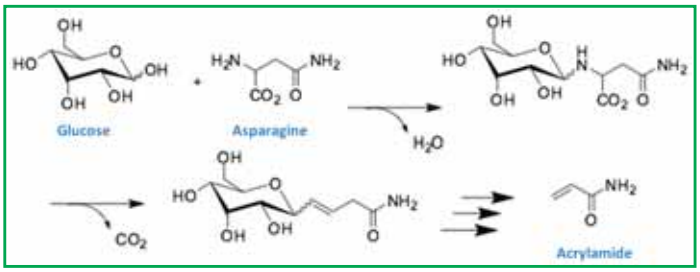


Figure 1 - Formation de l'acrylamide.

Recommandations et précautions

En 1996, le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé l'acrylamide comme probablement cancérigène pour l'homme (groupe 2A). En effet, bien qu'il n'en existe pas de preuves suffisantes chez l'homme, de telles preuves ont été apportées chez l'animal [8].

Alertée par ce danger potentiel, la Commission européenne s'est emparée du sujet en 2002 en engageant des concertations avec l'industrie alimentaire et les producteurs de boissons pour les inciter à réduire le taux d'acrylamide, de façon volontaire.

Parallèlement, un certain nombre de recommandations ont été édictées par les diverses autorités sanitaires, comme celles du Réseau international des autorités de sécurité sanitaire des aliments (INFOSAN), de la FDA (Agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux) et du CFSAN (Center for Food Safety and Applied Nutrition) en mai 2006, de la CIAA (Confédération des Industries AgroAlimentaires de l'Union européenne), laquelle a publié une boite à outils destinée aux petits producteurs, les incitant ainsi à diminuer autant que possible sa formation.

Saisie en 2002 sur les risques sanitaires liés à la présence d'acrylamide néoformé au cours des procédés de cuisson et de transformation des denrées alimentaires, l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) a publié en 2002, puis 2003 et 2005, des mises à jour sur les aspects toxicologiques de cet acrylamide néoformé. En juin 2011, les résultats de son étude sur l'exposition alimentaire de la population française aux substances chimiques (EAT2) a souligné que l'exposition à l'acrylamide avait baissé de 14 % chez les adultes et de 49 % chez les enfants depuis une dizaine d'années [9]. Une nouvelle mise au point de l'agence a été publiée en janvier 2014.

De son côté, en 2012, l'European Food Safety Authority (EFSA) mentionnait que peu de changements étaient à noter en ce qui concerne les taux d'acrylamide dans les aliments entre 2007 et 2010 [10]. Seuls les taux d'acrylamide dans les aliments pour enfants et jeunes adolescents avaient diminué alors qu'à l'inverse, ceux dans les cafés et leurs substituts avaient augmenté.

En 2007, suite aux études menées par la CIAA qui ont montré qu'une baisse de la température de cuisson était susceptible de réduire de 15 % la teneur finale en acrylamide, l'OMS a recommandé de limiter la température de cuisson, notamment lors de friture, estimant que celle-ci ne devrait pas dépasser 175 °C, même si le croustillant des frites cuites à cette température est bien moins agréable que de celles cuites à 190 °C. Nouvelle intervention de la Commission européenne en 2012 auprès de l'industrie alimentaire et des producteurs de boissons pour baisser le taux d'acrylamide.

En mars 2016, la FDA éditait de nouvelles recommandations visant à réduire la teneur en acrylamide de divers aliments à base de pommes de terre ou de céréales. Elle détaillait l'importance du choix des variétés de pommes de terre, l'optimisation de leur maturité, leur température de stockage, etc. À cet égard, on peut citer la mise au point, par génie génétique, de nouvelles variétés moins riches en asparagine et sucres réducteurs (variété dite innate) ou l'addition recommandée d'asparaginase à certains niveaux de préparation. Dans les céréales telles que le blé, l'asparagine est présente en excès par rapport aux sucres réducteurs. C'est pourquoi c'est la concentration en asparagine qui est le facteur gouvernant la formation d'acrylamide dans les aliments dérivés de céréales.

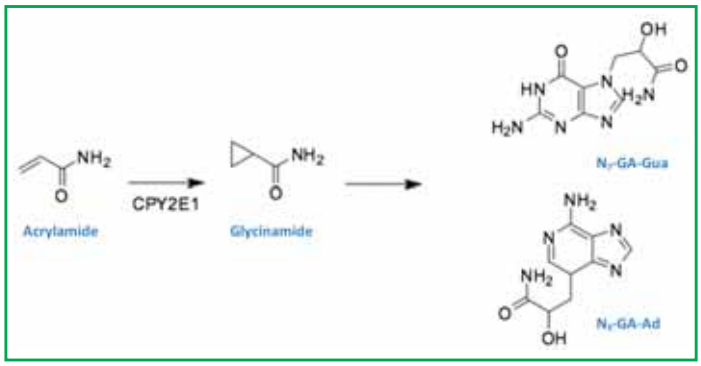


Figure 2.

Acrylamide, glycinamide et cancers

Une partie de l'acrylamide (10 %) est éliminée sous forme inchangée dans l'urine avec une demi-vie d'élimination d'environ trois heures et demie. En 24 heures, la récupération de l'acrylamide et de ses métabolites dans l'urine, exprimée en pourcentage de la dose administrée, correspond à 40-50 % de la dose orale [11]. Parmi les métabolites, le glycinamide, formé par action du cytochrome CYP2E1, est susceptible de donner des adduits avec les guanines et adénines (*figure 2*).

Les niveaux d'exposition de la population française restent proches des doses reconnues cancérogènes chez l'animal. Elles sont de 100 à 721 fois moindres, mais on considère généralement qu'une molécule cancérogène génotoxique n'est une préoccupation de santé publique que lorsque cet écart est supérieur à 10 000, ce qui est donc loin d'être le cas [12].

Plusieurs études, relativement récentes, ont montré que l'acrylamide alimentaire n'était pas associé à un risque de cancer rénal [13]. De même, selon une étude réalisée auprès de 43 404 femmes de moyenne d'âge de 39 ans, dont les habitudes alimentaires et la consommation ou non de tabac ont fait l'objet d'une enquête approfondie, il n'y aurait pas de relation entre cancer du sein et cet acrylamide [14]. Regroupées en cinq ensembles selon le taux d'acrylamide néoformé estimé (12, 20, 25, 31 ou 44 µg/jour), cette étude n'a pas montré de corrélation entre ces taux et la fréquence de cancers du sein.

Il est à noter que ce type d'enquête visant à estimer la concentration d'acrylamide néoformé a été validé à partir des biomarqueurs que sont les adduits des acrylamides et de son métabolite principal, le glycinamide, avec l'hémoglobine [15].

Des constats également négatifs ont été publiés pour ce qui est d'éventuelles relations entre acrylamide néoformé par apport alimentaire et cancer colorectal [16], du sein et de l'ovaire [17], ou encore de la prostate [18]. L'absence de risque de cancer œsophagien a également été rapportée par un consortium européen [19].

Cependant, un éventuel risque de cancer colorectal, plus particulièrement chez les hommes – lié à des mutations de KRAS et d'APC (gène de la polypose adénomateuse du côlon) – a été signalé par un autre groupe [20].

D'une façon plus générale, une méta-analyse est venue confirmer le faible risque de cancers dû à l'acrylamide [21]. Deux études prospectives très récentes, l'une sur une cohorte néerlandaise (501 cas), l'autre sur une cohorte italienne, en vue d'établir une éventuelle relation entre le taux d'acrylamide néoformé estimé et la survenue soit de mélanome malin [22], soit de cancer de l'endomètre [23], ont conclu à l'absence de relation formelle.

Wikimédia, licence CC-BY-SA-2.0, cyclonebill.

En conclusion, en dépit de ces résultats pas toujours cohérents mais plutôt réconfortants, une alimentation diversifiée et équilibrée, riche en fruits et en légumes, et modérée en aliments gras et frits, reste fortement conseillée. Elle est d'autant plus recommandée qu'il se forme d'autres produits de glycation à partir des glucides et des protéines sous l'effet de la chaleur qui concourent, entre autres, au vieillissement vasculaire, à la rétinopathie diabétique…

Cet article fait suite à la conférence présentée par l'auteur lors de la journée scientifique parrainée par l'Académie d'agriculture de France et l'Académie nationale de pharmacie, intitulée « Produits de glycation avancée, produits de Maillard, alimentation et santé » (AgroParisTech, 4 février 2016).

Références

[1] Fritz W., Soûs K., Smoked food and cancer, *Bibl. Nutr. Dieta.*, **1980**, *29*, p. 57.
[2] Lee H. *et al.*, SULT1A1 Arg213His polymorphism, smoked meat, and breast cancer risk: a case-control study and meta-analysis, *DNA Cell Biol.*, **2012**, *31*, p. 688.
[3] Tareke E., Rydberg P., Karlsson P., Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs, *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, *50*, p. 4998.
[4] Mottram D.S., Wedzicha B.L., Dodson A.T., Acrylamide is formed in the Maillard reaction, *Nature*, **2002**, *419*, p. 448.
[5] Yaylayan V.A., Perez Lucas C., Wnorowski A., O'Brien J., Mechanistic pathway of formation of acrylamide from different amino acids, *Adv. Exp. Med. Biol.*, **2005**, *561*, p. 191.
[6] Sradler R.H. *et al.*, Acrylamide from Maillard reaction, *Chem. Res. Toxicol.*, **2002**, *16*, p. 242.
[7] Analyse des produits alimentaires - Dosage de l'acrylamide dans les produits alimentaires par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (CL-ESI-SM/S), consultable sur : https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-16618/analyse-des-produits-alimentaires-dosage-de-l-acrylamide-dans-les-produits-alimentaires-par-chromatographie-en-phase-liquide-c/article/814409/fa168977.
[8] Rice J.M., The carcinogenicity of acrylamide, *Mut. Res.*, **2005**, *580(1-2)*, p. 3.
[9] www.anses.fr/fr/content/l'acrylamide-dans-les-aliments
[10] Scientific report of EFSA, Update on acrylamide levels in food from monitoring years 2007 to 2010, *EFSA Journal*, **2012**, *10(10)*, p. 2938, consultable sur www.efsa.europa.eu/efsajournal/pub/2938
[11] Fennell T.R. *et al.*, Kinetics of elimination of urinary metabolites of acrylamide in humans, *Toxicol. Sci.*, **2006**, *93(2)*, p. 256.
[12] Tardiff RG *et al.*, Estimation of safe dietary intake levels of acrylamide for humans, *Food Chem. Toxicol.*, **2010**, *48(2)*, p. 658.
[13] Mucci L.A., Lindblad P., Steineck G., Adami H.O., Dietary acrylamide and risk of renal cell cancer, *Int. J. Cancer*, **2004**, *109(5)*, p. 774.
[14] Mucci L.A., Sandin S., Magnusson C., Acrylamide intake and breast cancer risk in Swedish women, *JAMA*, **2005**, *205*, p. 1326.
[15] Brandsaeter A.L., Haugen M., Alexander J., Meltzer H.M., Validity of a new food frequency questionnaire for pregnant women in the Norwegian mother and child cohort study (MoBa), *Matern. Child Nutr.*, **2008**, *4(1)*, p. 28.
[16] Mucci L.A., Adami H.-O., Wolk A., Prospective study of dietary acrylamide and risk of colorectal cancer among women, *Int. J. Cancer*, **2006**, *118(1)*, p. 169.
[17] Wilson K.M. *et al.*, A prospective study on dietary acrylamide intake and the risk for breast, endometrial, and ovarian cancers, *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.*, **2010**, *19(10)*, p. 2503.
[18] Wilson K.M., Giovannucci E., Stamfer M.J., Mucci L.A., Dietary acrylamide and risk of prostate cancer, *Int. J. Cancer*, **2012**, *131(2)*, p. 479.
[19] Lujan-Barroso L. *et al.*, Dietary intake of acrylamide and esophageal cancer risk in the European prospective investigation into cancer and nutrition cohort, *Cancer Causes Control.*, **2014**, *25(5)*, p. 639.
[20] Hogervorst J.G. *et al.*, Dietary acrylamide intake and the risk of colorectal cancer with specific mutations in KRAS and APC, *Carcinogenesis*, **2014**, *35(5)*, p. 1032.
[21] Pelucchi C. *et al.*, Dietary acrylamide and cancer risk: an updated meta analysis, *Int. J. Cancer*, **2015**, *136(12)*, p. 2912.
[22] Lipunova N., Schouten L.J., van den Brandt P.A., Hogervost J.G., A prospective cohort study on dietary acrylamide intake and the risk for cutaneous malignant melanoma, *Eur. J. Cancer Prev.*, **2016**, à paraitre.
[23] Pelucchi C. *et al.*, Dietary acrylamide and the risk of endometrial cancer: an Italian case-control, *Nutr. Cancer*, **2016**, *68(2)*, p. 187.

Claude Monneret
est président de l'Académie nationale de pharmacie et directeur de recherche émérite au CNRS*.

* Institut Curie, 26 rue d'Ulm, F-75248 Paris Cedex 05.
Courriel : claude.monneret@curie.fr

Le sofosbuvir, nouveau traitement de l'hépatite C

Jean-Marc Paris

Résumé Le virus de l'hépatite C (VHC) est un virus à ARN qui infecte les cellules hépatiques. Avant 2013, le traitement classique se faisait par injection, durait 48 semaines, provoquait de fréquents effets secondaires et ne guérissait que la moitié des patients. L'arrivée en 2013 du sofosbuvir a révolutionné le domaine avec un traitement par voie orale de 12 à 24 semaines et un taux de réussite supérieur à 90 %. Le sofosbuvir stoppe la réplication du virus en inhibant l'ARN polymérase virale. L'efficacité démontrée de ce produit a permis au laboratoire d'obtenir un prix de vente extrêmement élevé, ce qui a déclenché une vive polémique concernant les traitements dans les pays à faibles revenus.

Mots-clés **Chimie médicinale, synthèse organique, traitement de l'hépatite C, sofosbuvir, mécanisme d'action.**

Abstract **Sofosbuvir: a new treatment for hepatitis C**
The hepatitis C virus (HCV) is an RNA virus that infects the liver cells. Before 2013, the standard treatment was by injection, lasted 48 weeks, caused frequent side effects and cured only half of patients. The arrival in 2013 of sofosbuvir revolutionized the field: oral treatment of 12 to 24 weeks with a success rate of over 90%. Sofosbuvir stops the viral replication by inhibiting viral RNA polymerase. The demonstrated efficacy of this product has enabled the laboratory to obtain an extremely high sale price, which caused considerable controversy regarding treatment in low-income countries.

Keywords **Medicinal chemistry, organic synthesis, treatment of hepatitis C, sofosbuvir, mechanism of action.**

L'hépatite C

L'hépatite C est une maladie virale qui touche 170 millions de personnes dans le monde avec une prévalence forte en Afrique (72 millions) et en Asie du Sud-Est (80 millions). Elle est majoritairement transmise par voie sanguine (injection, blessure ou contact avec du sang contaminé), mais d'autres sources sont connues : rapport sexuel, transmission mère-enfant, manque d'hygiène lors d'actes pouvant blesser la peau (rasage, piercing...). Sa gravité est variable puisque 25 % des personnes infectées vont se débarrasser spontanément du virus en six mois, les autres vont développer une forme chronique qui peut ensuite évoluer vers une cirrhose, voire un cancer du foie. On estime qu'environ 500 000 personnes meurent chaque année de pathologies hépatiques liées à l'hépatite C.

Le virus de l'hépatite C (VHC) est un virus à ARN qui infecte les cellules hépatiques pour se multiplier et ensuite se disséminer. Sa structure ainsi que son cycle de réplication sont schématisés dans la *figure 1*.

L'ARN viral code une seule polyprotéine (fusion de plusieurs protéines) qui est synthétisée par les ribosomes des cellules puis scindée par une protéase (NS3) en dix protéines virales. L'une de ces dix protéines est une ARN polymérase (NS5B) qui est chargée de répliquer l'ARN viral qui sera inclus dans les nombreux virus émis par la cellule infectée. Ce processus de maturation est schématisé *figure 2*.

Jusqu'à la mise sur le marché récente de molécules agissant spécifiquement sur les protéines du VHC, le traitement de l'hépatite C était basé sur l'action de l'interféron (immunostimulant) associé à la ribavirine (molécule active sur les virus à ARN, *figure 7* p. 16), qui nécessitait des injections hebdomadaires pendant 48 semaines, guérissait 50 % des patients, mais provoquait des réactions indésirables fréquentes pouvant parfois engager le pronostic vital.

Le sofosbuvir

Cette molécule est un analogue de nucléotide naturel ; elle a été découverte par Pharmasset, une petite start-up américaine [1]. En 2011, la compagnie pharmaceutique Gilead, engagée depuis sa création dans la recherche de médicaments antiviraux, a acheté Pharmasset pour développer cette molécule. Le sofosbuvir (Sovaldi®) a obtenu son autorisation de mise sur le marché en décembre 2013 et son association avec le ledipasvir (Harvoni®, *figure 7* p. 16), inhibiteur de la protéine virale NS5A, en octobre 2014.

Structure

La molécule de sofosbuvir (*figure 3*) comporte deux parties : un analogue fluoré d'un nucléoside de l'ARN et une chaîne latérale permettant, par ses propriétés physicochimiques, à la molécule de passer à travers les membranes des cellules. Cette molécule a la particularité de posséder un atome de phosphore asymétrique dans sa chaîne latérale.

Synthèse

La séquence de synthèse du sofosbuvir est longue ; il est nécessaire de contrôler cinq centres asymétriques. Plusieurs synthèses ont été publiées ; nous présentons ci-après l'une des plus récentes [2].

Le premier centre asymétrique, introduit par le (R)-glycéraldéhyde, induit la configuration des deux centres asymétriques voisins lors de l'oxydation de la double liaison.

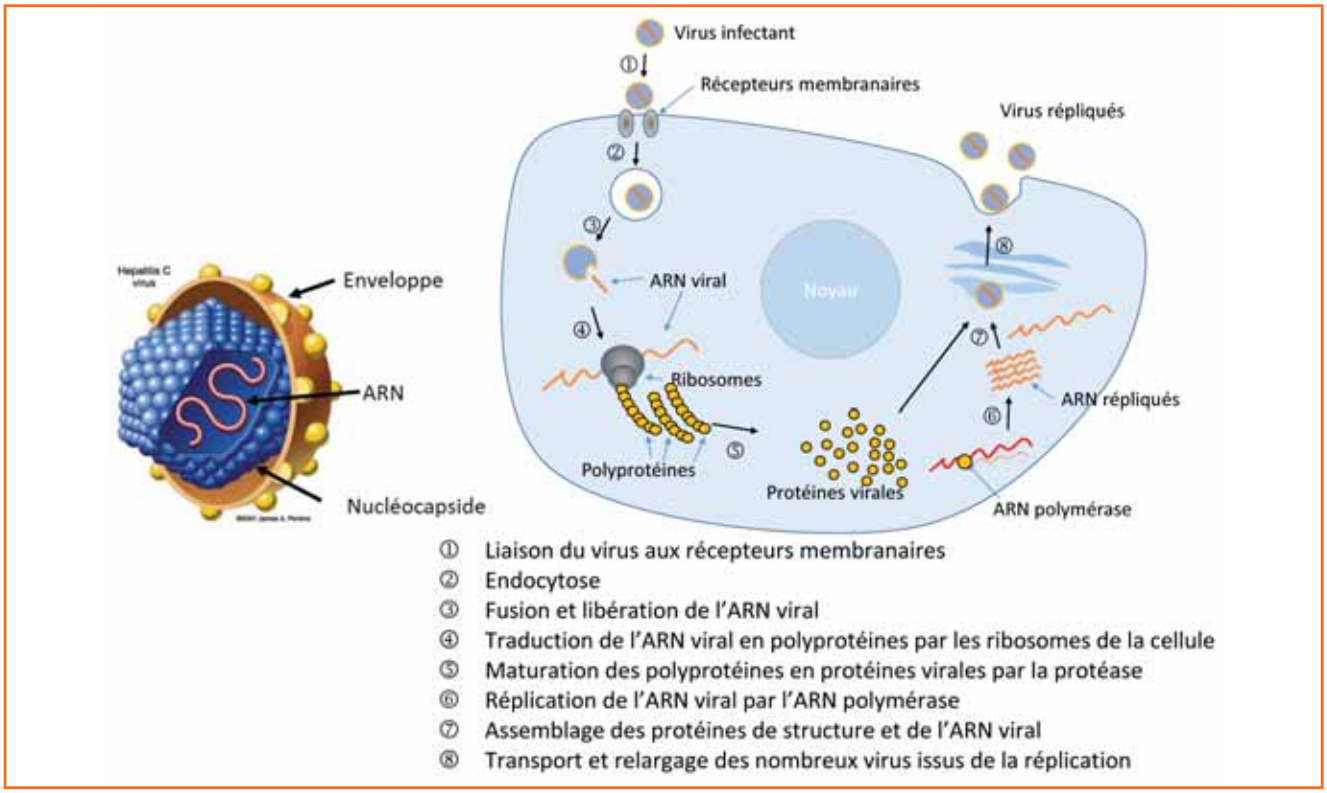


Figure 1 - **Structure du virus et son cycle de réplication**.

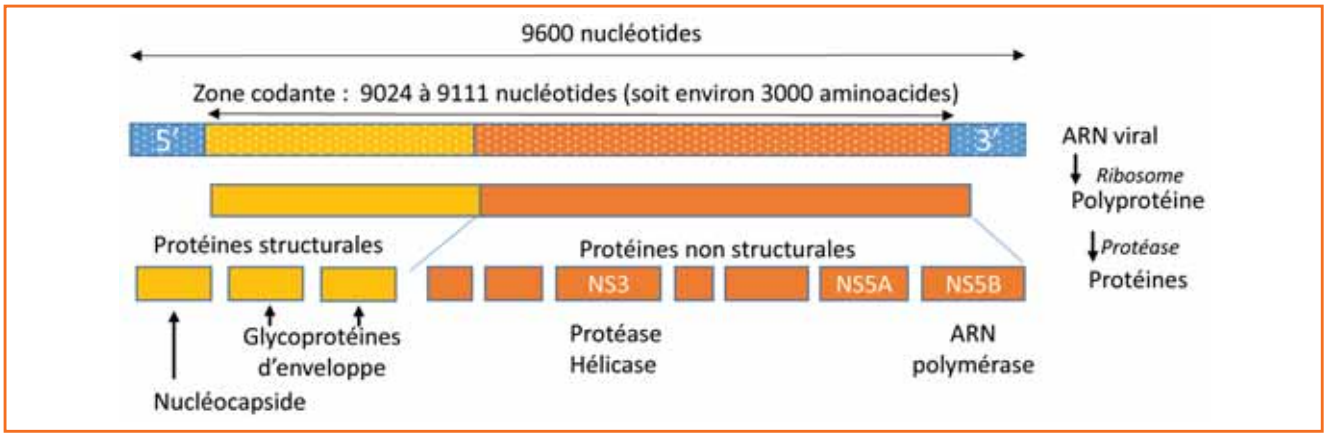


Figure 2 - **ARN viral et protéines codées**.

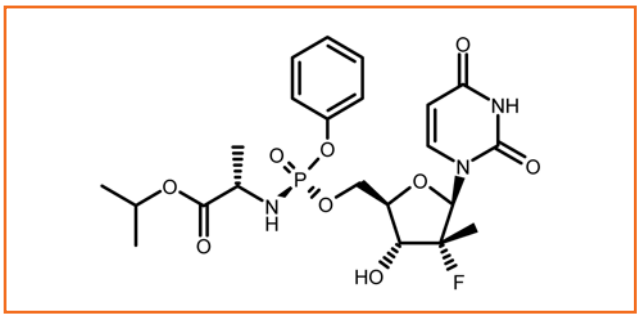


Figure 3 - **Le sofobuvir**.

L'atome de fluor est introduit par une SN2 d'un sulfate cyclique par un ion fluorure, le sulfate cyclique étant préparé par oxydation du sulfite cyclique, lui-même préparé à partir du diol issu de la dihydroxylation asymétrique d'une double liaison. La déprotection de l'acétonide en milieu acide conduit ensuite à un diol qui se cyclise spontanément en lactone. Les étapes suivantes utilisent des conditions classiques de la chimie des nucléotides (*figure 4*).

La synthèse de la chaîne latérale part du dichlorophosphate de phénol sur lequel sont condensés l'ester isopropylique de la (S)-alanine puis le pentafluorophénol. Le phosphoramidate obtenu est un mélange de diastéréoisomères ; l'isomère (S,S) est obtenu par recristallisation avec une pureté optique supérieure à 98 %. Le sofosbuvir est préparé par réaction du di-sel de magnésium du nucléotide fluoré sur le phosphoramidate (S,S) dans le THF (*figure 5*) [3].

Mécanisme d'action

Le sofosbuvir est un promédicament – le terme anglais « prodrug » est souvent employé – d'un analogue de l'uridine triphosphate (GS-461203), qui est un inhibiteur de l'ARN polymérase virale. Lorsque le sofosbuvir pénètre dans la cellule,

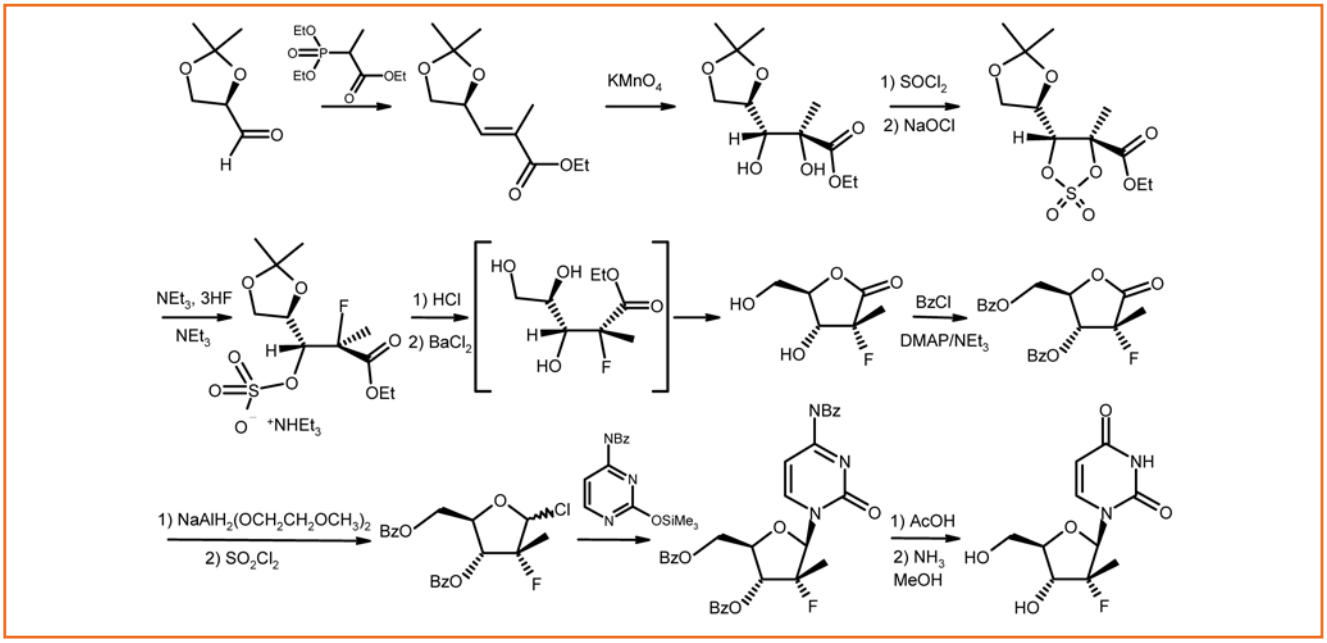


Figure 4 - Voie de synthèse du nucléotide fluoré.

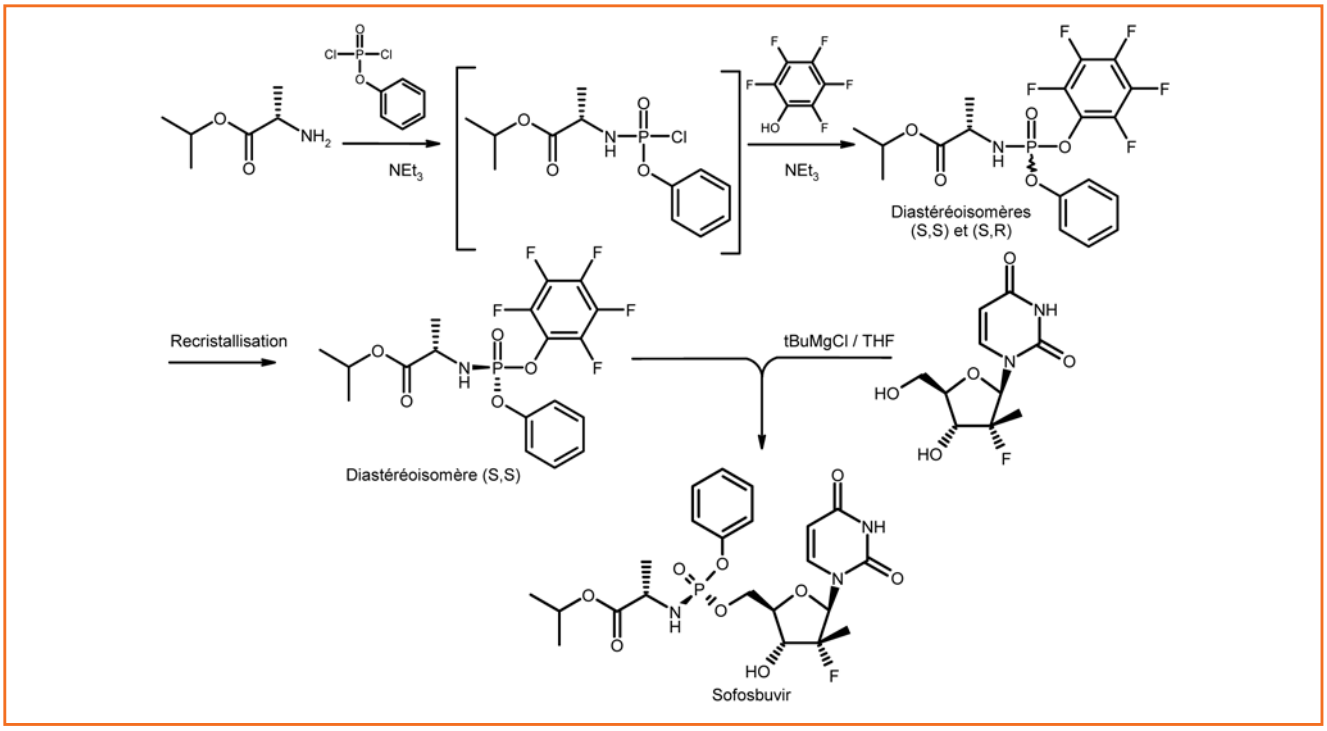


Figure 5 - Voie de synthèse de la chaîne latérale et couplage avec le nucléotide fluoré.

il est dégradé par des enzymes en un dérivé monophosphoré qui est ensuite transformé enzymatiquement en GS-461203 (*figure 6*) [4]. Cette molécule entre en compétition avec le nucléotide naturel lors de l'incorporation de ce dernier par l'ARN polymérase virale dans le brin d'ARN naissant lors de la réplication du génome viral. La structure du GS-461203 est différente de celle des nucléotides pyrimidiques endogènes par l'ajout d'un méthyle et le remplacement d'un groupe hydroxyle par un atome de fluor en position 2'. L'incorporation de cette molécule dans l'ARN naissant à la place de l'uridine bloque toute élongation et conduit à l'arrêt de la synthèse de l'ARN, inhibant ainsi la réplication virale.

Traitement de l'hépatite C par le sofosbuvir et ses associations

Le sofosbuvir est la première molécule mise sur le marché inhibant spécifiquement l'ARN polymérase du VHC. Dans le domaine des antiviraux, l'association de molécules agissant par des mécanismes différents est nécessaire pour éviter la sélection rapide de souches résistantes ; le sofosbuvir est donc administré soit simultanément avec la ribavirine (*figure 7*), soit sous forme de mélange avec le ledipasvir (inhibiteur de la protéine virale NS5A, *figure 7*). Selon la souche de virus et le profil du patient, le traitement s'effectue par voie

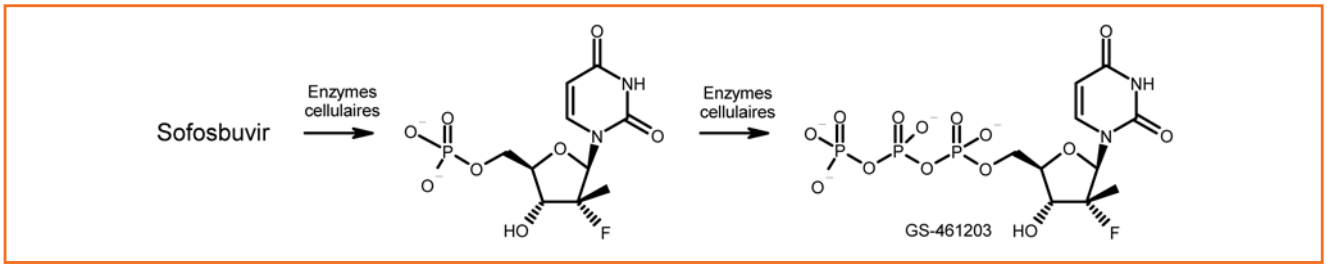


Figure 6 - Métabolisme du sofosbuvir en GS-461203.

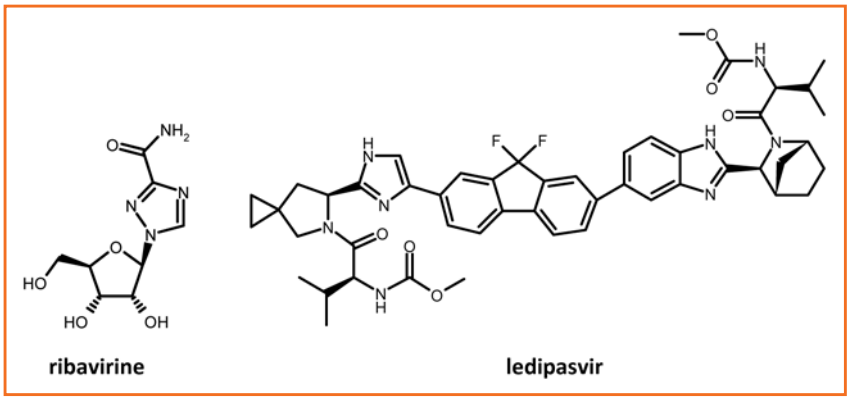


Figure 7 - Le sofosbuvir est associé à la ribavirine ou au ledipasvir pour le traitement de l'hépatite C.

orale et dure 12 ou 24 semaines avec une posologie journalière de sofosbuvir de 400 mg.

Cette nouvelle thérapie a nettement amélioré le traitement de l'hépatite C car le taux de guérison est supérieur à 90 %, avec des effets secondaires moins fréquents et surtout moins graves que ceux observés pour les traitements précédents.

Coût du traitement

Lors du lancement de la molécule, arguant un bénéfice-risque grandement amélioré, un taux de guérison élevé et un temps de traitement plus court que la thérapie précédente, Gilead a fixé le coût du traitement de douze semaines aux États-Unis à 74 000 €. En France, après négociation avec les autorités de santé, le coût actuel est de 41 000 €. Le sofosbuvir est le produit majeur de Gilead, avec un chiffre d'affaires en 2014 de 10,3 milliards de dollars pour Sovaldi® et de 2,1 milliards de dollars pour Harvoni® [5].

Ce prix extrêmement élevé a déclenché une vive polémique [6], notamment parce que la majorité des patients atteints par l'hépatite C ne se trouvent pas dans les pays riches, mais dans des pays à ressources limitées. Face à ces critiques, Gilead a conclu des accords avec des producteurs indiens de médicaments génériques qui permettront d'accroître l'accès au sofosbuvir pour un coût de traitement de l'ordre de 900 $ dans les pays à revenus faible et intermédiaire. Malheureusement, les accords ne couvrent pas de grands pays comme la Chine ou le Brésil, où la prévalence de la maladie est forte dans une population pauvre.

Le débat autour de ce problème n'est pas terminé, d'autant plus que l'ONG Médecins du Monde a intenté un procès pour tenter de faire invalider certains brevets de Gilead et Pharmasset pour manque d'inventivité. Dans le futur proche, le prix du traitement basé sur le sofosbuvir devrait baisser avec la mise sur le marché de molécules concurrentes inhibant spécifiquement certaines protéines virales (ARN polymérase NS5B, protéase NS3, NS5A).

Références

[1] Clark J.L. *et al.*, Design, synthesis, and antiviral activity of 2'-deoxy-2'-fluoro-2'-*C*-methylcytidine, a potent inhibitor of hepatitis C virus replication, *J. Med. Chem.*, **2005**, *48*, p. 5504.
[2] Brevet WO2008045419, Preparation of nucleosides ribofuranosyl pyrimidines, Pharmasset Inc./F. Hoffmann La Roche (priorité 5/10/**2007**).
[3] Ross B.S. *et al.*, Synthesis of diastereomerically pure nucleotide phosphoramidates, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, p. 8311.
[4] Sofia M.J. *et al.*, Discovery of a β-d-2'-deoxy-2'-α-fluoro-2'-β-C-methyluridine nucleotide prodrug (PSI-7977) for the treatment of hepatitis C virus, *J. Med. Chem.*, **2010**, *53*, p. 7202.
[5] American Pharmacists Association, https://www.pharmacist.com/sales-sofosbuvir-new-gilead-hepatitis-c-drug-soar-103-billion.
[6] Benkimoun P., Conflit autour d'un traitement contre l'hépatite C, *Le Monde Économie*, 10/02/**2015**.

Jean-Marc Paris
est consultant auprès de sociétés chimiques et pharmaceutiques et professeur en chimie médicinale et biotechnologies appliquées à la chimie*.

* Courriel : jeanmarc.paris@free.fr

Biopiles enzymatiques H_2/O_2

Nanostructuration de l'interface électrochimique pour l'immobilisation des enzymes redox

Anne de Poulpiquet

Résumé Dans un contexte d'utilisation du dihydrogène H_2 comme vecteur d'énergie, le début du XXIe siècle a vu l'émergence du concept de « biopile enzymatique H_2/O_2 », où des enzymes remplacent le platine, le catalyseur plus conventionnel des piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Dans le travail présenté ici, l'hydrogénase hyperthermophile extraite du microorganisme *Aquifex aeolicus*, qui a la propriété exceptionnelle de résister aux gaz CO et O_2, a été utilisée comme catalyseur anodique pour l'oxydation de H_2, tandis que la bilirubine oxydase thermostable de la bactérie *Bacillus pumilus* sert de 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. Ces travaux ont conduit au développement d'une biopile fonctionnant entre 30 et 80 °C et délivrant une densité de puissance maximale de 1,6 mW cm^{-2} à 60 °C, ce qui représente une étape importante dans les progrès des biopiles H_2/O_2.

Mots-clés **Enzymes, hydrogène, biopile à combustible, électrochimie, nanomatériaux.**

Abstract **Enzymatic H_2/O_2 biofuel cell: nanostructuration of the electrochemical interface for the immobilization of the redox enzymes**
The concept of "enzymatic H_2/O_2 biofuel cell", where enzymes replace platinum as catalysts, has recently emerged in the context of conversion of hydrogen H_2 energy in devices like proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). In the work described here, the hyperthermophilic, remarkably O_2 and CO-tolerant hydrogenase from *Aquifex aeolicus* has been used as the anodic catalyst for H_2 oxidation, while the thermostable bilirubin oxidase from *Bacillus pumilus* has been used as the cathodic catalyst for O_2 reduction. Various carbon nanomaterials have been used for the nanostructuration of the electrode interface, first to improve the electrical contact between enzyme and electrode, then also to increase the enzyme load on a given geometrical surface. This has led to the development of a biofuel cell working over a wide range of temperatures (between 30 and 80 °C) and delivering a maximal power density of 1.6 mW cm^{-2} at 60 °C. This is a significant step toward the improvement of H_2/O_2 biofuel cells.

Keywords **Enzymes, hydrogen, biofuel cell, electrochemistry, nanomaterials.**

Dans une perspective de développement d'énergies alternatives, le dihydrogène H_2 est un vecteur énergétique riche de multiples atouts : son abondance potentielle grâce à l'abondance atomique de l'élément H, son caractère non polluant car sa combustion ne produit que de l'eau..., mais surtout son pouvoir énergétique exceptionnel – sa combustion libère 120 MJ kg^{-1} contre 45 MJ kg^{-1} pour l'essence – qui le désigne comme carburant privilégié pour les piles à combustible (PAC).

Une PAC utilisant H_2 comme carburant et O_2 comme comburant est décrite dès 1843 par Sir W. Groove. Mais à l'époque déjà, la concurrence est rude : le premier puits de pétrole est creusé en 1859 en Pennsylvanie, et en 1897, R. Diesel invente le moteur à combustion interne, si bien que la PAC est oubliée… jusqu'en 1953, lorsque F.T. Bacon réalise le premier prototype de puissance notable.

Depuis, différents types de PAC (alcalines, à acide phosphorique, à oxyde solide…) ont été développés. En particulier, le domaine des transports utilise la PAC à membrane échangeuse de protons, qui fonctionne à des températures modérées (60-120 °C) et délivre des puissances de l'ordre de 10-100 MW. Ce dispositif couple l'oxydation de H_2 à l'anode à la réduction de O_2 à la cathode. Les électrons circulent dans un circuit extérieur, générant un courant électrique, et les protons sont échangés à travers une membrane polymère de Nafion®. Les réactions aux deux électrodes nécessitent néanmoins l'emploi d'un catalyseur, généralement le platine, un métal excessivement cher dont les réserves tendent à s'épuiser. L'essor de la technologie des PAC exige donc le développement de nouveaux catalyseurs.

Or la nature offre une alternative séduisante : les enzymes, catalyseurs du métabolisme, dont l'utilisation définit le concept de bio-PAC enzymatique (pour approfondir cette notion ainsi que celle de biopiles microbiennes, le lecteur pourra se référer à un récent numéro de *L'Actualité Chimique* [1]). Les enzymes notamment présentent de multiples avantages, dont la biodisponibilité, la biodégradabilité, les grandes fréquences de conversion (« turnover frequency », TOF), et la capacité à travailler comme électrocatalyseurs avec de faibles surtensions. Enfin, leur grande spécificité vis-à-vis de

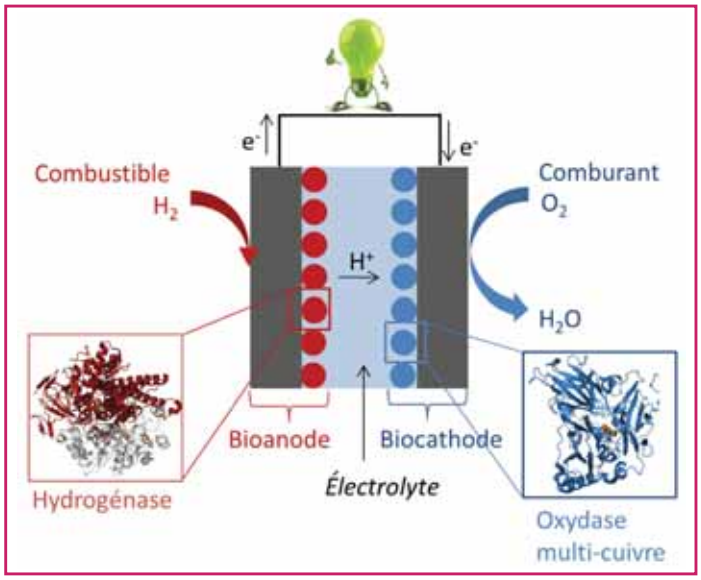


Figure 1 - Schéma de principe d'une biopile à combustible (bio-PAC) enzymatique H_2/O_2 : l'enzyme anodique est une hydrogénase et l'enzyme cathodique peut être une bilirubine oxydase ou une laccase.

leur substrat permettrait de supprimer la coûteuse membrane de Nafion®, contrairement aux PAC où elle est indispensable pour éviter les réactions croisées aux électrodes. L'existence d'enzymes spécifiques de nombreux substrats laisse par ailleurs envisager la conception de bio-PAC utilisant des carburants variés (alcools, sucres…). La plus ancienne et la plus répandue a vu le jour en 1964. Elle couple l'oxydation du glucose à l'anode par une glucose oxydase à la réduction du dioxygène à la cathode par une oxydase multi-cuivre (MCO). Dans le cas d'une bio-PAC à H_2/O_2, la cathode est similaire, et l'oxydation de H_2 à l'anode est catalysée par une hydrogénase (*figure 1*).

De l'immobilisation orientée à la nanostructuration de l'interface : l'anode de la biopile

Les hydrogénases à [NiFe], dont le site actif est composé d'un atome de Ni et d'un atome de Fe, sont des catalyseurs efficaces de l'oxydation de H_2 : leurs fréquences de catalyse TOF peuvent atteindre plusieurs milliers de s^{-1}. Cependant, la grande sensibilité de la majorité d'entre elles à O_2 et CO a jusqu'à présent terriblement limité leurs applications dans des dispositifs biotechnologiques. Les solutions envisagées pour surmonter ces limitations sont d'améliorer la tolérance des hydrogénases sensibles, notamment par ingénierie génétique, ou de rechercher dans la biodiversité des hydrogénases naturellement tolérantes. Ces dernières restent rares, mais elles existent ! L'hydrogénase membranaire extraite de la bactérie hyperthermophile *Aquifex aeolicus* (*Aa* Hase), identifiée et purifiée au Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines (BIP), est ainsi résistante à CO et tolérante à O_2. En raison de son origine, elle est également hyperthermophile : elle réalise la catalyse entre 20 et 85 °C, alors que la majorité des enzymes sont dénaturées au-delà de 37 °C.

Malgré tous les avantages des enzymes, leur utilisation comme électrocatalyseurs demeure un défi. En effet, les difficultés proviennent de leur taille importante, les hydrogénases pesant par exemple environ 100 kDa, mais surtout de l'anisotropie de leurs propriétés électroniques. Les hydrogénases à [NiFe] sont ainsi constituées de deux sous-unités : le site actif où a lieu la rupture hétérolytique de H_2 est enfoui dans la plus grande, et la plus petite contient trois relais électroniques FeS pour conduire les électrons du site actif à la surface de la protéine, où ils sont cédés au partenaire physiologique et donc, dans notre cas, à l'électrode. Il faut aussi prendre en compte pour l'*Aa* Hase une hélice transmembranaire qui, *in vivo*, permet l'ancrage de l'enzyme à la membrane périplasmique (*figure 2*). Lorsque l'enzyme est

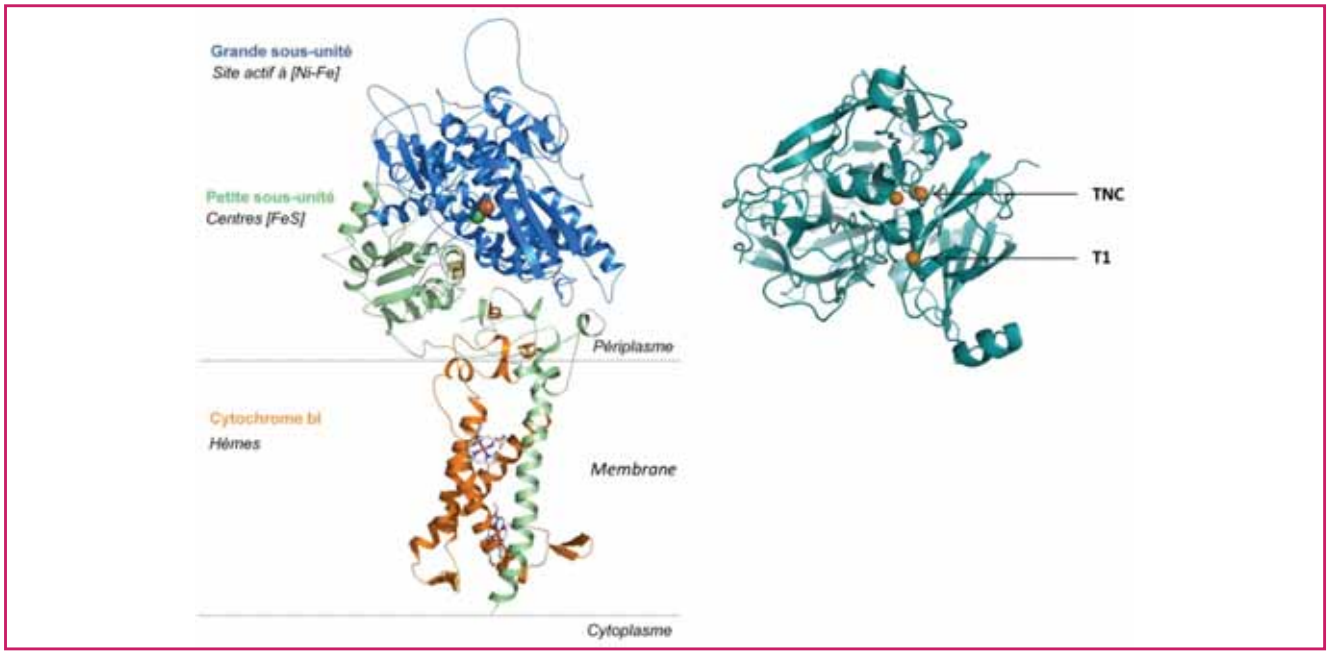


Figure 2 - **Modèle des enzymes de la biopile thermostable**. Hydrogénase d'*Aquifex aeolicus*, *Aa* Hase (à gauche) : la grande sous-unité est représentée en bleu et la petite, qui comporte l'hélice transmembranaire, en vert. Le cytochrome b1, partenaire physiologique de l'*Aa* Hase, est représenté en jaune. Les centres [FeS] sont représentés par des bâtonnets jaunes (soufre) et marron (fer), le site actif [NiFe] par des sphères verte (nickel) et marron (fer), et les hèmes (sites redox du cytochrome b1) par des bâtonnets blancs (atomes de carbone), bleus (atomes d'azote), rouges (atomes d'oxygène) et marrons (atomes de fer). Bilirubine oxydase de *Bacillus pumilus*, *Bp* BOD (à droite) : le site actif est composé de quatre atomes de cuivre répartis en deux sites, un site trinucléaire (TNC) où a lieu la réduction du dioxygène, et un site mononucléaire (T1) où a lieu l'oxydation de la bilirubine (*in vivo*) et où est réalisé le contact avec l'électrode.

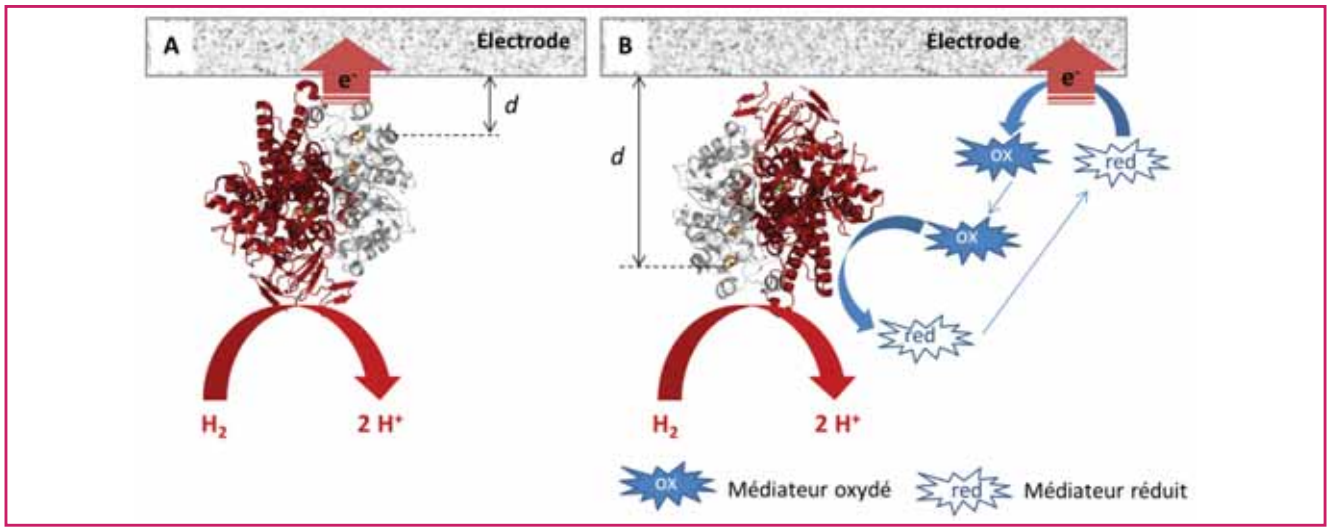


Figure 3 - Mécanismes d'échange d'électrons entre l'enzyme et l'électrode : A) transfert électronique direct (TED) et B) transfert électronique médié (TEM). Dans l'exemple, l'enzyme est une hydrogénase, qui réalise l'oxydation du dihydrogène, et le médiateur peut être le bleu de méthylène.

immobilisée à l'électrode, le transfert électronique entre les deux protagonistes peut se faire selon deux mécanismes : l'un est appelé direct (TED), puisque les électrons sont cédés directement par effet tunnel entre l'enzyme et l'électrode, et l'autre est appelé médié (TEM), puisque la connexion se fait *via* une molécule redox, le médiateur, qui joue le rôle de navette électronique entre l'enzyme et l'électrode (*figure 3*). Le transfert TED est préféré dans notre étude pour sa simplicité et pour éviter la diminution de tension de pile due à l'introduction du médiateur. Néanmoins, ce mécanisme TED ne peut avoir lieu que si le centre électronique le plus proche de la surface de l'enzyme est également suffisamment proche de la surface de l'électrode.

Pour forcer l'enzyme à s'orienter correctement, on peut chercher à reproduire à l'électrode les affinités existant *in vivo* entre l'enzyme et son partenaire. L'hydrophobicité de la surface étant particulièrement importante pour une enzyme membranaire, une première étape a consisté à travailler avec des électrodes d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) ayant subi différents traitements visant à leur conférer différents degrés d'hydrophobicité. Les résultats obtenus ont confirmé une étude antérieure, dans laquelle l'enzyme était immobilisée sur une électrode modifiée avec des monocouches auto-assemblées de thiols (SAM) [2], cette approche étant connue pour permettre l'obtention d'une surface organisée et la maîtrise de la chimie de surface grâce au choix de la fonction terminale appropriée. Une orientation préférentielle de l'*Aa* Hase défavorable au TED a été constatée sur les surfaces hydrophobes, et l'absence d'orientation préférentielle sur les surfaces hydrophiles. Le modèle proposé pour expliquer le premier cas considère que l'hélice transmembranaire hydrophobe est entourée du détergent utilisé lors de la purification de l'enzyme, ce qui crée une zone hydrophile à proximité du centre FeS de surface, repoussant ce dernier loin des surfaces hydrophobes. Pour expliquer le second cas, une modélisation par dynamique moléculaire a été réalisée à l'Institut de Biologie Physico-Chimique. Le calcul de l'évolution du potentiel électrostatique de l'enzyme au cours de « longues » simulations (≈ 2 µs) montre que l'intensité de son moment dipolaire est quasi constante mais relativement faible (≈ 200 Debyes), tandis que sa direction fluctue considérablement. Ceci permet à l'enzyme d'adopter une grande multiplicité d'orientations sur les surfaces hydrophiles [3].

Afin d'obtenir une anode efficace pour l'oxydation électro-enzymatique de H_2 pour la biopile, une stratégie différente a donc été adoptée : la nanostructuration de l'électrode [4]. Cette technique doit permettre non seulement d'augmenter le nombre d'enzymes connectées sur une surface géométrique donnée, en augmentant la surface développée, mais aussi d'assurer une meilleure connexion du catalyseur grâce au choix d'une porosité adaptée. En entourant l'enzyme par un matériau conducteur, on doit en effet augmenter la probabilité d'obtenir un transfert électronique efficace. Le matériau choisi doit bien entendu être biocompatible, conducteur et de grand rapport surface/volume : tout ceci fait des nanomatériaux carbonés des candidats privilégiés. Différents nanomatériaux ont été successivement employés au cours de cette thèse : les nanoparticules [5], les nanotubes [6] et les nanofibres de carbone [7].

En particulier, les nanofibres de carbone en chevrons (CNF), un matériau novateur, ont donné accès à des performances intéressantes [7]. Synthétisées à l'Institut des Sciences des Matériaux de Mulhouse par déposition chimique en phase vapeur d'acétylène sur un support de graphite avec le nickel comme catalyseur, elles sont constituées de cônes de graphène empilés les uns sur les autres (*figure 4*). Cette structure graphitique particulière leur confère de nombreuses arêtes réactives, une grande surface développée et une excellente conductivité électrique. Afin de rationaliser les interactions entre l'enzyme et le matériau, leurs propriétés physico-chimiques ont tout d'abord été caractérisées. Les isothermes d'adsorption de l'azote révèlent un faible volume de micropores (ø < 2 nm), mais un volume important de mésopores (2 nm < ø < 50 nm). La porosité est donc adaptée à l'immobilisation de l'enzyme, dont la dimension caractéristique est d'environ 10 nm. Par ailleurs, l'analyse de la surface des nanofibres CNF par désorption programmée en température, couplée à la spectrométrie de masse, montre une faible densité de fonctions de surface : c'est donc essentiellement la texture du matériau qui va gouverner ses interactions avec l'enzyme.

Un film de nanofibres CNF a alors été formé sur une électrode de graphite, et l'étude par microscopie à balayage de la structure 3D ainsi construite a montré la formation de pores de 100-200 nm favorables à la circulation de l'enzyme dans le réseau (*figure 4*). Après adsorption de l'enzyme sur les CNF,

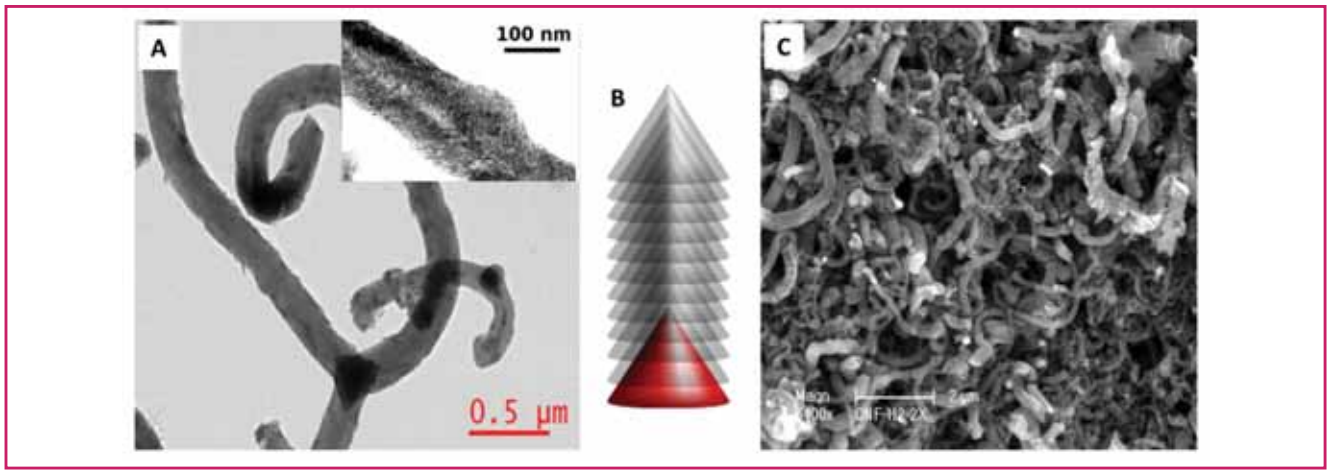


Figure 4 - Structure des nanofibres de carbone CNF (A et B) et du réseau de CNF formé à l'électrode (C). A) Observations au microscope électronique à transmission d'un échantillon de CNF montrant le catalyseur de nickel sous forme de tricône d'où partent trois fibres. L'encart montre un plus fort grossissement sur lequel on distingue la structure en chevrons schématisée en B. C) Observation au microscope électronique à balayage d'un film de CNF formé à la surface d'une électrode de graphite pyrolytique.

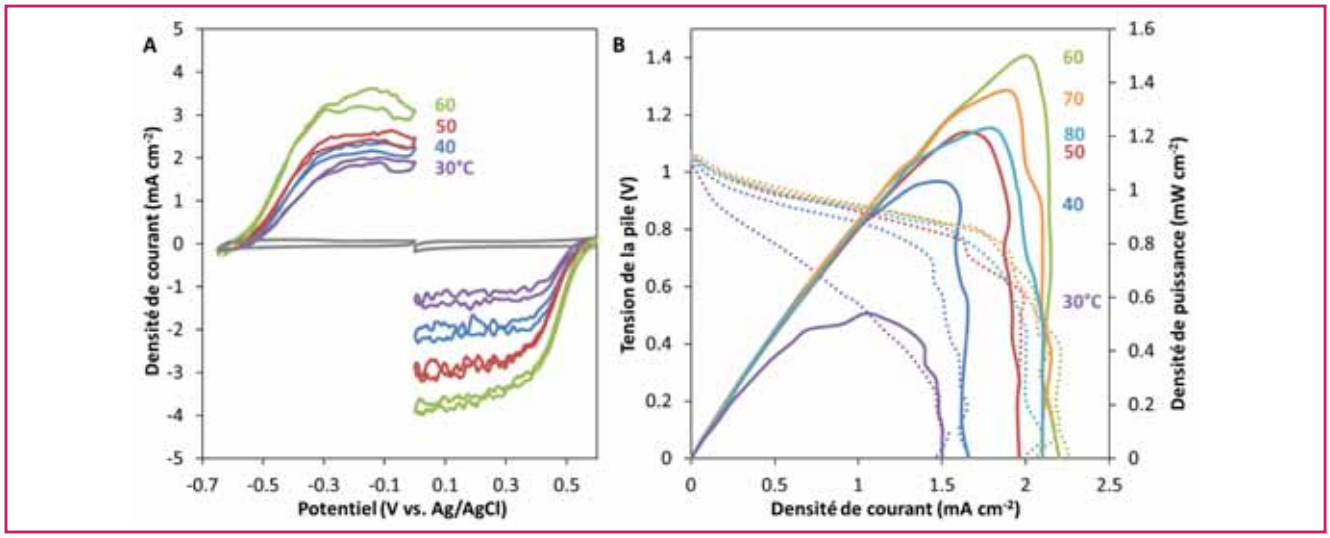


Figure 5 - **Évolution des performances de la biopile avec la température**. A) Voltammogrammes montrant l'évolution des performances de l'anode (à droite) et de la cathode (à gauche). B) Courbes de puissance (traits pleins) et courbes de polarisation (traits pointillés) montrant l'évolution des performances de la biopile, qui sont optimales pour la température de 60 °C. Tampon phosphate 100 mM ; pH 6 ; v = 3 mV s^{-1}.

les courants d'oxydation de H_2 ont été étudiés en fonction des quantités d'enzymes et de CNF utilisés pour modifier l'électrode, montrant que cette nanostructuration permettait une multiplication importante des courants par rapport au cas où l'hydrogénase était adsorbée sur une électrode plane (*figure 5*). La mise en évidence et la caractérisation de la limitation du procédé par le transport de masse de H_2 vers l'enzyme a permis d'accroître encore les performances de l'électrode. Finalement, une anode a pu être obtenue, délivrant des densités de courant allant jusqu'à 4,5 mA cm^{-2} – une valeur jamais atteinte pour l'oxydation électroenzymatique de H_2 par une hydrogénase tolérante à O_2.

Repousser les frontières des biopiles H_2/O_2 grâce à des enzymes thermostables

Une première biopile H_2/O_2 alliant l'*Aa* Hase à l'anode à la bilirubine oxydase (BOD) de *Myrothecium verrucaria* pour la réduction de O_2 à la cathode avait été développée au BIP en 2012 [8]. Ce dispositif délivrait une puissance de 300 µW cm^{-2}, ce qui en faisait le dispositif le plus puissant à l'époque. Néanmoins, la BOD n'étant pas stable aux températures élevées, contrairement à l'*Aa* Hase ; il fallait chauffer le compartiment anodique et refroidir le compartiment cathodique… Ce n'était donc pas tout à fait optimal en termes de rendements énergétiques ! Il était ainsi nécessaire de trouver également une enzyme thermostable pour la cathode. Le choix s'est porté sur la BOD de *Bacillus pumilus* (*Bp* BOD) (*figure 2*), identifiée et produite au Centre de Recherche Paul Pascal, qui avait déjà prouvé son efficacité pour réduire O_2 à haute température lorsqu'elle était immobilisée à l'électrode dans un hydrogel redox. Adsorbée dans un réseau de CNF, la *Bp* BOD a également démontré son efficacité et sa thermostabilité en TED (*figure 5*).

Les deux bioélectrodes thermostables ont alors pu être connectées en pile. La tension de circuit ouvert (E_{OCP} = 1,06 V) est proche de la limite thermodynamique en milieu aqueux ($E_{OCP,lim}$ = 1,23 V), et la biopile optimale a délivré une densité de puissance de 1,6 mW cm^{-2}. Après un fonctionnement continu de 24 h à la tension E_{cell} = 0,5 V, ce qui

représente les conditions les plus exigeantes pour le dispositif, 40 % des performances initiales étaient encore conservées. Par ailleurs, le fonctionnement de la biopile a été testé pour des températures allant de 30 à 80 °C, et les densités de puissance se sont montrées supérieures à 1 mW cm^{-2} sur tout l'intervalle 40-80 °C [9] (*figure 5*).

Conclusion

Depuis la preuve du concept en 2005, et particulièrement ces dernières années, les bio-PAC H_2/O_2 ont connu un essor rapide auquel a participé le travail décrit ci-dessus. On peut citer différents progrès marquants, comme la multiplication des densités de puissance avec la nanostructuration des électrodes [8-10], la réalisation d'une pile sans membrane grâce à une cathode respirante [11], ou récemment l'utilisation d'une hydrogénase sensible protégée par un hydrogel redox [12]… Si les densités de puissance de ce type de dispositif ne sont pas encore comparables avec celles des piles à combustible à membrane d'échange de protons (PEFMC), certaines applications sont néanmoins déjà envisageables. L'alimentation par une unique bio-PAC H_2/O_2 d'un circuit complet permettant l'envoi par radio de cinq mesures différentes toutes les 20 secondes a ainsi été démontrée dernièrement au BIP [13]. Et le champ exploratoire reste encore large pour les améliorations possibles, notamment en matière d'approvisionnement du dispositif en carburant et de stabilité des enzymes.

Références

[1] Holade Y., Oliot M., Bergel A., Servat K., Biopiles enzymatiques et microbiennes, *L'Act. Chim.*, **2015**, *400-401*, p. 81.

[2] Ciaccafava A., Infossi P., Ilbert M., Guiral M., Lecomte S., Giudici-Orticoni M.T., Lojou E., Electrochemistry, AFM, and PM-IRRA spectroscopy of immobilized hydrogenase: role of a hydrophobic helix in enzyme orientation for efficient H_2 oxidation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 953.

[3] Oteri F., Ciaccafava A., de Poulpiquet A., Baaden M., Lojou E., Sacquin-Mora S., The weak, fluctuating, dipole moment of membrane-bound hydrogenase from *Aquifex aeolicus* accounts for its adaptability to charged electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, p. 11318.

[4] de Poulpiquet A., Ciaccafava A., Lojou E., New trends in enzyme immobilization at nanostructured interfaces for efficient electrocatalysis in biofuel cells, *Electrochim. Acta*, **2014**, *126*, p. 104.

[5] Szot K., de Poulpiquet A., Ciaccafava A., Marques H., Joensson-Niedziolka M., Niedziolka-Joensson J., Marken F., Lojou E., Opallo M., Carbon nanoparticulate films as effective scaffolds for mediatorless bioelectrocatalytic hydrogen oxidation, *Electrochim. Acta*, **2013**, *111*, p. 434.

[6] de Poulpiquet A., Ciaccafava A., Szot K., Pillain B., Infossi P., Guiral M., Opallo M., Giudici-Orticoni M.-T., Lojou E., Exploring properties of a hyperthermophilic membrane-bound hydrogenase at carbon nanotube modified electrodes for a powerful H_2/O_2 biofuel cell, *Electroanal.*, **2013**, *25(3)*, p. 685.

[7] de Poulpiquet A., Marques-Knopf H., Wernert V., Giudici-Orticoni M.T., Gadiou R., Lojou E., Carbon nanofiber mesoporous films: efficient platforms for bio-hydrogen oxidation in biofuel cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16(4)*, p. 1366.

[8] Ciaccafava A., de Poulpiquet A., Techer V., Giudici-Orticoni M.T., Tingry S., Innocent C., Lojou E., An innovative powerful and mediatorless H_2/O_2 biofuel cell based on an outstanding bioanode, *Electrochem. Comm.*, **2012**, *23*, p. 25.

[9] de Poulpiquet A., Ciaccafava A., Gadiou R., Gounel S., Giudici-Orticoni M.T., Mano N., Lojou E., Design of a H_2/O_2 biofuel cell based on thermostable enzymes, *Electrochem. Comm.*, **2014**, *42*, p. 72.

[10] Xu L., Armstrong F.A., Optimizing the power of enzyme-based membrane-less hydrogen fuel cells for hydrogen-rich H_2-air mixtures, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6(7)*, p. 2166 ; Krishnan S., Armstrong F.A., Order-of-magnitude enhancement of an enzymatic hydrogen-air fuel cell based on pyrenyl carbon nanostructures, *Chem. Sci.*, **2012**, *3(4)*, p. 1015.

[11] Lalaoui N., de Poulpiquet A., Haddad R., Le Goff A., Holzinger M., Gounel S., Mermoux M., Infossi P., Mano N., Lojou E., Cosnier S., A membraneless air-breathing hydrogen biofuel cell based on direct wiring of thermostable enzymes on carbon nanotube electrodes, *Chem. Comm.*, **2015**, *51(35)*, p. 7447.

[12] Plumere N., Ruediger O., Oughli A.A., Williams R., Vivekananthan J., Poeller S., Schuhmann W., Lubitz W., A redox hydrogel protects hydrogenase from high-potential deactivation and oxygen damage, *Nat. Chem.*, **2014**, *6(9)*, p. 822.

[13] Monsalve K., Mazurenko I., Lalaoui N., Le Goff A., Holzinger M., Infossi P., Nitsche S., Lojou J.Y., Giudici-Orticoni M. T., Cosnier S., Lojou E., A H_2/O_2 enzymatic fuel cell as a sustainable power for a wireless device, *Electrochem. Comm.*, **2015**, *60*, p. 216.

Anne de Poulpiquet a reçu le ***Prix de thèse de la division de Chimie physique de la SCF en 2015***. Elle a préparé sa thèse sous la direction d'Elisabeth Lojou, au Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines, Institut de Microbiologie de la Méditerranée*.

* Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines, Institut de Microbiologie de la Méditerranée, 31 Chemin Joseph Aiguier, F-13009 Marseille.
Courriel : anne.depoulpiquet@enscbp.fr

Le prix Pierre Potier a fêté ses dix ans

Roselyne Messal

Un prix pour l'innovation en chimie en faveur du développement durable

C'est au début des années 2000 que les concepts de chimie verte et de développement durable se sont peu à peu imposés. En France en 2004, Patrick Devedjian, ministre de l'Industrie, appelait à une réflexion sur l'avenir de l'industrie en 2015. L'année suivante, vingt-neuf propositions pour la recherche et l'innovation étaient énoncées, avec le souhait de créer un prix récompensant l'innovation dans l'industrie chimique. En partenariat avec l'Union des Industries Chimiques (UIC), la Fédération Française des sciences de la Chimie (FFC) et le ministre de l'Industrie François Loos, le prix « pour l'innovation en chimie en faveur du développement durable » est lancé en 2006. En hommage à Pierre Potier, décédé la même année, le prix prend alors le nom de ce célèbre chimiste à qui nous devons deux découvertes majeures dans le traitement des cancers : le Taxotère® et la Navelbine®, deux médicaments anticancéreux issus de végétaux utilisés dans le monde entier. Le prix, toujours soutenu par le ministère, est porté aujourd'hui par l'UIC et la Fondation de la Maison de la Chimie.

Ainsi depuis dix ans, le prix Pierre Potier, dont le succès ne cesse de grandir, met en lumière les initiatives des chercheurs, ingénieurs et industriels de la chimie qui répondent aux défis énergétiques, environnementaux et sociétaux : matières premières et énergies renouvelables, procédés plus propres et moins coûteux, matériaux innovants que l'on retrouvera au cœur de notre vie quotidienne.

Trophées et Médailles 2016

Parmi les 32 dossiers déposés pour cette 10e édition, le jury a récompensé par trois Trophées et trois Médailles des procédés innovants pour le traitement de l'eau, la production d'acétate d'isopropyle, le recyclage des plastiques, la désalcoolisation des vins, mais aussi une peinture écologique et un actif cosmétique d'origine renouvelable.

Trophées

• **ALGOPaint® Felor, pour sa peinture écologique ALGO® à base d'algues.**

Spin-off de la société FELOR, implantée en Ille-et-Vilaine et fabricant de peintures depuis 1970 pour professionnels (secteurs de l'industrie et du bâtiment), la société ALGOPaint® est une jeune start-up créée en juin 2015 qui développe et fabrique des peintures pour la décoration intérieure.

ALGO®, une nouvelle gamme de peinture à base d'algues. © ALGOPaint® Felor.

Grâce à une solide équipe de R & D et à des partenariats forts avec des laboratoires de recherche – Centre d'étude et de valorisation des algues (CEVA), École de chimie de Rennes –, cette jeune entreprise innovante a mis au point la première peinture fabriquée avec des algues, ALGO®, qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2012.

La gamme de peinture ALGO® se distingue des peintures classiques en apportant une alternative à la chimie classique du pétrole par la valorisation des matières premières locales renouvelables : les algues. Si les algues sont déjà exploitées dans la cosmétique et l'agroalimentaire, l'originalité du projet consiste ici à valoriser un déchet ultime qui permet l'incorporation de la partie déshydratée de l'algue dans la peinture.

Deux types d'algues sont utilisés : une première variété agit en tant qu'épaississant et une autre apporte de l'opacité au produit en sa qualité de charges lamellaires. Grâce aux propriétés exceptionnelles de l'algue, ALGO® offre un exceptionnel rendement de 12 m^2 au litre, et le produit est

deux fois plus couvrant qu'une peinture classique. La résistance au vieillissement et la durée de vie du revêtement sont par ailleurs améliorées (test d'abrasion).

Alors que les peintures traditionnelles en phase aqueuse contiennent jusqu'à 65 % de substances d'origine pétrolière, la gamme ALGO® est fabriquée jusqu'à 98 % à partir de substances biosourcées. Sans odeur, elle émet moins d'un gramme par litre de composés organiques volatils (COV) et répond aux normes environnementales les plus sévères – pour mémoire, l'écolabel européen (qu'elle a obtenu) impose un maximum de 30 g/L de COV. Après analyse de son cycle de vie (fiche de données environnementales et sanitaires, FDES), le produit a obtenu le pictogramme A+ concernant les émissions de COV, démontrant clairement sa contribution à la qualité de l'air intérieur des logements.

À noter que la société avait déjà reçu pour cette nouvelle gamme de peinture décorative biosourcée le Grand Prix Entreprises et Environnement 2014 (catégorie « Écoproduit pour le développement durable ») et le Grand Prix de l'Innovation du Salon des Maires et des Collectivités locales 2015/2016 (catégorie « Environnement »).

La gamme ALGO® commence à être diffusée dans deux secteurs : ALGO® DECO auprès du grand public – *via* les enseignes Mr Bricolage, Bricomarché et depuis peu Leroy Merlin – et ALGO® PRO destinée au marché des peintres professionnels (industrie et bâtiments).

Avec ses pigments naturels privilégiés (toutes les teintes sont possibles), sa facilité de mise en œuvre, son temps de séchage et de recouvrement plus rapide, sa haute tenue, sans odeur… voilà une peinture saine pour un habitat sain, tout à fait dans l'air du temps !

• **Arkema**, **pour son nouveau polymère fluoré Kynar®** durablement hydrophile pour des membranes de filtration d'eau moins énergivores et plus performantes.

L'accès à l'eau potable étant un enjeu mondial majeur, le groupe Arkema a fait de la gestion de l'eau l'une de ses six plateformes de R & D dès sa création. La filtration membranaire est une technologie largement utilisée pour le traitement de l'eau et le recyclage des eaux usées : l'eau est envoyée sous pression à travers de longues fibres creuses pour retenir les matières en suspension, les impuretés et les bactéries. Mis au point en partenariat avec Polymem, fabricant français de systèmes complets de filtration de l'eau, ce nouveau matériau d'Arkema qui associe les propriétés du Kynar® PVDF à une hydrophilie durable apporte une réponse efficace et innovante aux besoins du marché en termes de performance des membranes et de consommation énergétique. Tout en maintenant la qualité de filtration des matières en suspension, des bactéries ou des virus, il permet d'augmenter de 20 % les volumes d'eau traitée, à consommation énergétique constante, et d'allonger fortement la durée de vie des systèmes de filtration qui passe ainsi de cinq à dix ans et résiste au nettoyage.

Cette nouvelle solution membranaire, déjà commercialisée et expérimentée dans une station d'épuration de Toulouse, répond aux besoins d'assainissement des eaux pour les collectivités, les industries et les particuliers (Arkema est partenaire de l'ONG « Sail for Water » qui utilise des petits systèmes pour traitement d'urgence).

Cette innovation bénéficie de la technologie de polymérisation radicalaire contrôlée, une technologie développée par Arkema qui permet une parfaite maîtrise de l'ordonnancement des différentes molécules du polymère à l'échelle nanométrique. C'est grâce à cette technologie, dite BlocBuilder®, que ce nouveau matériau, qui aura nécessité six années de recherche au centre de recherche de Lacq, combine des propriétés d'hydrophilie aux propriétés exceptionnelles de résistance mécanique et chimique du PVDF Kynar®.

• **Novapex**, **pour son nouveau procédé de production d'acétate d'isopropyle utilisant une distillation réactive**.

Novapex, filiale du groupe international Novacap (dont le siège social est basé à Lyon) au sein de la division Performance Chemicals, est un acteur européen de la chaîne des phénols et des solvants oxygénés. Cette société, qui poursuit sa stratégie de développement aval sur des produits de spécialités, a démarré une nouvelle unité d'acétate d'isopropyle (IPAC). Issu de la réaction d'estérification entre l'isopropanol et l'acide acétique, ce produit vient enrichir la gamme des solvants oxygénés de Novapex, notamment l'isopropanol et l'acétone.

De longues fibres creuses plus performantes pour filtrer l'eau grâce au polymère fluoré Kynar® d'Arkema. © Arkema.

Unité de production d'acétate d'isopropyle utilisant une distillation réactive. © Novapex.

En ligne avec la politique de développement durable du groupe, Novapex a développé un concept innovant, fruit d'un partenariat avec IFP Energies nouvelles (IFPEN), qui allie à la fois efficacité énergétique et environnementale, et intensification des procédés avec une distillation réactive. C'est en effet IFPEN qui a développé et breveté dans les années 1990 la technologie de distillation réactive pour les réactions d'éthérification, et c'est cette technologie française qui a servi de base au développement de ce nouveau procédé primé.

La distillation réactive n'avait jamais été utilisée industriellement pour cette réaction dans ces conditions (milieu corrosif, résine acide comme catalyseur solide), c'est donc une première mondiale. L'intensification des étapes de séparation et de réaction et l'utilisation de flux thermiques internes existants aboutit à une consommation énergétique très basse. Cette technologie *via* une catalyse hétérogène permet une chimie « propre » avec très peu d'impuretés formées et une quasi absence de rejets aqueux et gazeux associés.

De plus, l'utilisation de matières premières produites localement – l'isopropanol produit par Novapex à partir de l'acétone, et l'acide acétique, coproduit de la production d'aspirine par la division Pharmaceutical & Cosmetics de Novacap –, s'inscrit complètement dans une logique vertueuse d'économie circulaire.

Au final, l'utilisation d'isopropanol déjà très pur associé à ce nouveau procédé de production innovant et respectueux de l'environnement permet à Novapex d'offrir un acétate d'isopropyle d'une pureté exceptionnelle, et donc très attractif pour les applications les plus exigeantes (pharmacie, cosmétique et parfumerie).

Entrant dans le procédé de fabrication de nombreux types de résines synthétiques, l'acétate d'isopropyle est également très utilisé comme solvant d'extraction dans l'industrie pharmaceutique, la fabrication des encres pour les emballages alimentaires, ou dans l'industrie cosmétique et des parfums.

Opérationnelle dès fin 2015, la nouvelle unité construite sur la plateforme chimique de Roussillon a nécessité un investissement de 4 M€ pour une capacité de plus de 5 000 tonnes.

Médailles

• AB7 Industries, pour son procédé de désalcoolisation des vins par biotechnologie.

Depuis plus de vingt ans, les politiques de qualité au vignoble se sont traduites par l'élaboration de vins plus concentrés, aux arômes plus expressifs. Associés à une évolution du climat, elles ont aussi contribué à l'élaboration de vins beaucoup plus riches en alcool (souvent aux alentours de 12°), de moins en moins acceptés par le consommateur.

Pour abaisser le degré alcoolique d'un ou deux degrés, les technologies existantes consistent soit à éliminer une partie du sucre contenu dans le moût par ultrafiltration en permettant une concentration importante de sucre par nanofiltration, soit de désalcooliser le vin par distillation ou procédé membranaire.

Située non loin de Toulouse sur les berges du canal du Midi, AB7 est depuis 1971 une entreprise familiale (130 salariés) qui a débuté avec les biotechnologies. Aujourd'hui présente à l'international pour les produits vétérinaires et cosmétiques, elle s'intéresse également aux produits agricoles. Dans le domaine du vin, elle a développé un nouveau procédé, breveté et cofinancé par BPI France, qui ne met en œuvre que des méthodes biologiques.

La technologie, à la mise en œuvre simple, consiste à apporter au moût dont on veut abaisser le potentiel alcoolique une fraction de ce même moût préalablement désucré par voie biologique. Dans des conditions de température, aération et agitation définies, il suffit de placer des levures en aérobiose de façon à valoriser la multiplication cellulaire et d'empêcher la fermentation alcoolique. L'utilisation du sucre par les levures sert donc à leur multiplication et non à leur transformation en alcool.

Une fois débarrassé des levures, le moût désucré est introduit dans le moût restant. Après dilution, on obtient ainsi par fermentation anaérobie un vin d'un degré alcoolique plus faible, qui conserve sa couleur, son volume et toutes ses qualités organoleptiques.

Ce procédé économique permet en plus de produire sur place des levures à partir du sucre du raisin ; la production du vin revêt ainsi un caractère 100 % naturel.

Ce procédé de désalcoolisation sera disponible sur le marché français et à l'international dès 2018. Un succès qui se doit aussi au pôle sud-ouest de l'Institut français de la vigne et du vin, Vinnopôle, un pôle d'innovation en œnologie et viticulture qui a partagé son savoir avec AB7.

• Chimex, pour un actif cosmétique d'origine renouvelable, l'extrait de son de quinoa.

Chimex, filiale française de L'Oréal, est spécialisée dans la production d'ingrédients cosmétiques, avec une stratégie d'innovation durable axée autour de la chimie verte.

Le son de quinoa, qui enveloppe la graine, est un coproduit de l'agriculture considéré jusqu'à présent comme un déchet. Or les saponines contenues dans le son de quinoa royal de Bolivie ont été identifiées par la recherche L'Oréal comme disposant de propriétés intéressantes. En cosmétique, le son de quinoa a une activité desquamante qui permet un peeling doux et léger de la peau. Chimex, en tant qu'acheteur et transformateur de la matière première en ingrédient cosmétique, s'est engagé avec l'ensemble de ses partenaires pour un approvisionnement durable.

Le projet de filière durable, appelé projet Waykay (qui signifie « travail collectif » en langue quetchua), a été mis en place suite à un état des lieux des enjeux environnementaux et sociétaux de la culture du quinoa en Bolivie. Réalisé par des tiers indépendants, le constat a permis de définir les trois axes du projet : la formation des agriculteurs aux bonnes pratiques agricoles, la lutte contre l'érosion des sols, et le développement des connaissances et compétences

Du son de quinoa royal de Bolivie pour des produits cosmétiques naturels. © L'Oréal.

techniques locales. Ce programme d'accompagnement a été rendu possible grâce à l'implication de tous les acteurs de la filière : la recherche et innovation de L'Oréal, Chimex, la société Andean Valley, qui rassemble une communauté de producteurs de quinoa, la Fondation ProInpa, institut d'agronomie bolivien, et la société EcoTerra, importateur allemand de produits agricoles issus de sources durables.

En cohérence avec leurs démarches d'achats responsables et le programme « Sharing Beauty With All » du groupe L'Oréal, Chimex et la recherche avancée de L'Oréal ont conçu et développé un procédé de chimie verte pour la production de l'extrait de son de quinoa. Mis en œuvre par Chimex à l'échelle industrielle, ce procédé permet d'obtenir un ingrédient cosmétique associant faible impact environnemental et préservation des propriétés naturelles du son de quinoa qui est renouvelable à 60 %.

Véritable démarche globale, allant de l'approvisionnement au procédé, cette innovation a pour but de répondre aux attentes sociétales en matière de développement durable. Ce nouvel actif de L'Oréal contribuera à offrir au consommateur des produits cosmétiques qui allient performance, naturalité et durabilité.

• **Solvay**, **pour sa technologie Move4earth, un procédé révolutionnaire de recyclage des plastiques techniques à haute valeur environnementale**.

Le procédé Move4earth est une innovation capable de transformer des déchets textiles complexes, tels que des tissus d'airbags faits de polyamide enduit de silicone, en plastiques recyclés de haute qualité. Ce procédé continu combine des étapes de micronisation et d'activation chimique associées à une technique de séparation solide/solide/liquide par densité. Ainsi séparés, le polyamide et le silicone peuvent être valorisés.

Piloté par l'activité « Engineering Plastics » de Solvay dont le siège est basé à Lyon, le projet a été entièrement développé en France par les équipes de recherche et innovation et d'ingénierie du groupe. Inscrit dans le cadre du programme « Life+ » de la Commission européenne, il est actuellement en phase d'industrialisation sur le site polonais de Gorzow.

Les plastiques recyclés issus du procédé Move4earth peuvent se substituer aux plastiques techniques de haute performance dans de multiples applications pour les marchés de l'automobile, de la construction, de l'électroménager ou des loisirs. En plus de leurs propriétés physico-chimiques comparables à celles de produits standards, ces nouveaux matériaux offrent d'importants bénéfices environnementaux. L'analyse du cycle de vie menée par les experts de Solvay démontre notamment une réduction de 26 % de l'empreinte carbone, une économie de ressources non renouvelables de 48 %, et une consommation d'eau réduite de 69 % par rapport au procédé standard.

Chaque année, plus de 9 millions de tonnes de déchets plastiques sont enfouis en Europe. À elle seule, l'industrie des airbags génère environ 25 000 tonnes par an de déchets de tissus techniques dans le monde et environ 100 000 tonnes d'airbags en fin de vie. Le procédé Move4earth ouvre ainsi la voie à de nouvelles filières de recyclage en valorisant des déchets textiles pour lesquels aucune solution performante n'existait jusqu'à présent.

Parmi les innovations non primées figuraient des tablettes lave-glace composées de tensioactif et d'agents séquestrant verts, un produit de biocontrôle d'origine végétale à usage

Remise des Trophées du Prix Potier 2016 (Paris, 29 juin 2016). © UIC.

désherbant, un détergent désinfectant acide pour matériel de traite, une peinture décorative destructrice de mauvaises odeurs, des mousses minérales réfractaires, une microencapsulation verte de phéromones pour le biocontrôle des cultures et forêts, une technologie pour supprimer les conservateurs antimicrobiens présents dans de nombreuses spécialités pharmaceutiques, un procédé de réparation des pare-chocs, un procédé de traitement d'eaux salines très faiblement consommateur d'énergie, le recyclage de déchets textiles polyester par décoloration écologique… de beaux exemples d'une chimie plus propre et responsable.

La cérémonie de remise des prix de cette 10e édition s'est tenue le 29 juin dernier à Bercy en présence d'Emmanuel Macron, alors ministre de l'Économie, de l'Industrie et du Numérique, de Bernard Meunier, président de l'Académie des sciences, de Pascal Juéry, président de l'Union des Industries Chimiques, de Bernard Bigot, président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie, et d'Armand Lattes, président d'honneur du jury, qui a souligné que les innovations récompensées toutes ces années démontraient bien la capacité des chimistes et des industriels à répondre aux grands enjeux de notre société que sont l'alimentation, la santé, la protection de l'environnement, l'énergie, l'eau…

Comme l'a rappelé Pascal Juéry, le prix Potier reflète « *une recherche de qualité, qui conduit à des applications concrètes* », et qu'il ne faut pas oublier « *que ce sont les grands groupes, mais aussi les start-up qui représentent notre industrie.* »

En remettant les prix aux lauréats, Emmanuel Macron déclarait que « *la chimie, plus en phase avec les attentes et les besoins de notre société* […] [avait] *un avenir industriel sur notre territoire* » et que « *le gouvernement avait la responsabilité de soutenir ce secteur.* »

Rendez-vous l'année prochaine pour découvrir de nouvelles innovations en chimie en faveur du développement durable.

Roselyne Messal
est journaliste à *L'Actualité Chimique**.

* SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris.
Courriel : redaction@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org

Dosage des acides organiques dans les vins par électrophorèse capillaire

Marjorie Grimault, Cédric Sarazin et Dominique Lucas

Résumé Cet article présente un TP de chimie analytique : le dosage des acides organiques dans les vins. Celui-ci fait partie de l'enseignement de chimie analytique proposé en master de sciences et techniques « Contrôle et analyse chimiques » (CAC) à l'Université de Bourgogne. Les étudiants étant plus indépendants et la séance étant relativement longue (12 h), il est important qu'ils réfléchissent de manière plus approfondie, et s'approprient les différents types d'appareils proposés. Ici, le dosage d'un produit courant dans notre région, le vin, est effectué par électrophorèse capillaire. La première étape consiste à maîtriser l'appareil, en testant les différents paramètres, et à en déterminer les meilleures fonctionnalités dans le cadre de leur dosage par le biais d'une validation de méthode. Puis, suite à leurs résultats, ils proposent un protocole pour l'analyse de leurs échantillons tout en ayant un regard critique sur la géolocalisation, les différences entre vin blanc et vin rouge, ainsi que sur la présence d'une fermentation malolactique.

Mots-clés **Électrophorèse capillaire, chimie analytique, validation de méthode, vin, acides organiques, gamme étalon.**

Abstract **Determination of organic acids in wine by capillary electrophoresis**
This article presents a practical course in analytical chemistry which concerns the determination of organic acids in wine. This is part of the analytical chemistry education proposed in Master science and technology "Control and chemical analysis" (CAC) at the University of Burgundy. Students being more independent, and the session being relatively long (12 hours), it's important that they reflect more thoroughly and assimilate different types of available devices. Here, the titration of a popular product in our region, wine, is performed by capillary electrophoresis. The first step is to master the machine, by testing the various parameters, and to determine the best features as part of their titration through a method validation. Then, following their results, they propose a protocol for the analysis of their samples, while having a critical look at the geolocalisation, the difference between white wine and red wine, as well as the presence of a malolactic fermentation.

Keywords **Capillary electrophoresis, analytical chemistry, method validation, wine, organic acids, standard range.**

L'œnologie se traduit par la science du vin ; il est donc important d'avoir des connaissances chimiques sur le produit et de pouvoir suivre de manière précise les fermentations ou les vinifications. Beaucoup de paramètres sont analysables : le taux de sucre, le taux d'alcool, le pH, ou encore l'acidité. C'est cette dernière que nous avons étudiée avec les étudiants de master « Contrôle et analyse chimiques » (CAC) de l'Université de Bourgogne, et particulièrement sur certains acides organiques caractéristiques des vins.

Le vin renferme un certain nombre d'acides minéraux et organiques. Les trois acides organiques principaux d'un vin sont les acides tartrique, malique et citrique.

L'acide tartrique est l'acide spécifique du raisin et du vin ; il est formé dans les jeunes feuilles et les baies vertes. La teneur approximative de la récolte est de 5 à 7 g/L. On le trouve très peu dans la nature en dehors de la vigne. Sa perception gustative est considérée comme dure.

L'acide malique est un acide organique très répandu dans le règne végétal. C'est l'acide principal de nombreux fruits (notamment des pommes). Il est synthétisé à partir des sucres et sa teneur est maximale à la véraison. Les teneurs en acide malique diminuent dans la baie au cours de la maturation pour atteindre des valeurs à maturité de 2 à 7 g/L, variables selon les millésimes et les cépages. Sa dégradation est plus active avec des températures élevées. Sa perception est considérée cette fois-ci comme métallique.

L'acide citrique existe dans les raisins de tout cépage, en plus faible quantité (0,1 à 0,3 g/L). Il apparaît en plus grande quantité dans les moûts concentrés par la pourriture noble. Sa perception est quant à elle citronnée [1].

L'acidité dans les vins a un rôle organoleptique, joue sur la conservation du vin, diminue le développement bactérien, ou encore augmente l'activité du SO_2.

Les vins peuvent également subir une fermentation malolactique, c'est-à-dire que l'acide malique est dégradé en acide lactique et CO_2 par les bactéries lactiques. Cette fermentation se traduit par une diminution de l'acidité, ce qui permet une stabilisation et un assouplissement du vin, particulièrement recherchés pour la vinification en rouge [2].

Les taux d'acides tartrique et malique étant élevés dans un vin, les étudiants avaient pour objectif d'étudier leurs proportions dans différents types de vins blancs et rouges, ainsi que dans du jus de raisin. Ils devaient également déterminer si la fermentation malolactique avait eu lieu (*tableau I*).

Pour étudier les acides organiques, la manipulation proposée aux étudiants repose sur une méthode de l'Organisation internationale de la vigne et du vin (OIV), permettant de

Tableau I - Tableau récapitulatif présentant les concentrations observées (en mg/L) de différents types de vins rouges et blancs, ainsi que du jus de raisin, et leur incertitude de mesure en électrophorèse capillaire [3].

Acide organique	Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique	Acide lactique
Jus de raisin 1	2 302 ± 24	2 509 ± 25	1 622 ± 16	non détectable
Jus de raisin 2	3 555 ± 39	2 350 ± 22	1 710 ± 13	non détectable
Vin blanc 1	2 964 ± 8	non quantifiable	non quantifiable	783 ± 19
Vin blanc 2	3 221 ± 9	1 968 ± 13	459 ± 8	467 ± 11
Vin rouge 1	2 492 ± 16	369 ± 5	530 ± 12	590 ± 4
Vin rouge 2	2 918 ± 18	410 ± 5	677 ± 15	1 083 ± 8

doser simultanément des acides organiques par électrophorèse capillaire (EC) [4].

Complémentaire des méthodes chromatographiques, l'électrophorèse capillaire est une technique permettant la séparation d'un grand nombre de molécules par la migration d'espèces chargées dans un champ électrique (cations, anions, acides organiques, sucres…).

Tout comme l'HPLC (chromatographie en phase liquide à haute performance) qui regroupe de nombreux modes de séparation (échange d'ions, partage entre phases normale et inverse, adsorption, exclusion…) selon la nature des phases stationnaire et mobile utilisées, l'EC se divise sous différentes formes selon la nature de l'électrolyte de séparation et du capillaire utilisés (électrophorèse de zone, électrophorèse micellaire, électrophorèse sur gel…).

L'EC est une méthode d'analyse désormais reconnue en raison de ses qualités intrinsèques : efficacité et résolution élevées, rapidité et automatisation des séparations, conditionnement aisé du capillaire de séparation, faible consommation d'échantillons et de tampons de séparation, compatibilité avec de nombreux détecteurs (conductimétrique, fluorométrique, UV, spectrométrie de masse…).

Au cours de cette analyse, les étudiants doivent également vérifier leurs résultats par le biais d'une validation de méthode, critère important en chimie analytique.

Principes physico-chimique et instrumental de l'électrophorèse capillaire

L'appareil utilisé au sein de la filière est le Wyn-CE commercialisé par la société WynSep (Labège, France). Il est constitué d'un capillaire de séparation dont les extrémités sont immergées dans des réservoirs contenant un électrolyte, de deux électrodes de platine plongeant dans ces réservoirs et alimentées par un générateur de tension, d'un système d'injection des échantillons et d'un système de détection (*figure 1*).

Mécanismes

La séparation des composés en EC résulte de deux mécanismes de transport : l'électromigration et l'électro-osmose.

• *Électromigration*

L'électromigration résulte du déplacement d'une espèce chargée lorsqu'elle est soumise à un champ électrique. La vitesse électrophorétique acquise est alors proportionnelle au champ électrique et à la mobilité électrophorétique de l'ion.

L'électromigration s'effectue dans le sens du champ électrique (mobilité électrophorétique positive) pour les cations et dans le sens opposé pour les anions (mobilité électrophorétique négative).

Les molécules neutres ne sont pas concernées par ce phénomène. En revanche, les ions, lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique, se déplacent à une vitesse caractéristique constante qui est fonction de leur taille et de leur charge : un ion sera d'autant plus mobile que sa charge est élevée et que sa taille (ou son rayon ionique) est faible.

• *Électro-osmose*

Le flux électro-osmotique est, quant à lui, un phénomène particulier au capillaire de silice, correspondant à l'écoulement d'un liquide remplissant un capillaire (dont la paroi interne possède une charge de surface) lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique tangentiel.

Dans le cas d'un capillaire de silice, les groupes silanol sont très acides et donnent facilement des groupements silanolate $Si\text{-}O^-$ dès que le pH dépasse 2, ce qui confère au capillaire une charge interne négative. Lorsque le capillaire est rempli d'un tampon électrophorétique, les cations du tampon viennent s'adsorber à la paroi interne. Lorsqu'on impose une tension dans le capillaire, la solution sera entraînée vers la cathode par la création d'un flux, entraînant dans le même mouvement toutes les espèces portées par le fluide, qu'elles soient chargées ou non.

Il est possible de modifier ou d'inverser ce flux de façon dynamique en ajoutant au tampon d'analyse certains tensioactifs cationiques ou des surfactants fluorés qui réduisent ou inversent la charge de surface par interaction avec les groupes silanol.

Dans le cas d'analyse d'anions, le flux est inversé par du CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium) ajouté en tant qu'agent tensioactif.

La somme de ces deux phénomènes définit la vitesse caractéristique de la molécule étudiée :

vitesse de migration = vitesse électrophorétique + vitesse électro-osmotique

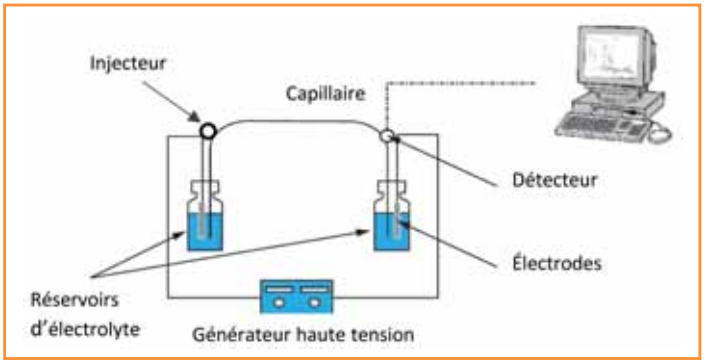


Figure 1 - Appareillage de l'électrophorèse capillaire [5].

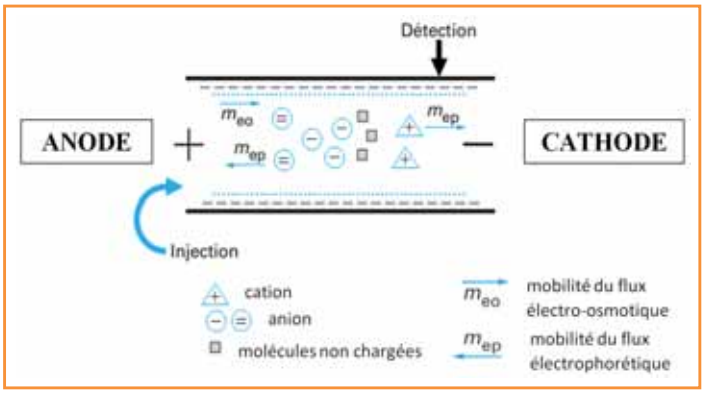


Figure 2 - Principe de séparation en électrophorèse capillaire [6].

La migration se fait dans un capillaire constitué de silice d'un diamètre interne allant de 50 à 100 µm. Il est rempli d'une solution tampon ; l'injection se fait communément à l'anode (+) et on détecte à la cathode (-). On applique une tension aux bornes du capillaire et le déplacement des espèces est régi par les deux phénomènes que sont l'électromigration et l'électro-osmose.

Lorsqu'on applique une tension positive au sein du capillaire lorsqu'il s'agit d'un cation, les mobilités électrophorétique et électro-osmotique sont de même signe (*figure 2*) et provoquent un mouvement de migration rapide du cation vers le détecteur. Pour un anion, la mobilité électrophorétique est de signe opposé à celle du flux électro-osmotique (*figure 2*). Ainsi, un anion ne migre vers la cathode que si sa mobilité électrophorétique est inférieure en valeur absolue à la mobilité électro-osmotique. Sinon, il est possible d'analyser cet anion en inversant le signe de la tension de séparation (tension négative).

Les molécules non chargées migrent toutes à la vitesse du flux électro-osmotique et ne sont pas séparées entre elles.

Type de détection

Le détecteur de l'EC est un détecteur UV à longueur d'onde fixe (de 190 à 380 nm), utilisant une lampe au deutérium (D_2) comme source de lumière. Les limites de détection sont de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-5} mol·L^{-1}.

La détection est effectuée directement à travers le capillaire au niveau d'une fenêtre réalisée en éliminant la couche de revêtement externe en polyimide (*figure 3*).

La plupart des anions et cations inorganiques n'absorbent pas ou peu dans la zone UV-visible ; ils ne peuvent donc pas être directement détectés. Pour pallier cette absence d'absorbance, une détection en UV indirecte est mise en œuvre avec l'utilisation d'agents visualisants ou chromophores : du PDC (2,6-pyridinedicarboxylate) est utilisé comme ion chromophore.

Le chromophore doit être anionique pour l'analyse des anions, et cationique pour celle des cations. Lorsque les analytes passent devant le détecteur, une chute d'absorbance est détectée, liée au défaut de concentration du chromophore et qui se traduit par un pic négatif. La valeur de la mobilité électrophorétique du chromophore est un paramètre très important : elle doit se situer dans la même gamme que celles des anions d'intérêt sous peine d'obtenir des pics fortement dissymétriques.

Paramètres importants

Le pH du tampon est le paramètre le plus important puisqu'il détermine l'état d'ionisation des espèces analysées ainsi que l'amplitude du flux électro-osmotique.

La force ionique influe aussi de façon importante sur le flux électro-osmotique ainsi que sur la mobilité électrophorétique des ions analysés. Si des tampons de force ionique faible permettent de réaliser des séparations rapides, des tampons de force ionique élevée sont aussi intéressants car ils offrent l'avantage d'améliorer la résolution de la séparation.

La tension appliquée et la température représentent des paramètres secondaires dans l'optimisation d'une séparation.

Principe de la validation de méthode

Pour la validation de méthode, les étudiants étudient les trois acides organiques concernés par ce TP : malique, tartrique et lactique. Le but de la validation d'une méthode d'analyse est de démontrer qu'elle correspond à l'usage pour lequel elle est prévue, c'est-à-dire qu'il s'agit de l'ensemble des opérations nécessaires pour prouver que le protocole est suffisamment exact et fiable pour avoir confiance dans les résultats fournis et ceci pour un usage déterminé.

Quatre principaux critères de validation seront à vérifier : la linéarité, la limite de détection (LD), la limite de quantification (LQ) et la répétabilité.

Ces paramètres seront évalués dans deux modes d'injection différents :

- En injection hydrodynamique : on impose une différence de pression entre les deux extrémités du capillaire, créant une surpression à l'entrée et une dépression à la sortie. Ce mode d'injection est indépendant de la nature du composé. On injecte pendant quelques secondes (3 à 10 s) sous 50 mbar de pression, ce qui conduit à l'injection de volumes de l'ordre de 1 à 50 nL.
- En injection électrocinétique : on applique une tension qui va permettre l'introduction du soluté par migration, qui dépendra cette fois-ci de la matrice de l'échantillon. Les solutés migrant à des vitesses différentes, on ne parle plus de volume d'injection de l'échantillon mais de quantités injectées, celles-ci étant différentes pour chacun des solutés. Dans notre cas, les injections seront effectuées à - 10 kV pendant 3 s.

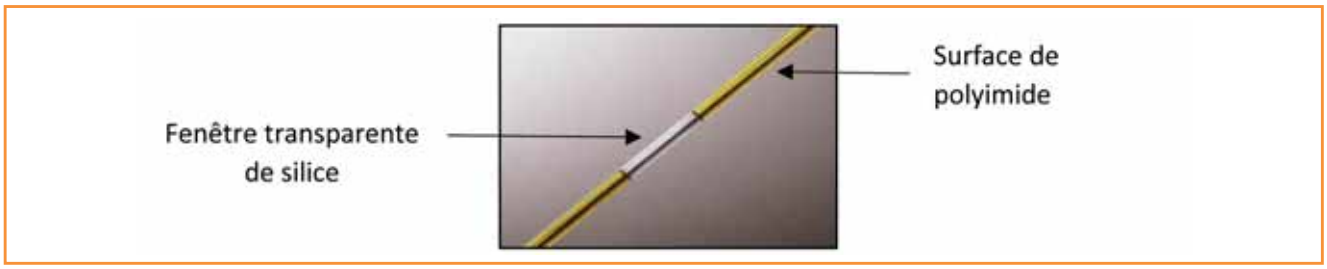


Figure 3 - Fenêtre de détection sur le capillaire.

Linéarité

La linéarité de la gamme d'étalonnage est en général établie avec un minimum de cinq concentrations.

En EC, l'analyse quantitative est effectuée le plus souvent en utilisant les surfaces des pics plutôt que les hauteurs car la gamme de linéarité s'en trouve étendue.

On considérera qu'une droite est dite linéaire si son coefficient de détermination r^2 est supérieur ou égal à 0,99 (*figure 4*).

L'ajout d'un étalon interne à la solution permet de gagner en linéarité. Dans cette méthode, l'aire corrigée du pic de l'analyte est calculée à partir de la formule suivante :

$$\text{Aire corrigée} = \frac{\left(\dfrac{\text{aire acide}}{\text{temps migration acide}}\right)}{\left(\dfrac{\text{aire étalon interne}}{\text{temps migration étalon interne}}\right)}$$

Limites de détection et de quantification

La limite de détection (LD) correspond à la quantité la plus faible d'analyte qui peut être détectée dans l'échantillon, mais pas nécessairement quantifiée comme une valeur exacte. Elle est souvent définie comme la quantité d'analyte qui donne un rapport signal/bruit égal à 3.

La limite de quantification (LQ) correspond à la quantité d'analyte la plus faible qui peut être quantifiée avec une exactitude et une fidélité convenables. Elle est souvent définie comme la quantité d'analyte qui donne un rapport signal/bruit égal à 10 [7].

LD et LQ peuvent être évaluées en se basant sur une évaluation visuelle, sur le rapport signal/bruit ou sur l'écart-type de la réponse et la pente de la droite d'étalonnage ; nous appliquerons cette dernière méthode dans notre cas [8].

Elles peuvent être abaissées en augmentant le diamètre du capillaire (qui a pour effet d'augmenter le parcours optique et le volume injecté), en augmentant le temps et la pression d'injection, en utilisant un solvant de l'échantillon de faible conductivité par rapport à l'électrolyte, en choisissant un tampon dont les ions ont une mobilité voisine de l'analyte.

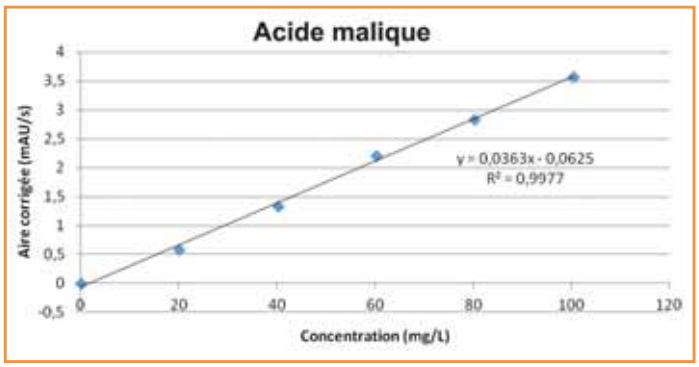


Figure 4 - Exemple de résultat obtenu pour la linéarité de l'acide malique pour une gamme étalon allant de 0 à 100 mg/L, comprenant le chlorate de potassium comme étalon interne ; injection en mode hydrodynamique.

Ces deux limites sont obtenues à partir de la méthode des moindres carrés [9], dont plusieurs paramètres sont à déterminer, à partir de la droite d'étalonnage obtenue pour la détermination de linéarité (*figure 5*).

Répétabilité

La répétabilité exprime la fidélité (l'étroitesse de l'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus sous des conditions stipulées) lorsque les mêmes conditions opératoires (même analyste, même appareil…) sur un même échantillon sont appliquées sur un court intervalle de temps.

La répétabilité est évaluée par injections successives (souvent dix injections, mais vue la durée du TP, seulement cinq pour les étudiants) d'une même solution étalon. Les réponses analysées sont les temps de migration et les surfaces. Parmi les principaux facteurs qui contribuent à assurer une bonne répétabilité des temps de migration et des surfaces en EC figurent la nature du tampon de l'électrolyte, l'introduction d'étapes de rinçage dans le protocole d'injection, le volume injecté et l'utilisation d'un étalon interne.

La répétabilité des temps de migration est un paramètre important si les temps de migration sont utilisés pour

LD et LQ

Y_{LD}	0,0520	Limite de détection	b	-0,0625	ordonnée à l'origine
X_{LD}	1,4336		S_b	0,0381	écart-type de l'ordonnée à l'origine
Y_{LQ}	0,3190	Limite de quantification	m	0,0363	pente de la droite
X_{LQ}	8,7975				

Méthode des moindres carrés

S_{xx}	7056,1120	résidus : écart vertical de chaque point à la droite
S_{yy}	9,2997	
S_{xy}	255,8687	
m	0,0363	pente de la droite
b	-0,0625	ordonnée à l'origine
S_r	0,0845	écart-type des résidus
S_m	0,0010	écart-type de la pente
S_b	0,0381	écart-type de l'ordonnée à l'origine

	x_i	y_i	x_i*y_i	x_i^2	y_i^2
	0	0,000	0,000	0,000	0,000
	20,08	0,585	11,747	403,206	0,342
	40,16	1,341	53,854	1612,826	1,798
	60,24	2,212	133,233	3628,858	4,892
	80,32	2,840	228,076	6451,302	8,063
	100,4	3,570	358,437	10080,160	12,746
moyenne	50,20	1,758	130,891	3696,059	4,640
somme	301,20	10,547	785,346	22176,352	27,841

Figure 5 - Exemple de résultat obtenu pour la limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) de l'acide malique pour une gamme étalon allant de 0 à 100 mg/L, à partir de la méthode des moindres carrés, et d'une injection en mode hydrodynamique.

Tableau II - Exemple de résultat obtenu pour la répétabilité de l'acide malique pour un étalon de 60 mg/L, en mode d'injection hydrodynamique.

	Essai	1	2	3	4	5	Moyenne	Écart-type	CV
Acide malique	Aire (mAU/s)	6,878	6,752	6,741	6,869	5,807	6,609	0,453	6,855
	tm (min)	3,977	3,977	3,983	3,980	3,977	3,979	0,003	0,067
	Aire corrigée (mAU/s)	2,260	2,218	2,159	2,208	2,067	2,182	0,074	3,390

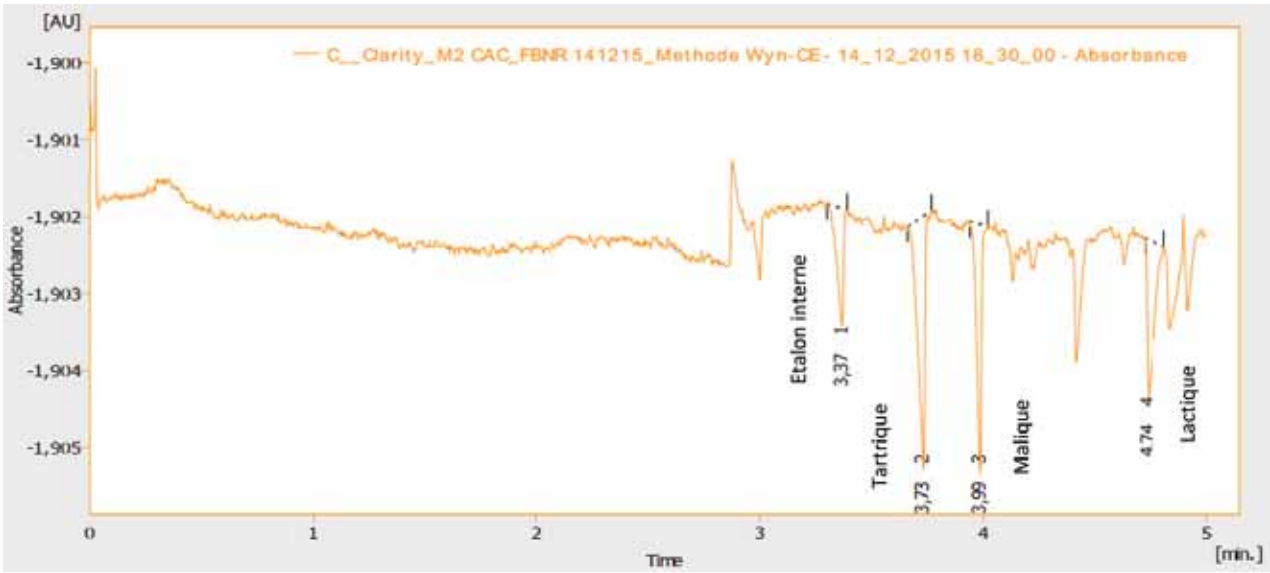


Figure 6 - Exemple d'électrophérogramme obtenu pour un échantillon de vin blanc d'Alsace, en mode d'injection hydrodynamique, sans fermentation malolactique.

confirmer l'identité des substances ; elle est souvent voisine de 1 % en EC.

La répétabilité des surfaces corrigées (par ajout de l'étalon interne) en EC est souvent voisine de 1-2 % pour un produit principal. Nous tolérerons dans le cadre de ce TP une répétabilité pouvant aller jusqu'à 5 %. L'étalon interne permet de s'affranchir des variations du système d'injection.

Le coefficient de variation (CV) se calcule de la manière suivante :

$$CV = \frac{écart - type}{moyenne} * 100$$

On observe que la valeur de CV est améliorée d'un facteur 2 par le biais de l'étalonnage interne (*tableau II*).

Partie expérimentale

Les étudiants ont à leur disposition un protocole (voir *annexe**) pour suivre leurs expériences, ce qui leur permet de ne pas trop se disperser en vue de la durée du TP, ainsi qu'un fascicule d'utilisation de l'appareil pour les diriger durant les étapes de conditionnement et d'analyse.

Des questions leur sont également posées durant le TP afin d'évaluer leur compréhension par rapport à l'analyse des vins, mais aussi vis-à-vis d'une inconnue dont le titre en acides malique, tartrique et lactique est connu des enseignants.

Analyses qualitatives et quantitatives des vins

Une fois leur méthode validée, les étudiants passent successivement leurs échantillons de vin : un vin rouge de Bourgogne, un vin blanc de Bourgogne et un vin blanc d'Alsace, ainsi qu'un jus de raisin rouge (*figure 6*). Ils compareront leurs électrophérogrammes avec celui disponible dans la norme OIV. Ils peuvent également se baser sur les résultats de leurs solutions étalons (*figure 7*) afin de déterminer la correspondance entre les différents pics à partir des temps de migration.

La différence entre ces vins sera visible notamment au niveau de la fermentation.

Questions posées aux étudiants :

1. Déterminer les concentrations en acides malique, tartrique et lactique pour chacun des échantillons.

2. Quelles conclusions pouvez-vous faire pour chacun des vins (en fonction de leur origine, type, concentrations…) ? Y a-t-il des différences notables ?

Analyses qualitatives et quantitatives de la solution inconnue

Sur le même principe que précédemment, les étudiants analysent une solution inconnue (*figure 8*) de titre connu par les enseignants, afin d'apporter une évaluation notable et de juger leur niveau de manipulation dans la préparation de leur gamme étalon.

Questions posées aux étudiants :

3. Quelle est la composition de votre solution inconnue ?

4. Déterminer les concentrations en acides malique, tartrique et lactique de votre solution inconnue.

5. Quelles conclusions pouvez-vous faire par rapport aux échantillons de vins que vous avez étudiés précédemment ?

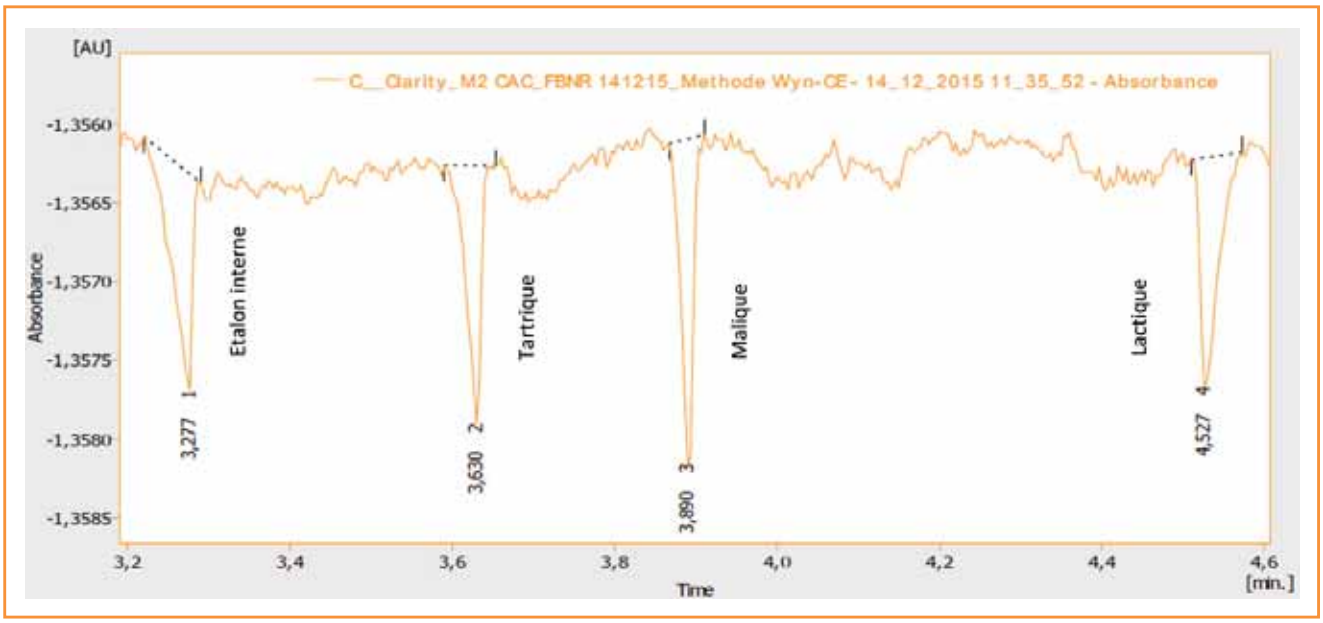


Figure 7 - Exemple d'électrophérogramme obtenu pour une solution étalon de 20 mg/L comprenant dans l'ordre l'étalon interne, l'acide tartrique, l'acide malique et l'acide lactique, en mode d'injection hydrodynamique.

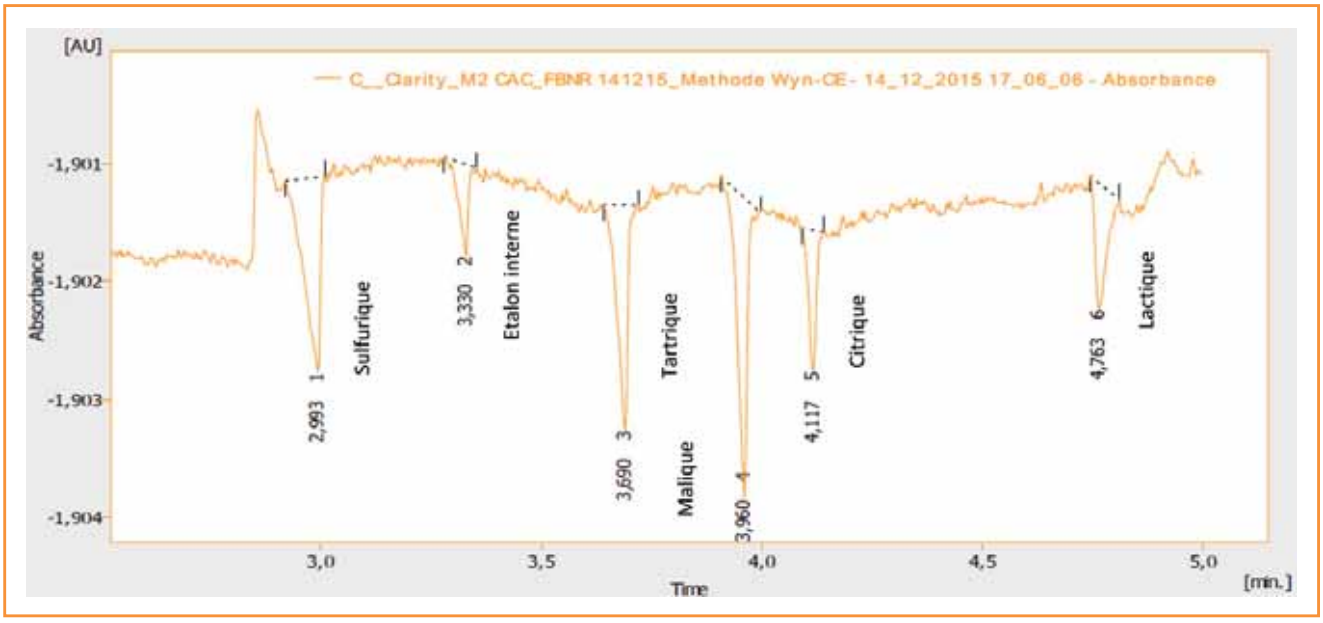


Figure 8 - Exemple d'électrophérogramme obtenu pour une solution inconnue, en mode d'injection hydrodynamique.

Tableau III - Bilan des erreurs.

Erreur constatée sur le dosage de l'inconnue	Acide tartrique	Acide malique	Acide lactique
0 à 10 %	3	5	1
0 à 20 %	4	0	5
> 20 %	0	2	1
Écart moyen à la valeur réelle	8,6 %	8,2 %	15,5 %

Bilan sur une promotion test

Les acides tartrique et malique ont été les mieux dosés par les étudiants, qui ont eu en général plus de problème avec l'acide lactique. Pour ce dernier, les résultats moins favorables proviennent de la nature de l'étalon dont la concentration est moins précisément connue (*tableau III*).

Cependant, une optimisation du capillaire reste à prévoir, celui-ci étant changé à l'heure actuelle beaucoup trop fréquemment (à chaque séance), pouvant impacter les résultats des étudiants.

Une évaluation finale est également effectuée à l'oral, portant sur des questions techniques de l'appareil et sur le TP en lui-même.

Les auteurs remercient les étudiants de master CAC de l'Université de Bourgogne pour avoir participé à ces séances avec enthousiasme et rigueur, ainsi que Franck Bagala, Sophie Fournier et Isabelle Miconnet pour leur aide dans la réalisation de ce TP.

Note et références

* *Annexe* téléchargeable librement sur la page du site liée à cet article (www.lactualitechimique.org).

[1] www.vignevin-sudouest.com/publications/fiches-pratiques/acides-organiques-raisin

[2] www.cave-cleebourg.com/analyser-vin

[3] Mato I., Suárez-Luque S., Huidobro J-F., Simple determination of main organic acids in grape juice and wine by using capillary zone electrophoresis with direct UV detection, *Food Chem.*, **2007**, *102*, p.104.

[4] Dosage des principaux acides organiques des vins et des sulfates par électrophorèse capillaire, *Recueil des méthodes internationales d'analyses – OIV – Méthode OIV-MA-AS313-19*, Résolution OIV-Oeno 5, **2006**, révision par Oeno 407, **2011**.

[5] Hagège A., Huynh T-N., Électrophorèse capillaire – Appareillage, *Techniques de l'Ingénieur,* 10/10/**2013**, p. 3366.

[6] Taverna M., Le Potier I., Morin P., Électrophorèse capillaire – Principe, *Techniques de l'Ingénieur,* 10/10/**2013**, p. 3365.

[7] Fabre H., Validation des méthodes d'électrophorèse capillaire appliquées à l'analyse des composés pharmaceutiques, *Analusis*, **1999**, *27(2)*, p. 155.

[8] Estimation de la limite de détection et de quantification d'une méthode d'analyse, *Recueil des méthodes internationales d'analyses – OIV – Méthode OIV-MA-AS1-10 : R2000,* Résolution Oeno 7, **2000**.

[9] Bourdillon C., *Notions de base sur les incertitudes et le traitement des données expérimentales en physique, chimie, biologie*, **2001**, p. 8 (www.utc.fr/~avalle/dossiers-pdf/Incertitudes-version2002.PDF).

M. Grimault

D. Lucas

C. Sarazin

Marjorie Grimault est assistante ingénieur au sein du master CAC et **Dominique Lucas**, professeur et responsable du master 2 CAC, à l'Université de Bourgogne Franche-Comté (UBFC), UFR Sciences et Techniques*.

Cédric Sarazin est responsable scientifique au sein de WynSep à Labège**.

* UFR Sciences et Techniques, UBFC, 9 avenue Alain Savary, F-21000 Dijon. Courriels : marjorie.grimault@u-bourgogne.fr ; dominique.lucas@u-bourgogne.fr

** WynSep, Prologue 1 – 815 La Pyrénéenne, F-31670 Labège Innopole. Courriel : csarazin@wynsep.com

Chimie ParisTech

Histoire d'une école plus que centenaire

De gauche à droite, les trois premiers directeurs de l'École : Charles Friedel, Henri Moissan et Camille Chabrié.

La création de l'école

Grâce à l'initiative de Charles Friedel, un arrêté du 29 avril 1896 du ministre de l'Instruction publique, Émile Combes, décide la création du « **Laboratoire de Chimie Pratique et Industrielle** » ayant pour directeur Charles Friedel.

Grand savant et aussi ardent patriote, touché par l'annexion de son Alsace natale, célèbre par ses synthèses organiques en présence de chlorure d'aluminium, Charles Friedel avait constaté l'insuffisance de l'enseignement de la chimie dans notre pays, insuffisance qui avait conduit à une grande infériorité de notre industrie par rapport à celle de nos voisins. Il lui fallut une nature d'apôtre pour obtenir gain de cause après avoir travaillé sans relâche sous six ministères successifs. La loi de finances en date du 28 décembre 1895 allait permettre de créer, dans la Faculté des sciences de Paris, un Laboratoire de Chimie Pratique et Industrielle.

La première rentrée a lieu le 3 novembre 1896. L'organisation de l'établissement, confiée à Charles Friedel, est la suivante :

- une première année de 50 élèves, consacrée à la chimie minérale, avec comme chef de travaux Camille Chabrié, deux préparateurs, deux garçons de labo, un économe et un chef du service intérieur ;
- une deuxième année de 40 élèves, consacrée à la chimie organique, avec comme chef de travaux Paul Freundler, deux préparateurs et deux garçons de labo ;
- une troisième année de 30 élèves, consacrée aux applications industrielles, avec comme chef de travaux Victor Auger, deux préparateurs et deux garçons de labo.

L'université offre des baraquements provisoires situés 3 rue Michelet, dans le 6e arrondissement de Paris. Au début, les élèves venant de l'enseignement secondaire sont recrutés sans concours, par simple examen de leur dossier d'inscription. Après les trois années d'études, les élèves ayant une moyenne suffisante reçoivent le titre de « Chimiste diplômé de la Faculté des Sciences de Paris ».

Déjà âgé, Friedel disparaît le 20 avril 1899 ayant mis son œuvre sur pied. L'École a alors la chance d'être confiée à un autre grand savant, Henri Moissan, qui le premier avait réussi à isoler le fluor. Ce dernier apporte tout un ensemble de modifications et de nouvelles dispositions. Il introduit dans l'enseignement une formation théorique qui risquait de manquer aux jeunes praticiens, en obligeant ceux-ci à suivre des cours en faculté. Il institue un concours d'entrée limitant à environ 35 le nombre d'élèves admis et donne au Laboratoire le nom d'**Institut de Chimie Appliquée**. Enfin, à l'initiative de l'Association des Anciens Élèves, par décret du 29 décembre 1906 (alors qu'il vient juste de recevoir son prix Nobel), il obtient que soit délivré le diplôme d'« Ingénieur chimiste diplômé de la Faculté des Sciences de Paris ».

Depuis sa nomination, Henri Moissan a beaucoup œuvré pour obtenir de nouveaux locaux, et une convention est signée avec l'État, l'Université de Paris et la ville de Paris en 1906 pour la construction d'un « Institut Chimique ». Il fallait trouver un terrain ; ce sera une propriété située entre les rues d'Ulm et Saint-Jacques. Le Prince Albert 1er de Monaco permit de compléter l'achat à condition que l'Institut océanographique soit installé dans ce même périmètre.

Malheureusement, Henri Moissan meurt en 1907 à l'âge de 55 ans et n'est pas remplacé de suite, la faculté ayant préféré une solution collégiale qui ne durera que deux ans. Finalement, la direction de l'École revient à Camille Chabrié, qui fut un excellent administrateur et rendit les meilleurs services jusqu'en 1928, en particulier grâce à ses relations industrielles. Malgré toutes sortes de difficultés, il a le grand mérite de mener à bien la construction des nouveaux bâtiments. Au moment de la déclaration de la guerre, seul le gros œuvre est achevé.

Au début de la Grande Guerre, l'École reste fermée pendant deux ans. Les bâtiments de la rue Pierre Curie, dont la construction avait commencé en 1910, sont achevés après la guerre et l'Institut de Chimie Appliquée s'y installe en 1923.

C'est à l'initiative de Camille Chabrié* que les jeunes filles sont autorisées à concourir dès la réouverture de l'École en 1916** : malgré certaines réticences – comme en témoigne la lettre* adressée au Recteur de l'Université par le président de l'Association des Anciens Élèves dans laquelle on peut notamment lire que « *cette mesure* […] *atteint nos intérêts moraux & matériels* » et « *pourquoi* […] *vouloir leur donner un diplôme qui ne leur pourra être d'aucune utilité* » –, l'École intègre alors ses deux premières élèves féminines, Mesdemoiselles Cottereau et Force, et leur délivrera le diplôme d'Ingénieur d'État en 1919.

La promotion 1924-1925 au laboratoire d'électrochimie.

De l'ICP à l'ENSCP

La direction de l'École est assurée de 1928 à 1938 par Georges Urbain, professeur de chimie générale à la Sorbonne, puis de 1938 à 1950 par Louis Hackspill (promotion 1902), ancien élève de Moissan.

Au cours de cette longue période, de nombreuses modifications sont apportées dans le fonctionnement de l'Institut de Chimie et dans l'enseignement donné aux étudiants. C'est ainsi que, placés sous une administration commune, les bâtiments de la rue Pierre Curie accueillent les laboratoires de travaux pratiques de chimie générale dans l'aile est, et que des laboratoires de recherche sont créés. Ces laboratoires doivent permettre aux meilleurs élèves de mieux aborder la vie scientifique ou industrielle par la préparation d'une thèse d'ingénieur-docteur ou d'un doctorat d'État. Dans la même période, les programmes d'enseignement théorique et pratique suivis au cours des trois années sont adaptés pour atteindre la meilleure qualité de formation des futurs ingénieurs. La première année est consacrée à des disciplines très générales pour préparer à l'enseignement supérieur les élèves venant du secondaire, enseignement qu'ils vont recevoir pendant les deux années suivantes, tant dans les laboratoires que dans les cours donnés par des professeurs de la Faculté des sciences. La préparation simultanée des certificats de licence de l'époque allait permettre d'atteindre l'objectif.

En 1932, l'École devient l'**Institut de Chimie de Paris**, plus connu sous son sigle **ICP**. Sous la direction de Louis Hackspill, l'École se transforme en 1948 en **École Nationale Supérieure de Chimie de Paris** ou **ENSCP**, régie par le décret du 27 mars 1948 relatif aux Écoles Nationales Supérieures d'Ingénieurs (ENSI). Puis Jacques Bénard obtient la séparation des enseignements de la Faculté de ceux de l'École. À la rentrée 1966, tous les enseignements sont donnés dans les locaux de cette dernière.

Sous les directions successives de Georges Chaudron (1950-1961), Jacques Bénard (1961-1976), Fernand Coussemant (1976-1985), Jean Talbot (1985-1987), Claude Quivoron (1987-1992), Bernard Trémillon (1992-1996), Danièle Olivier (1996-2005), Alain Fuchs (2005-2010), Valérie Cabuil (2010-2014) et Christian Lerminiaux (2015-), l'École a continué d'évoluer pour répondre à ses missions.

Dans le cadre de la réforme de l'enseignement supérieur, l'École se voit attribuer, par l'arrêté du 14 octobre 1968, le statut d'établissement public à caractère scientifique et culturel, rattaché à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). Elle a acquis de ce fait son autonomie pédagogique, administrative et financière, grâce à laquelle il lui a été possible de mieux s'adapter encore que par le passé à l'évolution scientifique et technique industrielle.

En 2008, l'ENSCP devient membre fondateur du groupement ParisTech, aux côtés de onze autres grandes écoles d'ingénieurs et de commerce parisiennes, et prend alors le nom d'usage de **Chimie ParisTech**.

Développant de nombreux partenariats avec des institutions prestigieuses de Paris Centre, Chimie ParisTech participe en 2010 à la création du pôle de recherche et d'enseignement supérieur : l'Université de Recherche Paris Sciences et Lettres (**PSL**). Ce dernier répond à l'appel à projet d'initiative d'excellence (IDEX) en 2011 et est sélectionné dès le premier tour.

L'ENSCP au XXIe siècle

La mission de Chimie ParisTech est définie comme la formation d'ingénieurs chimistes français et étrangers (20 %) ayant de solides connaissances scientifiques, compétitifs à l'international, et capables de s'adapter à toutes les fonctions au sein de grands groupes ou de PME de haute technologie. L'École est reconnue comme l'un des premiers pôles français de formation en chimie, une réputation flatteuse dans le monde industriel et une recherche de haut niveau largement soutenue par le CNRS.

L'enseignement y est continuellement réactualisé afin d'aboutir à la meilleure adéquation possible avec les besoins actuels de la profession.

Et depuis 1916, la mentalité a bien évolué puisque les jeunes femmes représentent maintenant plus de 50 % des élèves.

ParisTech Alumni

* Voir en *annexe* (téléchargeable librement sur le site www.lactualitechimique.org, page liée à cet article) la lettre de Camille Chabrié adressée le 19 juillet par Camille Chabrié au Doyen de la Faculté des sciences pour appuyer sa demande, et celle du président de l'Association des Anciens Élèves au Recteur de l'Université, datée du 9 septembre 1916, pour s'opposer à cette demande.

** Ce centenaire est célébré en ce mois d'octobre par le colloque « Les Voies/Voix de la diversité à Chimie ParisTech » (www.lesvoiesdeladiversite.com), dont *L'Actualité Chimique* est partenaire. Voir notamment un bref historique de l'École en photos (www.lesvoiesdeladiversite.com/histoire).

© Chemical Heritage Foundation.

Disparition d'Ahmed Zewail, prix Nobel de chimie en 1999

Le chercheur égyptien Ahmed Zewail, lauréat du prix Nobel de chimie en 1999, est décédé le 2 août dernier à 70 ans aux États-Unis où il enseignait. Il avait été récompensé en 1999 par un prix Nobel pour avoir réussi à photographier, à l'aide d'un laser très rapide, les atomes d'une molécule en train de bouger durant une réaction chimique [1]. Pour ce faire, il avait utilisé une nouvelle unité très rapide : la femtoseconde.

[1] Voir Bratos S., Leickman J.-C., Le prix Nobel de chimie 1999 : A.H. Zewail, *L'Act. Chim.*, **1999**, *230*, p. 8 (www.lactualitechimique.org/Le-prix-Nobel-de-chimie-1999-A-H-Zewail).

- Lire sa biographie : www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1999/zewail-bio.html

Prix et distinctions

Vincenzo Balzani, Grand Prix 2016 de la Fondation de la Maison de la Chimie

La Fondation de la Maison de la Chimie a créé en 1986 son Grand Prix pour récompenser une œuvre concernant la chimie, au bénéfice de l'homme, de la vie ou de la nature. Ce prix, d'un montant de 35 000 euros, accompagné d'une médaille en argent, est décerné tous les deux ans à une ou plusieurs personnes physiques, quelle qu'en soit la nationalité.

Cette année, la Fondation a choisi de récompenser l'un des plus éminents chimistes italiens : Vincenzo Balzani, professeur émérite à l'Alma Mater Studiorum (Université de Bologne), pour notamment sa contribution remarquable au développement de la photophysique des complexes de coordination, de la photophysique supramoléculaire, du stockage chimique de l'énergie solaire – en particulier dans le domaine de la photodissociation de la molécule d'eau –, et de systèmes dynamiques du type machines, élévateurs, interrupteurs moléculaires. Il succède ainsi à Jean-Pierre Sauvage, lauréat 2014.

Le prix lui sera remis lors d'une séance solennelle le 22 février 2017 à la Maison de la Chimie, à l'occasion du colloque « La chimie et les sens ».

- Pour en savoir plus : http://actions.maisondelachimie.com/grand_prix_de_la_fondation_les%20laureats.html

Recherche et développement

Chimie atmosphérique : les acides gras pas si inactifs qu'on le pensait

Les impacts environnementaux des aérosols atmosphériques (émis par les volcans, incendies ou activités humaines…) sont complexes et encore difficiles à évaluer. Seuls les acides gras, omniprésents dans la composition chimique de ces particules, sont connus pour être inertes vis-à-vis de la lumière visible. Leur dégradation photochimique n'est donc pas prise en compte dans les modèles qui décrivent la composition chimique et la réactivité de l'atmosphère.

Si l'on prend en compte leurs propriétés tensioactives, les acides gras présentent une affinité particulière pour les interfaces de type air/eau comme à la surface des océans ou des aérosols. On les retrouve alors sous forme de films aussi fins qu'une couche moléculaire à l'interface air/eau. Une équipe de l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon, en collaboration avec des chercheurs de Clermont-Ferrand et de Toronto, ont montré que le confinement de ces acides gras à l'interface air/eau introduit des interactions chimiques leur permettant d'absorber la lumière visible pour engendrer des réactions photochimiques [1]. En les irradiant, ils ont en effet observé la formation de radicaux qui conduisent à la formation d'hydrocarbures insaturés ou des produits oxygénés dans le cas d'une atmosphère riche en oxygène. Cette modification de la composition chimique de l'atmosphère n'avait pas été observée jusqu'alors et ses impacts potentiels sur l'environnement négligés.

Les interfaces air/eau étant prépondérantes à la surface de la planète et les acides gras partout présents dans l'environnement, ces réactions devront être prises en compte pour décrire au mieux les différents processus clés pour l'environnement, allant de la physico-chimie des aérosols troposphériques impliqués dans la qualité de l'air et les changements climatiques, jusqu'aux échanges entre l'atmosphère et les océans.

- Source : CNRS, 12/09/2016.

[1] Rossignol S. *et al.*, Atmospheric photochemistry at a fatty acid-coated air-water interface, *Science*, **2016**, *353*, p. 699.

Des microcapteurs chimiques par impression 3D

Parce qu'ils sont stables et présentent des affinités et sélectivités comparables à celles des anticorps, les microcapteurs à base de polymères à empreintes moléculaires (MIP) sont intéressants pour détecter et analyser des molécules (substances naturelles ou synthétiques, médicaments, pesticides ou toxines par exemple). Pour réaliser de tels capteurs, les équipes

Jeu-concours de cuisine note à note

La « cuisine note à note », à ne pas confondre avec la cuisine moléculaire, est la technique culinaire qui utilise des composés purs pour construire des aliments [1].

Le thème retenu pour la 5e édition du concours international est « **les consistances fibreuses et les acidités** ». Pour produire leurs plats, les concurrents pourront utiliser les ingrédients qu'ils souhaiteront (classiques ou purement « note à note »). Ils devront cependant obligatoirement utiliser des acides dans leurs préparations : acides ascorbique (vitamine C), citrique, tartrique, acétique (vinaigre blanc…). Le but est d'obtenir des structures fibreuses ayant de la couleur, de l'odeur, de la saveur… Le jury privilégiera l'emploi de composés purs ou de mélanges de composés aussi inédits que possible. Chaque aliment préparé devra être décrit par une recette et photographié.

Le concours est gratuit et ouvert à tous (avec plusieurs catégories : professionnels de la cuisine, étudiants, grand public). Les meilleures réalisations seront affichées sur plusieurs sites (scienceetgastronomie.com, Forum note à note d'AgroParisTech…) et feront l'objet d'expositions itinérantes.

Inscriptions au concours jusqu'au 31 janvier 2017.

- Pour en savoir plus : herve.this@paris.inra.fr

[1] Voir This H., De quelles connaissances manquons-nous pour la « cuisine note à note » ?, *L'Act. Chim.*, **2011**, *350*, p. 5.

de l'Institut de science des matériaux de Mulhouse (CNRS/UHA), du Laboratoire Génie enzymatique et cellulaire (CNRS/UTC) ont de façon inédite eu recours à la stéréolithographie biphotonique (TPS), un procédé de microfabrication 3D par écriture directe laser [1]. À l'instar des imprimantes 3D commerciales, cette technique offre une grande flexibilité pour la conception et la mise en forme des objets, avec l'avantage de structurer la matière à l'échelle micrométrique, voire submicrométrique.

Ces microcapteurs spécifiques sont synthétisés en une seule étape par copolymérisation autour de la molécule-cible de monomères fonctionnalisés – ce qui est aussi une nouveauté – en vue de reconnaître la molécule à détecter. Après polymérisation, la molécule-cible servant à concevoir le « moulage » est éliminée, révélant ainsi une mémoire moléculaire dans le matériau, *via* la présence de cavités spécialement conçues.

Un point-clé de ces travaux est la mise au point d'une formulation à base de MIP compatible avec les conditions de polymérisation spécifiques à la TPS. Cette formulation a fait l'objet d'un dépôt de brevet compte tenu des applications potentielles dans des domaines stratégiques tels que l'agroalimentaire, l'environnement, l'industrie pharmaceutique et la sécurité [2].

Les microcapteurs chimiques peuvent être interrogés par voie optique ou mécanique. Ainsi, des microleviers MIP résonants ont été fabriqués par TPS et une technique de vibrométrie laser utilisée au laboratoire Intégration du matériau au système (CNRS/Université de Bordeaux/INP) a permis de détecter l'analyte par mesure de la variation de masse associée à sa présence. À terme, on pourrait imaginer que ces microcapteurs soient intégrés dans des dispositifs portables miniaturisés, ou même à notre téléphone mobile pour analyser notre environnement quotidien.

- Source : CNRS, 08/09/2016.

[1] Gomez L.P.C. *et al.*, Rapid prototyping of chemical microsensors based on molecularly imprinted polymers synthesized by two-photon stereolithography, *Adv. Mat.*, **2016**, *28*, p. 5931.
[2] Brevet européen EP 15306031.4, déposé le 29/06/2015.

Et n'oubliez pas les « Actualités web » du site, régulièrement alimentées.
www.lactualitechimique.org

Industrie

Axelera, partenaire du projet SCOT pour la valorisation du CO_2

Co-piloté par le cluster wallon GreenWin et par Axelera, le pôle de compétitivité chimie-environnement de la Région Auvergne-Rhône-Alpes, le projet européen SCOT (Smart CO_2 Transformation) lancé en octobre 2013 vient de se clôturer. Il regroupait la Belgique, la France, l'Angleterre, l'Allemagne et la Hollande, fédérant une communauté de 800 parties prenantes, sept centres de recherche et des clusters de renommée internationale, avec un budget d'environ 2,5 millions d'euros. Financé par l'Union européenne dans le cadre du programme « Régions de la connaissance » (7e PCRD), il visait à stimuler l'innovation, la recherche et le développement technologique européen pour une renaissance industrielle des régions, avec pour objectifs la croissance et la création d'emplois, la transition énergétique et la promotion de l'économie circulaire, en s'appuyant pour cela sur le développement du marché lié à l'utilisation du dioxyde de carbone comme ressource (carburant, matériaux).

Des recommandations faites à l'attention des décideurs politiques européens, des acteurs du monde industriel ainsi que de la recherche et de l'innovation, ont mené à la création de l'Association européenne pour la capture et l'utilisation du carbone, d'une plateforme ou réseau d'innovation et de validation des technologies de capture et utilisation du CO_2, et à la création d'opportunités de croissance économique. À l'horizon 2030-2050, l'Europe s'engage à stimuler le renouveau du secteur et nombreux sont les acteurs d'ores et déjà engagés comme catalyseurs. Le projet aura ouvert une nouvelle page sur la modernisation industrielle de l'Europe.

- Source : Axelera, 30/06/2016.

Total a pris le contrôle de SAFT

Dans le cadre de l'évolution de son mix énergétique, après le rachat en 2011 de SunPower, l'un des leaders mondiaux dans la fabrication de panneaux solaires, le groupe pétrolier a pris en juillet dernier le contrôle à 90 % de la société SAFT après avoir lancé une offre de rachat au mois de mai.

SAFT est le leader mondial dans la conception et la production de batteries de haute technologie. Le groupe est le premier fabricant mondial de batteries à base de nickel et de lithium pour l'industrie, le transport et l'électronique civile et militaire, et le leader mondial des batteries pour l'espace et la défense avec ses technologies Li-ion qui sont également déployées dans les marchés du stockage d'énergie, des transports et des réseaux de télécommunications. Le groupe emploie plus de 4 100 salariés, présents dans 19 pays, avec 14 sites de production.

- Source : Total, 18/07/2016.

Enseignement et formation

Retour sur la finale des 48e OIC

L'équipe française (de gauche à droite) : A. Mesnil, G. Archer, T. Tcheng et A. Coste.

Les 48e Olympiades internationales de la chimie (OIC) se sont déroulées du 23 juillet au 1er août 2016 à Tbilisi en Géorgie(1). La délégation française, sélectionnée en mai dernier, rentre avec **une médaille de bronze et deux mentions honorables** (dont la première juste après les médailles de bronze) : Gaétan Archer (lycée du Parc, Lyon) : médaille de bronze (162e sur 264) ; Astrid Coste (lycée Montaigne, Bordeaux) : mention honorable (171e) ; Alexandre Mesnil (lycée Corneille, Rouen) : mention honorable (176e) ; Titouan Tcheng (lycée Carnot, Dijon) : 208e. Le vainqueur de cette édition est roumain ; il devance trois Chinois et deux Russes. Le classement international est consultable en ligne(2).

La Société Chimique de France et *L'Actualité Chimique*, partenaires de la préparation française aux OIC, félicitent les quatre jeunes chimistes de la délégation 2016 et encourage les prochains participants à préparer l'édition 2017.

En 2019, les Olympiades internationales se tiendront en France. La SCF soutient l'organisation de cette 51e édition et appelle à une mobilisation de l'ensemble des chimistes.

- Pour plus d'informations : contact_oic@societechimiquedefrance.fr

(1) Voir rubrique « En bref », *L'Act. Chim.*, **2016**, *408-409*, p. 142.
(2) www.icho2016.chemistry.ge/medals.php

Livres

Le fixe et le volatil
Chimie et alchimie, de Paracelse à Lavoisier
D. Kahn
234 p., 22 €
CNRS Éditions, 2016

Comme son titre l'indique, ce livre n'est pas une histoire de l'alchimie dans son ensemble. Il se focalise sur la période critique qui vit l'apogée de l'alchimie, mais aussi sa mutation, avec le personnage emblématique de Paracelse (1493-1541) et son déclin, entériné par Lavoisier (1787-1789). La perspective de l'auteur s'exprime dans un jeu sur les mots « fixe/volatil », termes techniques de l'alchimie, qu'il faut entendre ici comme, respectivement, les faits historiques et « *les légendes et préjugés qui ont si longtemps obscurci l'histoire de l'alchimie et de l'ancienne chimie.* »

Dans les deux premiers chapitres, l'auteur retrace brièvement l'histoire de l'alchimie de l'Antiquité au Moyen Âge et s'efforce d'en délimiter le domaine, ce qui ne va pas de soi. L'alchimie peut en effet se réduire à un art de la transmutation visant à transformer les métaux en or. Pour cela, l'alchimiste peut s'appuyer sur une théorie de la matière qu'il va s'efforcer d'approfondir, mais peut aussi se contenter de reproduire mécaniquement des « recettes » piochées dans de prestigieux ouvrages, souvent apocryphes. Roger Bacon (1214-1292) étend le domaine de l'alchimie en y distinguant un aspect théorique, spéculatif, et un aspect pratique, expérimental. En tant que science de la matière, elle traite les sujets délaissés par Aristote : « *De la génération des choses à partir des éléments* [...] *des pierres communes, des pierres précieuses,* [...] *de l'or et des autres métaux ; des soufres, des sels et des encres* [...]. *Quant à l'alchimie pratique, elle consacre les pouvoirs de l'art sur la nature car elle enseigne à fabriquer artificiellement les métaux nobles, les couleurs et d'autres choses de façon bien meilleure et abondante que ne le fait la nature.* »

On voit au Moyen Âge apparaître des difficultés théoriques portant sur la composition des métaux. Selon Aristote, toute matière est constituée des quatre éléments (eau, air, terre et feu), mais l'alchimie arabe avait développé l'idée que les métaux sont constitués de mercure et de soufre. En effet, les minerais étaient très souvent des sulfures et le mercure possède des propriétés tout à fait singulières, comme de dissoudre d'autres métaux. Les alchimistes se sont efforcés de concilier ces deux théories de façon plus ou moins convaincante, osant parfois rompre avec la théorie aristotélicienne. Au plan pratique, de nombreuses techniques de laboratoire ont été élaborées. Mais « pratique expérimentale » ne signifie pas « méthode expérimentale » : un échec ne peut remettre en cause la théorie ; il traduit simplement l'incapacité de l'expérimentateur. Il ne faut pas oublier l'aspect médical de l'alchimie, dont un des buts explicitement assignés était de « prolonger la vie ».

Puis arriva Paracelse. Médecin de formation, il mena une vie mouvementée, en partie légendaire. Il a laissé des écrits théologiques et sociopolitiques particulièrement subversifs par leur extrême tolérance, impubliables à son époque et dont certains sont encore inédits. D'un point de vue alchimique, il ne s'intéressa nullement à la transmutation des métaux en or. C'est surtout à l'alchimie médicale qu'il se consacra, guidé par sa foi chrétienne (« *Dieu, dans son infinie bonté, n'a pas créé de mal qui n'ait ici-bas un remède* ») et à la croyance en un lien organique entre le microcosme et macrocosme, ce qui l'amène à postuler pour tout être humain l'existence d'un « corps sidéral » à côté de son « corps élémentaire ». Sa théorie de la matière se démarque radicalement de l'aristotélisme : toute matière est constituée de trois principes, soufre, mercure et « sel » principe de cohésion. Les quatre entités d'Aristote ne sont plus considérées comme des éléments constituants mais des « matrices » ou des « germes » de la matière. Paracelse fut aussi « chimiste », et l'auteur, à ce stade de son ouvrage, se voit contraint fréquemment d'utiliser le terme d'« (al)chimie », symptôme de l'entrée dans une nouvelle ère de la pensée scientifique. Par exemple, la théorie des trois principes amène à la notion d'analyse chimique ; les faits expérimentaux sont privilégiés face à « l'autorité » ; de nouveaux remèdes sont préparés ou découverts ; la notion de dose apparaît dans l'administration des médicaments. Durant la deuxième moitié du XVIe siècle, le « paracelsisme » connut une forte expansion en donnant lieu à une abondante littérature et, selon les prédictions de Paracelse lui-même, à une « école de charlatans » et une « école de véritables disciples ». Il suscita aussi de violentes oppositions, mais la pensée de Paracelse fut souvent accueillie favorablement par les humanistes, lassés de la sclérose universitaire dans son adhésion inconditionnelle à la médecine hippocratique ou galiénique.

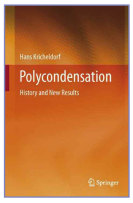
Le XVIIe siècle est qualifié par l'auteur « *d'âge d'or de l'alchimie, essor de la « chimie ».* » On voit se développer un nouveau genre littéraire relatant de multiples expériences de transmutation. Parmi les plus populaires, on peut signaler la « transmutation » du fer en cuivre par dépôt d'une couche de cuivre sur du fer plongé dans une solution cuivrique, ou du cuivre en argent par une réaction analogue d'oxydoréduction. Les théories de la matière s'y développent tous azimuts, avec des auteurs tels que Sendivogius, Van Helmont, Georges Starkey, peu connus (dans le meilleur des cas) des non-spécialistes, cependant que l'aristotélisme, doctrine officielle du catholicisme, fait de la résistance et pour tout dire, on s'y perd un peu. Surtout, le siècle vit apparaître les premiers cours publics d'(al)chimie. En France, le Jardin Royal des plantes médicinales (maintenant Jardin des Plantes) fut le premier lieu institutionnel d'enseignement de la « chymie » qui, comprise comme méthode d'élaboration de médicaments, se sépara progressivement de l'alchimie. La rupture est officialisée à partir du milieu du XVIIe siècle par des articles de l'*Encyclopédie*. L'alchimie ne disparaît pas pour autant au siècle des Lumières, notamment récupérée par les sociétés secrètes (franc-maçonnerie, Rose-Croix), mais aussi pratiquée par des scientifiques comme Newton.

L'œuvre de Lavoisier condamne définitivement les « quatre éléments » : l'air, l'eau ne sont pas des éléments, le phlogistique n'existe pas. Il faut en revanche envisager l'existence d'un plus grand nombre d'éléments, « *non pas que nous puissions assurer que ces corps* […] *ne soient eux-mêmes composés* […] *mais puisque ces principes ne se séparent jamais, ou plutôt puisque nous n'avons aucun moyen de les séparer* […] *nous ne devons les supposer composés qu'au moment où l'expérience et l'observation nous en auront fournis la preuve* », selon les termes de Lavoisier, emprunts d'une remarquable prudence scientifique.

L'alchimie va cependant survivre, de façon de plus en plus marginale chez

les scientifiques, mais trouvera asile dans la littérature romantique où le personnage de l'alchimiste incompris fait écho à celui du poète maudit.
Cet ouvrage est un travail érudit qui permet d'appréhender les multiples facettes de l'alchimie, entre savoirs, charlatanisme et mysticisme.

Patrick Chaquin



Polycondensation
History and new results
H. Kricheldorf
291 p., 129 $
eBook : 99 $
Springer, 2014

Parmi les différentes classes de « step-growth polymerization » (polymérisation par étapes), la polycondensation se différencie de la polyaddition par le fait qu'à chaque étape de condensation, deux molécules se lient de manière covalente pour en produire une seule avec élimination d'une petite molécule.
La première partie de ce livre est consacrée à l'histoire de la polycondensation, qui constitue un élément majeur de l'histoire de la chimie en général, et de celle de la chimie des polymères en particulier, pour au moins trois raisons : les polycondensats d'aminoacides, si essentiels à la vie, ont probablement été les premières formes polymères à apparaître sur Terre ; les polycondensats d'acide lactique ont été les premiers polymères à être synthétisés au laboratoire ; et enfin les polycondensats de phénol et de formaldéhyde ont été les premiers polymères commercialisés sous les noms de Novolac et Bakélite.
Cette partie historique est divisée en cinq chapitres : le premier présente une analyse rare des débuts de la polycondensation jusqu'à l'orée du XXe siècle ; les trois suivants sont dédiés à chacun des ténors que sont W.H. Carothers, P.J. Flory et W.H. Stockmayer ; le dernier, plus diversifié, est consacré à la découverte et à l'essor des principaux polycondensats commerciaux.
L'auteur nous rappelle ainsi que les premières expériences de polycondensation ont été menées sur l'acide lactique avec, en 1833, la première polymérisation du poly(D,L-lactide) par Gay-Lussac et Pelouze. Si la condensation d'eau et la réversibilité de la réaction ont été très tôt comprises, la nature polymère des produits obtenus n'a été suspectée qu'à la fin du XIXe siècle. De même, la compréhension de la nature, linéaire ou cyclique, des oligomères formés a été un processus lent et complexe. La première polymérisation d'un polyamide (en l'occurrence un PA6), l'autre grande classe de polycondensats avec celle des polyesters, n'a été obtenue qu'à la toute fin du XIXe. Le produit de la réaction de phénols et d'aldéhydes a constitué aussi un troisième domaine d'étude important de ce siècle.
Toutefois, au début du XXe siècle, avant Baekeland, aucun des polycondensats étudiés n'avait d'application commerciale. En modifiant les conditions de température et de pression lors de la polymérisation, et en mettant au point un appareil pour réaliser cette polymérisation, il assura le développement rapide de son invention, la Bakélite. Parmi les premières utilisations commerciales de cette résine rigide, dure et résistante à de hautes températures, on trouve tout d'abord les isolants électriques, un domaine alors en pleine montée en puissance. D'autres applications furent ensuite trouvées, telles celle, pour remplacer l'ivoire, des boules de billard.
La seconde partie traite les nouveaux concepts et les nouvelles découvertes élaborés depuis une cinquantaine d'années : les avancées théoriques associées à une meilleure prise en compte des effets de la cyclisation et de la non-stœchiométrie ; les nouvelles topologies de polycondensation issues de l'obtention de polymères hyperbranchés de type « $a_2 + b_n$ », de type « ab_n », et de polymères multicycliques ; la polymérisation par ouverture de cycle (ROP), spécifique de par le passage nécessaire par une première étape d'addition entropiquement défavorisée ; certaines formes ou procédés particuliers de polycondensation tels que la polycondensation par auto-assemblage électrostatique et la polycondensation à l'état solide.
Ce livre constitue un assemblage original entre histoire et science. Les courtes biographies des principales figures historiques de la polycondensation nous rappellent que la genèse de toute science est avant tout une histoire humaine, avec ses gloires et ses drames. La progression du développement des concepts, des principes théoriques et leur application sur des exemples concrets est claire et forme un ensemble cohérent.
Son principal revers réside dans l'accumulation d'erreurs de typographie, en particulier dans la première partie, aussi bien dans le texte que dans les équations mathématiques, chimiques et les schémas réactionnels. La lecture en est considérablement gênée et il est bien dommage qu'un tel livre n'ait pas été revu et corrigé comme il le mérite avant sa publication.
Au final, un lecteur déjà bien éclairé dans ce domaine saura passer outre ces désagréments et pourra trouver alors dans les nombreuses explications et références bibliographiques, des éléments utiles pour parfaire son expertise dans sa partie ou aborder une autre des nombreuses thématiques de la polycondensation.

Thierry Briffaud

À signaler

La révolution thérapeutique sous les trente glorieuses
Faits et anecdotes
C. Monneret
160 p., 41,90 €
Éditions universitaires européennes, 2016

Le dernier Alchimiste à Paris,
et autres excursions historiques dans le tableau périodique des éléments
L. Ohrström
264 p., 19 €
EDP Sciences/Bulles de sciences, 2016

Médicaments, polémiques et vieilles querelles
T. Lefebvre, C. Raynal
176 p., 17 €
Belin, 2016

***La couleur dans tous ses éclats* récompensé une 4e fois !**

La Société Française d'Optique a décerné à l'ouvrage de Bernard Valeur, professeur émérite au Conservatoire national des arts et métiers, le prix Arnulf-Françon 2016 pour son ouvrage paru en 2011 dans la collection « Pour la science » chez Belin.
L'ouvrage s'était déjà vu décerner le prix le Goût des Sciences 2011*, le prix Prisme 2012 (décerné par l'Académie de la couleur) et le prix Roberval 2013.

*Voir l'article de G. Schorsch paru dans *L'Act. Chim.*, **2012**, *360-361*, p. 9.

16-19 octobre 2016
NICE 2016
3rd International conference on bioinspired and biobased chemistry and materials
Nice
- http://sites.unice.fr/site/tarrade/NICE2016

17-20 octobre
CPC 16
Conférence de physique-chimie
Nancy
- http://cpc2016nancy.wix.com/website

17-20 octobre 2016
La mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse
École thématique du CNRS
Cabourg
- http://et-imms2016.sciencesconf.org

19-20 octobre 2016
7th Carbon dioxide utilisation summit 2016
Lyon
- www.wplgroup.com/aci/event/co2

26-28 octobre 2016
64e Congrès de l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC)
Dijon
- www.udppc.asso.fr

2-4 novembre 2016
Food factor Barcelona conference
Barcelone (Espagne)
- www.foodfactor.org

9 novembre 2016
Chimie et grandes villes
Paris
Dans le cadre des colloques « Chimie et... » à la Maison de la Chimie.
- http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-33.html

10 novembre 2016
L'atelier de la nature
Production des savoirs matériels, production matérielle des savoirs
Paris
- danielle.fauque@u-psud.fr

15-18 novembre 2016
GFP 2016
45e Colloque national du Groupe français d'études et d'applications des polymères & 7e Colloque franco-québécois sur les polymères
Marseille
- www.gfp.asso.fr/events/7587

21 novembre 2016
REFRAIN 2016
4e Journée du Réseau francophone du radiocarbone
Gif-sur-Yvette
- https://refrain14c.wordpress.com/2016/07/19/4e-journee-du-reseau-refrain

24 novembre 2016
J'EXCEL 6
6e Journée de l'expertise chimique
Lyon
Thème : Les lasers dans le monde de la science, un outil aux propriétés multiples.
- www.chimie-experts.org/var/secf/storage/original/application/1ad2ebe84185c6667ff3b8344a9a51f6

25 novembre 2016
GSO 2016
Journée du Grand Sud-Ouest
Pessac
- laurent.bouffier@enscbp.fr

28-29 novembre 2016
Proteinov 2016
Protéines : impacts des procédés
Romainville
- www.adebiotech.org/proteinov2016

29 novembre-2 décembre 2016
Pollutec 2016
27e Salon international des équipements, des technologies et des services de l'environnement
Lyon
Thèmes : Environnement, déchets, eau, énergie... et nouveau en 2016 : océan et littoral.
- www.pollutec.com

1er décembre 2016
Batteries redox flow
Paris
Atelier de la subdivision « Électrochimie »
- hubert.perrot@upmc.fr

5-6 décembre 2016
Protein-protein interactions 2016
Londres (Royaume-Uni)
- www.rsc.org/events/detail/21338/protein-protein-interactions-2016

8-9 décembre 2016
PSL Chemical biology symposium
Paris
- https://psl-chemical-biology-2016.com

11-16 décembre 2016
ICOS 21
21st IUPAC international conference on organic synthesis
Bombay (Inde)
- www.chem.iitb.ac.in/icos21

24-26 janvier 2017
Catalysis for fuels
Faraday Discussion
Le Cap (Afrique du Sud)
- www.rsc.org/events/detail/20346/catalysis-for-fuels-faraday-discussion

8-9 février 2017
Energy storage 2017
Paris
- www.wplgroup.com/aci/event/energy-storage-conference

24-25 février 2017
Village de la chimie
Paris
- www.villagedelachimie.org

12-16 février 2017
AMN 8
8th International conference on advanced materials and nanotechnology
Queenstown (Nouvelle-Zélande)
- http://confer.co.nz/amn8

15 février 2017
Biobased world
Cologne (Allemagne)
www.biobasedworld.de/en/home.html

5-7 mars 2017
6th RSC-BMCS fragment-based drug discovery meeting
Vienne (Autriche)
- www.rsc.org/events/detail/23352

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

Lancement des campagnes d'adhésion

La campagne destinée aux étudiants a été lancée début septembre et la campagne générale se fera en novembre. Pour cette nouvelle année, nous envisageons d'établir des adhésions en année glissante, partant du jour de l'adhésion, pour répondre en particulier à la demande des jeunes chimistes, étudiants et doctorants, et pour permettre aux retardataires de pouvoir adhérer à la SCF même en milieu d'année et de bénéficier ainsi le cas échéant d'une année pleine d'abonnement à *L'Actualité Chimique*.

Septième séminaire de la SCF

Pour rappel, le prochain séminaire se déroulera les 28 et 29 novembre, avec pour objectif de réfléchir sur les actions à mener. **Tout adhérent à la SCF est invité à transmettre ses remarques et propositions** aux entités (divisions scientifiques, groupes thématiques, sections régionales, clubs de jeunes sociétaires associés, réseau des jeunes chimistes RJ-SCF) ou au Bureau national **avant le 5 novembre**.

Du côté des sections et divisions

Les entités opérationnelles de la SCF (sections régionales et divisions scientifiques) ont été sollicitées cet été pour répondre à un questionnaire sur leurs activités et leurs besoins. Un grand nombre de réponses sont parvenues et un bilan en sera très prochainement communiqué. Dans le même but de faire travailler en plus grande harmonie ces entités, leurs trésoriers participeront à une réunion commune en octobre.

Une femme future présidente de l'EuCheMS

Lors de l'Assemblée générale de l'EuCheMS (European Association for Chemical and Molecular Sciences), qui s'est tenue début septembre à Séville à l'occasion du 6e Congrès, le professeur **Pilar Goya** (Portugal) a été élue *President-Elec*. Devant entrer en fonction comme présidente dans un an, elle succédera au professeur David Cole-Hamilton, et sera ainsi la première femme à occuper cette fonction.

Coopérations internationales

Forum de Dalian (de droite à gauche) : Zhigang Shuai (CCS), Lee Chang Hee (Corée), Rob van Daalen (Elsevier), Helen Pain (RSC), Gilberte Chambaud (SCF), Claas Klasen (Evonik), Donna Nelson (ACS), Michel Che (SCF), Yu-Tai Tao (Taipei), Xi Zhang (CCS) Denise Creech (ACS), Paul Carton (Elsevier), XX (CCS).

Dans le cadre de la convention signée en 2013 avec la Société Chimique de Chine (CCS), la SCF a participé au Forum international organisé à Dalian en juillet dernier à l'occasion de la conférence biennale de la CCS.
Par ailleurs, une convention de partenariat est en cours de finalisation avec l'American Chemical Society (ACS). Elle devrait être signée avant la fin de l'année pour prendre effet dès 2017.

Le Bureau de la SCF

Prix des divisions 2016

Chimie de coordination

• Dominique Luneau

Ingénieur chimiste de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand, Dominique Luneau obtient son doctorat en 1987. Réalisée au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse sous la direction de J.-P. Tuchagues, sa thèse concernait la synthèse et l'étude des relations entre structure et propriétés magnétiques de complexes polynucléaires du manganèse(II). L'un des résultats majeurs de ce travail a été l'obtention d'un complexe dodécanucléaire du manganèse(II).
Au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination de l'Institut for Molecular Science d'Okazaki au Japon pendant les deux années suivantes, sous la direction de S. Kida et H. Okawa, il s'intéresse à l'utilisation des complexes de dioximes pour l'élaboration d'aimants à base moléculaire, ce qui le conduit à synthétiser les premiers complexes polynucléaires à pont dioximate.
EN 1989, chargé de recherche au CNRS dans l'équipe de Paul Rey au Laboratoire de Chimie de Coordination du CEA-Grenoble dirigé par Jean-Claude Marchon, il va développer jusqu'en 2002 la chimie de coordination des radicaux libres nitronyl nitroxyde pour l'ingénierie d'aimants à base moléculaire. Il s'agit sans doute là d'une de ses contributions majeures à la chimie de coordination. Il a en effet l'idée d'incorporer les radicaux nitronyl nitroxyde, qui sont des bases de Lewis faibles, dans des chélates. Cette recette simple va permettre d'étendre la chimie de coordination des radicaux nitroxydes à la plupart des ions métalliques *d* et *f*, avec plusieurs résultats marquants. Il découvre ainsi la transition de spin moléculaire dans des complexes Cu(II)-nitroxyde qui résulte du basculement réversible thermo-induit d'une interaction antiferromagnétique qui devient ferromagnétique. Il a également synthétisé des polymères de coordination métal-radical qui sont des aimants à base moléculaire à hautes températures de Curie (Tc ~ 50 K).
Il quitte le CNRS en 2002 pour un poste de professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1 où il intègre le Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces et y crée une équipe centrée sur la chimie de coordination et les matériaux moléculaires magnétiques.

On note alors parmi ses résultats marquants : l'obtention de systèmes polymétalliques Cu(II)-Dy(III) à nucléarité contrôlée qui sont des molécules-aimants (SMM, « single-molecule magnet ») ; l'introduction de la chiralité dans les molécules-aimants et l'obtention du premier multiferroïque à base moléculaire ; l'élaboration de systèmes magnétiques à base de complexes de calixarènes et thiacalixarènes avec un exemple rare de polyoxohexavanadate à valence mixte $[V^{III}V^{IV}_5]$; ou encore des complexes osmium-nitrosyl pour le relargage d'oxyde nitrique à usage anticancéreux.

Outre ses activités de recherche et d'enseignement, Dominique Luneau s'est également investi dans la promotion de la chimie, et de la chimie de coordination en particulier, en tant que membre de longue date de la SCF (secrétaire puis vice-président de la section Rhône-Alpes, organisation de la remise des Grands Prix à Lyon en 2012), et par sa participation dans l'organisation de conférences (Journée de la division en 2013, CONCOORD-GECOM, symposium MOLMAT).

Impliqué dans de nombreuses collaborations nationales et internationales, il a développé une grande maîtrise dans la chimie de coordination de systèmes sophistiqués à base d'éléments *d* et *f* avec des résultats marquants tout au long de sa carrière. Ses recherches ont conduit à 159 publications dans des journaux à hauts facteurs d'impact et ses travaux font référence comme l'indique le nombre élevé de citations de ses articles.

Chimie organique

- Prix de la division : **Louis Fensterbank**
- Prix Chercheur avancé : **Nicolas Blanchard**
- Prix Jeune chercheur : **Abderrahmane Amgoune**
- Prix Enseignant-chercheur : **Thomas Poisson**
- Prix de thèse : **Amélie Martin**
- Prix Dina Surdin : **Sébastien Alazet**

Nous reviendrons dans un prochain numéro sur les travaux des lauréats.

ChemPhotoChem
Le nouveau journal de ChemPubSoc Europe

La nouvelle revue, dont la parution est programmée pour janvier 2017, couvrira tous les domaines de la photochimie pure et appliquée, englobant le photovoltaïque, la photopharmacologie, l'imagerie, la chimie analytique et de synthèse.
ChemPhotoChem complète la famille ChemPubSoc Europe qui comprend : *Chemistry-A European Journal*, *European Journal of Organic Chemistry*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, *ChemPhysChem*, *ChemBioChem*, *ChemMedChem*, *ChemCatChem*, *ChemSusChem*, *ChemPlusChem*, *ChemElectroChem*, *ChemistryOpen* et *ChemistrySelect*.

• Pour en savoir plus :
www.chemistryviews.org/details/journal/9638541/ChemPhotoChem.html

Fondation de la Maison de la Chimie

La Chimie et les Grandes Villes

Mercredi 9 novembre 2016

Contact : colloque@maisondelachimie.com
Inscriptions en ligne sur le site :
http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-33.html

Réservez votre journée du **mercredi 9 novembre 2016** pour participer au colloque accessible au grand public à la Maison de la Chimie.

« Les meilleures projections actuelles font état que 70 % au moins de la population mondiale seront des citadins en 2050. Comment faire en sorte que ces villes offrent à tous non seulement les services essentiels que sont l'eau, l'énergie et l'assainissement, mais aussi des conditions de vie favorables à leur bien-être, leur épanouissement et à la santé, c'est-à-dire prendre les mesures nécessaires pour lutter contre le bruit, la chaleur, la pollution ou pour faciliter la mobilité.

La croissance urbaine est une réalité qui nous concerne tous, les défis techniques et organisationnels qu'elle pose sont considérables et le plus souvent transdisciplinaires, mais la chimie y joue toujours un rôle important.
Nous avons donc réuni, avec ce colloque, des spécialistes de ces différents sujets, qu'ils soient représentants d'institutions internationales, architectes, chercheurs universitaires ou industriels, pour faire le point et débattre des apports présents ou attendus de la chimie dans ces domaines.

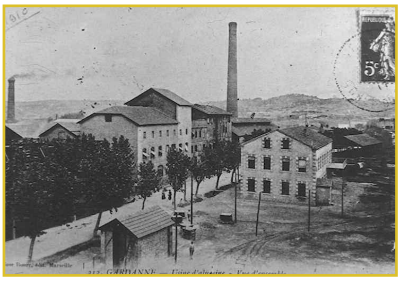
Ce colloque est ouvert à un large public. Je lui souhaite le meilleur succès. Le niveau des interventions se veut accessible à tous pour permettre des échanges fructueux, y compris avec les lycéens, les étudiants et leurs enseignants. Je ne doute pas que ce colloque répondra à leur légitime curiosité sur l'avenir de nos villes. »

Bernard Bigot – Président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

01/07/2016 - Conception graphique : Céline de la Jouanon - Photos : Fotolia Omniascaots, nortonlilly, Jiomelack, wetcritterart

La fabrication de l'alumine à Gardanne et les risques technologiques

À Gardanne dans les Bouches-du-Rhône, on fabrique de l'alumine depuis 1893 à quelques dizaines de mètres de la gare sur la ligne Marseille-Aix, à quelques centaines de mètres du centre de la ville qui était une bourgade de 3 000 habitants et en compte aujourd'hui environ 20 000. La production est stabilisée depuis les années 1960 autour de 500 000 tonnes par an, ce qui fait de cette usine une petite unité au regard des géants australiens ou brésiliens et la plus ancienne usine du monde en activité. Le nombre de salariés directs a frisé les mille pendant la Seconde Guerre mondiale et il est de l'ordre de 400 de nos jours. Jusqu'aux années 1990, la production était exclusivement livrée à l'aluminium (alumine métallurgique) ; elle est actuellement diversifiée (alumines de spécialité). Deux des pères fondateurs de l'industrie de l'aluminium se sont penchés sur son berceau : Karl Bayer est venu mettre au point son procédé et Paul Héroult a dirigé les opérations pendant les années de démarrage. L'usine, rapidement intégrée dans ce qui deviendra Pechiney, est restée longtemps dans le giron du champion national puis elle est passée de mains en mains (Alcan 2003, Rio-Tinto 2007, Altéo 2014).



L'usine d'alumine de Gardanne au début du XXe siècle (Institut pour l'Histoire de l'Aluminium)…

… et de nos jours (photo de l'auteur).

La fabrication de l'alumine a toujours été une activité dangereuse et polluante. Ce fait a longtemps été accepté par les populations environnantes, il l'est à présent beaucoup moins.
La dangerosité interne est la conséquence de la machinerie complexe du procédé Bayer et de l'emploi de la soude pour la décomposition de la bauxite en alumine. Dans les limites de cette contribution, nous écrivons que les acteurs de l'usine ont surmonté la dangerosité interne, la bataille contre les accidents du travail a été gagnée.
La pollution, interne et extérieure, comporte différentes formes : bruits, émanation de poussières de bauxite, de particules dans l'air, enfin et surtout, production de résidus. Ces résidus ou boues rouges ont été stockés du début du siècle à 1966 dans les collines voisines de Bouc Bel Air, puis déversés de 1966 à décembre 2015 dans la Méditerranée par une conduite qui va de Gardanne à Cassis, aujourd'hui inclus dans le Parc national des Calanques. Cette situation est l'objet d'une controverse nationale en cours.

L'arrêt des déversements de résidus solides a été décidé depuis la conférence de 1995 sur la Méditerranée. Il est effectif depuis le 31 décembre 2015 et personne n'en doute. Les acteurs de l'usine sont confrontés à plusieurs questions concernant la gestion des résidus qui s'est dédoublée en résidus solides que l'usine prévoit de compresser et de commercialiser (bauxaline) et résidus liquides qu'elle entend déverser par la conduite à la mer alors qu'auparavant les deux formes de résidus allaient à la mer. Les effluents liquides sont-ils plus nocifs ou aussi nocifs pour la flore et la faune maritime qu'ils ne l'étaient auparavant quand ils étaient mêlés aux solides ? Sont-ils moins nocifs ? Les réponses viendront de l'observation scientifique encadrée et contraignante telle qu'elle est prévue.

L'enjeu est clair : faute de solution appropriée pour la gestion des résidus tant liquides que solides, l'usine devra fermer. L'évocation de la construction d'une autre usine dans le golfe de Fos n'est pas crédible quand on sait l'investissement à prévoir et la nature du décideur final, un fonds d'investissement (HIG). Il est vrai que toutes les raisons qui ont conduit à implanter l'usine à cet endroit sont obsolètes (bauxite, voie ferrée, charbonnages). Faut-il pour autant sonner l'hallali ?
Si l'usine ferme, le coût du désinvestissement et de la dépollution des sols en centre urbain sera considérable. On peut se demander si l'enjeu réel du débat légitime sur l'environnement et la santé n'est pas celui de la responsabilité morale, politique et donc financière de la fermeture. Comment croire que le fonds d'investissement n'y a pas songé ?
Si l'usine ferme, les besoins du marché en alumines de spécialité ne disparaîtront pas car le marché est porteur. Les produits seront faits ailleurs, en Afrique ou en Amérique latine, où l'environnement et la santé sont moins protégés que dans l'Union européenne. Ne serait-il pas plus cohérent de rechercher encore les solutions techniques et économiques afin de trouver un nouveau point d'équilibre entre la production de biens et la préservation de l'environnement et de la santé plutôt que de déplacer le problème qu'une partie de l'opinion européenne ne veut plus voir ?

Dans le contexte de la désindustrialisation, il est indécent d'opposer la disparition d'environ mille emplois, directs et indirects à celle – hypothétique – des pêcheurs de Cassis. Une autre façon de poser la question est de demander si nous pouvons accepter dans l'insouciance géopolitique la fin de la fabrication de l'alumine sur le territoire national.
Ne convient-il pas de maîtriser nos inquiétudes en matière d'environnement et de santé au profit d'une mobilisation du dialogue entre sciences, techniques, production et population ? Ou faut-il s'engager vers d'autres horizons que la production de biens manufacturés et assumer un avenir qui reposerait sur le tourisme et les services aux personnes dépendantes ?

Philippe Mioche
Professeur émérite d'histoire contemporaine
Aix-Marseille Université, Laboratoire TELEMME 7303
philippe.mioche@univ-amu.fr

L'amidon et les matériaux, où en est-on ?

Structure et transformation

L'amidon est le polysaccharide de réserve majeur des plantes supérieures. Il représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles telles que les céréales (30 à 80 % de la matière sèche), les tubercules (60 à 90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). Une fois extrait, il se présente sous la forme d'une poudre blanche dont les volumes de production annuelle de près de 10 millions de tonnes en Europe, en font une matière première abondante et bon marché (moins de 0,5 € le kg).

L'amidon, de formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$, est le polymère de glucose. Il présente deux structures macromoléculaires : l'amylose, essentiellement linéaire et formé de liaisons α-(1-4), et l'amylopectine, très ramifiée, composée d'environ 95 % de liaisons α-(1-4) et de 5 % de liaisons α-(1-6) aux points de branchements (*figure 1*). Leur concentration varie entre 0 % d'amylose (amidon de maïs cireux ou waxy) et 70-80 % (amidon de pois ridé et maïs riche en amylose). Les amidons les plus courants tels que le blé, la pomme de terre ou le maïs normal contiennent 20 à 30 % d'amylose. La masse moléculaire de l'amylose est comprise entre 10^5 et 10^6 g·mol^{-1} et celle de l'amylopectine entre 10^7 et 10^8 g·mol^{-1} selon l'origine botanique [1]. La maîtrise génétique du rapport amylose/amylopectine est une voie de diversification des productions végétales, en particulier pour le blé, le maïs, le pois, le riz, qui pourrait conduire à des productions végétales à finalités préférentiellement non alimentaires.

À l'état natif, l'amidon est sous forme de grains semi-cristallins, dont la taille (1 à 100 µm) et la morphologie (sphérique, lenticulaire, polyédrique...) sont sous contrôle génétique et, en conséquence, fonction de leur origine botanique. Les zones semi-cristallines sont séparées les unes des autres par des régions complètement désordonnées appelées zones amorphes.

La plupart des applications de l'amidon sont fondées sur la disparition des fractions cristallines des grains. Insoluble à froid, l'amidon en présence d'eau peut être simplement transformé par chauffage. En excès d'eau, l'amidon gonfle irréversiblement à partir de 60 °C, la cristallinité des grains disparaît, l'amylose puis l'amylopectine se solubilisent progressivement. C'est la gélatinisation qui conduit à une brusque augmentation de la viscosité de la solution. Un refroidissement conduit à une gélification. Ces propriétés sont très exploitées dans l'industrie alimentaire pour texturer les produits.

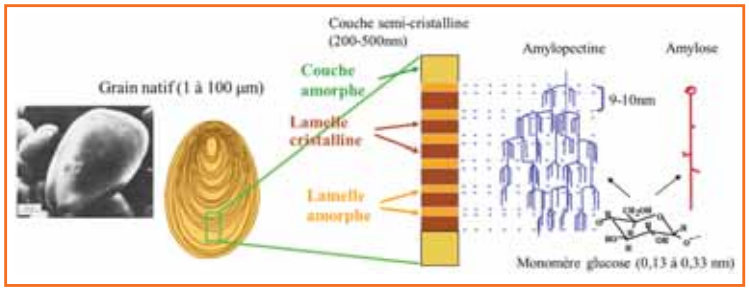


Figure 1 - Principaux niveaux de structure de l'amidon.

À des niveaux relativement peu hydratés, les transitions de phases caractérisant l'amidon sont assez similaires à ce qui est rencontré pour les polymères synthétiques, à la différence près qu'une certaine quantité d'eau reste nécessaire (20 à 30 %) pour éviter la dégradation thermique. L'amidon granulaire peut ainsi être « fondu » à des températures comprises entre 100 à 150 °C environ, suivant la teneur en eau. Cette transformation est couramment réalisée par extrusion, procédé qui combine l'apport d'énergies mécanique et thermique. L'état amorphe de la matière auquel conduit cette opération est caractérisé par une température de transition vitreuse, Tg, qui varie considérablement de plus de 200 °C à 20 °C lorsque la teneur en eau augmente de 5 à 20 %. Le contrôle de la Tg de l'amidon est donc un verrou pour maîtriser les propriétés du matériau. La principale solution pour la stabiliser est l'ajout d'une molécule plastifiante dont la concentration, supérieure à la teneur en eau, permet de conserver l'état caoutchoutique quelles que soient les variations d'humidité ambiante. Le plastifiant le plus courant est le glycérol ; il améliore la résistance à la déformation de cet amidon dit « thermoplastique » qui peut être mis en forme par les mêmes technologies que celles des matières plastiques classiques, telles que l'extrusion, l'injection, le thermomoulage…, ce qui arrange bien les industriels du secteur.

Des matériaux pour aujourd'hui

Malheureusement, l'amidon thermoplastique utilisé tel quel souffre de défauts rédhibitoires pour des applications visant des matériaux de structure. Des propriétés mécaniques faibles, une mauvaise tenue à l'eau, un vieillissement important et une densité élevée (~ 1,4) sont ses caractéristiques les plus pénalisantes. Pour « diluer » ses défauts, l'amidon granulaire ou fondu est mélangé à un autre polymère dans des proportions voisines de 50 % [2]. Ce peut être un polymère pétrolier courant, type polyéthylène, ou biodégradable comme le polycaprolactone, ou bien issu d'agroressources et biodégradable tel que le polybutylène succinate ou le polyacide lactique, lui-même obtenu à partir d'amidon. Un grand nombre de formulations ont ainsi vu le jour ces deux dernières décennies dans lesquelles l'amidon agit comme une charge biodégradable et permet de diminuer le coût de la matière. Les applications commerciales à grands volumes de types sacs biodégradables ou autres objets à courte durée de vie sont à présent largement diffusées.

La modification chimique de l'amidon dans l'objectif de réduire son hydrophilie est également une voie explorée depuis longtemps. Elle est généralement effectuée par greffage ou substitution des groupements hydroxyles (OH) par des groupements ou des chaines hydrophobes. Par exemple, l'acétate d'amidon, le pendant de l'acétate de cellulose, obtenu par estérification à l'anhydride acétique est étudié depuis les années 1940. Dans le domaine alimentaire, la modification est très courante et bien qu'elle doive rester très superficielle, l'impact est majeur sur les propriétés rhéologiques des formulations. En revanche, pour modifier les propriétés des matériaux, il faut viser

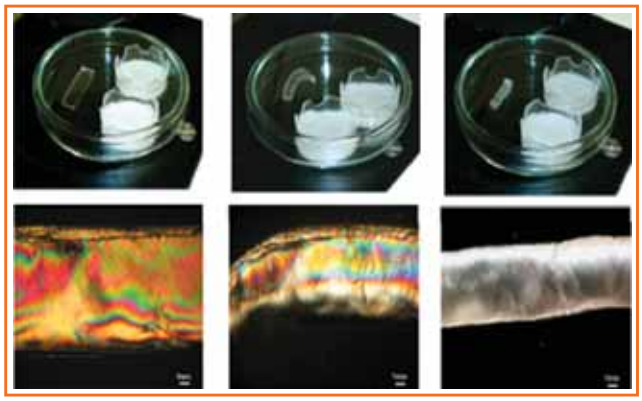


Figure 2 - Mémoire de forme de l'amidon extrudé.
Recouvrance de forme d'un barreau vers un cylindre, en atmosphère humide et relaxation des contraintes résiduelles en lumière polarisée.

des taux de conversion élevés, atteignables pour l'instant par voie solvant organique dont les coûts et l'empreinte environnementale sont trop élevés pour une production à grande échelle.

Des matériaux pour demain

Par rapport aux solutions qui ont été mises en place pour contrer les défauts de l'amidon, il y a d'autres approches qui consistent, à l'inverse, à exploiter ses propriétés intrinsèques. C'est ainsi que depuis quelques années, nous développons des matériaux à mémoire de forme en amidon, sensibles à l'humidité. L'effet mémoire de forme est la possibilité pour le matériau de passer d'une forme macroscopique à une autre forme qui lui a été « programmée », en réponse à un stimulus, généralement une variation de température. Sur l'amidon, l'effet déclencheur est le passage de la transition vitreuse qui peut être franchi par chauffage mais aussi par une prise d'eau lorsqu'il est placé en humidité élevée ou immergé (*figure 2*). Sous leur forme temporaire, les macromolécules d'amidon sont figées dans une structure orientée, tout en restant dans un état amorphe vitreux [3]. Cette structure induit des contraintes mécaniques résiduelles et leur relaxation à Tg vers une structure isotrope stable est le moteur de la mémoire de forme. Cette propriété ouvre un champ d'applications nouvelles pour l'amidon comme des traceurs de température ou d'humidité biodégradables pour des emballages « intelligents », des produits céréaliers alimentaires ludiques et économes en emballage. Ces matériaux sont également prometteurs pour le domaine biomédical, pour le développement de chirurgies peu invasives par l'insertion de dispositifs qui se déploient dans les conditions corporelles.

Les chirurgiens sont en effet très demandeurs de dispositifs implantables et biodégradables pour de courtes durées de vie, de l'ordre de quelques jours à quelques semaines. Comme avec toutes les molécules naturelles, l'amidon est bien accepté psychologiquement par les patients, notamment pour remplir une fonction temporaire. À l'aide des procédés énumérés précédemment, des dispositifs peuvent être facilement mis en forme. Des essais d'implantations de plaques d'amidon sur des rats ont montré une excellente biocompatibilité, notamment lorsqu'il provient de pomme de terre, le plus pur des amidons. Lorsqu'il est mélangé avec 20 % de glycérol, sa résistance en milieu simulant les conditions corporelles peut aller jusqu'à deux mois, grâce à sa capacité à cristalliser [4]. Ainsi, des dispositifs en forme de tube ou même des stents à mémoire de forme ont été développés pour le traitement post-opératoire faisant suite à l'extraction de calculs dans les glandes salivaires (*figure 3*).

Depuis quelques années, la fabrication d'aérogels à partir d'amidon est étudiée. Les aérogels sont des mousses solides de très faible densité (< 0,15 $g \cdot cm^{-3}$), fortement poreuses et qui développent une très grande surface spécifique (> 300 $m^2 \cdot g^{-1}$). Ils sont obtenus à partir de gel d'amidon dans lequel l'eau est échangée par de l'éthanol, qui est ensuite retiré par un procédé d'extraction au CO_2 supercritique. Une version du procédé a été mise au point pour obtenir ces aérogels sous forme de microbilles [5]. L'encapsulation de substances (arômes, principes actifs, pesticides…), les matériaux pour la croissance de tissus vivants, les produits superabsorbants ou encore l'isolation thermique sont des exemples d'applications.

En conclusion, l'amidon est bon marché, abondant, facilement transformé ; il est aussi comestible, thermoplastique, biodégradable, biocompatible… Il reste donc une matière première d'avenir, dans un contexte de durabilité.

[1] Tester R.F., Karkalas J., Qi X., Starch: composition, fine structure and architecture, *J. Cereal Sci.*, **2004**, *39(2)*, p. 151.

[2] Halary J.L. (coord.), Matériaux polymères et développement durable, *L'Act. Chim.*, **2010**, *338-339*, p. 41.

[3] Véchambre C., Buleon A., Chaunier L., Gauthier C., Lourdin D., Understanding the mechanisms involved in shape memory starch: macromolecular orientation, stress recovery and molecular mobility, *Macromolecules*, **2011**, *44*, p. 9384.

[4] Velasquez D., Pavon David G., Chaunier L., Meddahi-Pellé A., Lourdin D., Effect of crystallinity, plasticizer content and botanical origin of starch-based materials on mechanical properties and in vivo tissueintegration, *Carbohyd. Polym.*, **2015**, *124*, p. 180.

[5] Kenar J.A., Eller F.J., Felker F.C., Jackson M.A., Fanta G., Starch aerogel beads obtained from inclusion complexes prepared from high amylose starch and sodium palmitate, *Green Chem.*, **2014**, *16*, p. 1921.

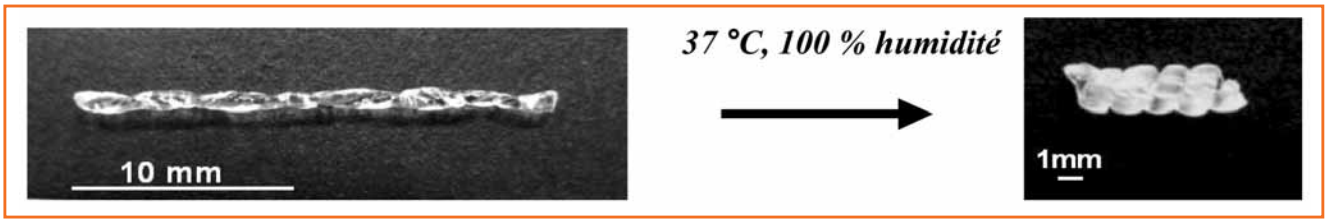


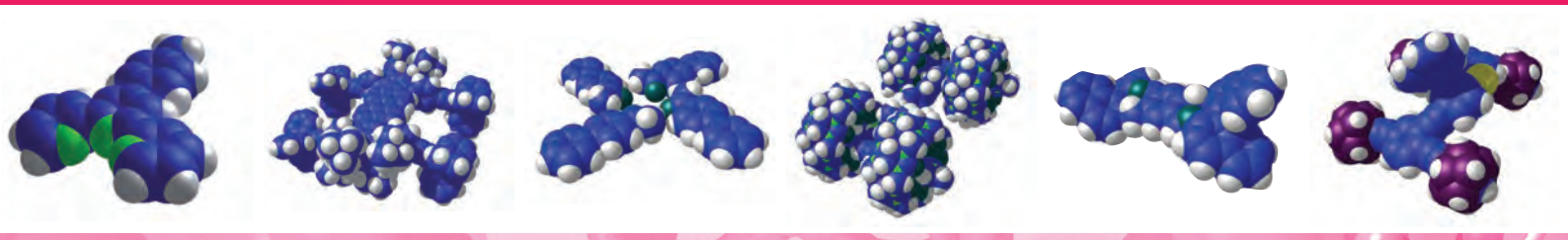
Figure 3 - Stent à mémoire de forme. La forme linéaire se replie en ressort une fois insérée dans le canal.

Cette fiche a été préparée par **Denis Lourdin**, directeur de recherche à l'INRA de Nantes (denis.lourdin@inra.fr).
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.

le dossier

La *NanoCar Race*, première course internationale de molécule-voitures,

par C. Joachim *et coll.*



l'actualité chimique

publié avec le n° 411 de L'Actualité Chimique, octobre 2016

Le dossier de *L'Actualité Chimique*

- Ce dossier est publié pour sensibiliser un grand nombre de lecteurs intéressés aux développements actuels dans le domaine des sciences chimiques. Il s'appuie sur des résultats de recherches pouvant avoir d'importantes conséquences, soit dans le domaine purement scientifique, soit par leurs applications.

- Il s'adresse à un large public de scientifiques : étudiants, chercheurs, professeurs, industriels... désireux de comprendre les évolutions scientifiques, ou tout simplement curieux.

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

La *NanoCar Race*

Première course internationale de molécule-voitures

Christian Joachim, Corentin Durand, Jean-Pierre Launay, Gwénaël Rapenne, Claire Kammerer, Henri-Pierre Jacquot de Rouville, Romain Garbage, David Martrou, We-Hyo Soe, Sébastien Gauthier, Xavier Bouju, Arnaud Lepriol, Pierre Abeilhou, Christian Pertel, Lionel Pettiti, Jean-Noël Fillon, Christophe Collard et Évelyne Prévots

Résumé Une course de molécule-voitures est organisée au CEMES-CNRS à Toulouse. Elle mettra en jeu des molécule-voitures de quelques nanomètres de long qui évolueront sur une piste constituée par les sillons de la reconstruction d'une surface d'or définie à l'atome près. Jusqu'à quatre véhicules pourront être pilotés individuellement en parallèle dans l'enceinte à ultravide d'un microscope à effet tunnel spécial, comportant quatre pointes indépendantes. Cet article retrace la genèse du projet et les premiers entrainements. Au-delà de l'aspect ludique de cette manifestation, on évoquera les innovations, les défis et les problèmes scientifiques qu'elle sous-tend : impression 3D de modèles pour faciliter la communication avec un large public ; synthèse de molécules élaborées comportant ou non des roues ; mode de propulsion basé sur l'effet tunnel inélastique ; calcul d'images pour assurer l'identification et la localisation précise des véhicules ; méthodes de dépôt de quatre types de molécules différentes sur une même surface ; mise au point d'amplificateurs pour très faibles courants tunnel ; commande de quatre pointes depuis une salle de contrôle distante. La préparation de cette course permet déjà d'ouvrir à l'expérience un vaste nouveau champ de recherche : de la fabrication atome par atome des futurs calculateurs quantiques, à la production d'énergie et à sa contribution à l'économie circulaire construisant et déconstruisant nos productions atome par atome.

Mots-clés **Molécule-voitures, microscopie à effet tunnel, reconstruction de surface, manipulation de molécules individuelles, calcul d'images STM.**

Abstract **The *NanoCar Race*: the first international molecule-cars race**
A molecule-car race is organized at CEMES-CNRS in Toulouse. It will involve molecule-cars a few nanometers long moving on a track constituted by the reconstruction grooves of an atomically defined gold surface. Up to four vehicles will be individually controlled in parallel in the ultra-high vacuum compartment of a special scanning tunneling microscope using for independent tips. This paper describes the birth of the project and the first training sessions. Beyond the gaming aspect of this event, several scientific challenges and problems will be detailed: synthesis of complex molecules containing (or not!) wheels; 3D printing of models to facilitate communication with a wide audience; propulsion mode based on inelastic tunneling effect; image calculation to allow the identification and precise location of the vehicles; deposition methods adapted to the case of four types of different molecules on the same substrate; realization of amplifiers for extremely weak tunnel currents; operation of the four tips from a remote control room. The preparation of this race already opens to experience a new field of research from the atom by atom construction of the future calculators, the production of energy and its contribution to circular economy, constructing and deconstructing our productions atom by atom.

Keywords **Molécule-cars, scanning tunneling microscopy, surface reconstruction, single molecules manipulation, STM images calculation.**

Au printemps 2017* se déroulera à Toulouse, au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES) du CNRS, la plus importante course automobile de la saison 2017 : la *NanoCar Race*, tout premier Grand Prix de molécule-voitures. Des « nanocars » – de vraies molécules de seulement quelques nanomètres de long – vont s'élancer sur une piste en or, piste préparée à l'atome prêt. Elles seront chacune pilotées individuellement et en parallèle depuis le monde macroscopique par la pointe d'un microscope à effet tunnel (en anglais « scanning tunneling microscope », STM) d'un genre nouveau, avec quatre pointes au lieu d'une habituellement.

Pilotes et co-pilotes défendront les couleurs de leur pays. Des équipes venues d'Autriche, des États-Unis, d'Allemagne, du Japon, de Suisse et bien sûr de France se préparent à cette compétition depuis des mois. Dans ce dossier, nous racontons l'histoire de cette course unique. Nous présentons certaines des molécules qui vont concourir, leur mode de propulsion, l'équipement où va se dérouler la compétition et les règles de la course, certains des problèmes rencontrés, les retombées scientifiques et techniques de cet événement sur le court et le long terme.

Comment l'aventure a commencé

En juillet 1894, la première course automobile – avec des voitures sans chevaux – au monde était organisée par *Le Petit Journal* entre Paris et Rouen. Cent-deux équipes s'étaient

inscrites, 21 voitures ont effectivement pris le départ pour ces 126 km de course et 17 sont arrivées à Rouen environ sept heures plus tard. Version au nanomètre de ces voitures, le concept d'une molécule équipée de roues ou de pales moléculaires est né cent ans plus tard en octobre 1995 lors d'un séminaire de travail sur une nano-mécanique naissante organisé par IBM sous l'égide de l'OTAN au château de Loch Lomond en Écosse.

À cette période, l'idée était en émergence en Californie, au Texas, à Toulouse, à Zurich, à Strasbourg… Dessins de molécules, synthèses chimiques et expériences sur des molécules-engrenages, des crémaillères, des véhicules et des moteurs moléculaires se sont alors succédés depuis la fin des années 1990. En 1998, nous publions dans *Science*, avec J. Gimzewski d'IBM, le premier article scientifique montrant expérimentalement la mise en rotation d'une seule roue moléculaire à plat sur une surface [1]. La même année, Marek Michalewicz, aujourd'hui chercheur en informatique à Singapour, publie un petit article où cohabitent une roue et un axe moléculaires sans le plan de montage ni la structure chimique du châssis de cette possible voiture macromoléculaire [2].

À l'automne 2012, Paul Weiss, éditeur de la revue *ACS Nano*, nous demande un article de synthèse pour accompagner deux articles scientifiques concernant deux machineries mécaniques moléculaires. Le premier article, écrit avec nos collègues de l'Université de Dresde, décrivait une molécule-véhicule équipée de quatre ailes [3]. Le second, signé par l'équipe du Pr. J. Tour de l'Université de Rice (Texas), décrivait une nouvelle molécule-voiture extrêmement mobile à quatre roues diffusant rapidement sur une surface métallique [4]. Nous avons alors cherché à rendre l'article de synthèse plus attractif pour le lecteur et l'idée est ainsi venue de proposer l'organisation d'une course de molécule-voitures. Après le feu vert de Paul Weiss, cette idée apparaissait pour la première fois dans la littérature scientifique [5].

En parallèle, nous venions juste de publier début 2013, avec G. Rapenne et en collaboration avec le Pr. S. Hla de l'Université de l'Ohio, un article dans *Nature Nanotechnology* sur une véritable molécule-moteur [6]. Suite à ce travail, nous avons été interviewés par un journaliste du *Monde* qui a choisi l'angle de la course de molécule-voitures pour écrire son papier. Devant cette officialisation grand public, nous avons décidé d'organiser vraiment cette course. D'autant plus qu'à la même période, au CEMES-CNRS, nous finalisions la conception avec ScientaOmicron du premier microscope à effet tunnel à quatre pointes et à basse température : le LT-Nanoprobe.

Toujours début 2013, le CNRS lançait son premier concours de communication scientifique. Notre projet de course de molécule-voitures a été l'un des trois lauréats et il était donc désormais également soutenu au niveau national par le CNRS.

L'article du *Monde* de janvier 2013 et notre réussite au concours du CNRS ont poussé la création du premier site web consacré à la course afin de motiver les compétiteurs de différents pays. Il fallait ensuite réunir les fonds nécessaires à l'organisation de la course et pour les travaux de recherche et de transformation du LT-Nanoprobe afin qu'il accueille notre course. Enfin, la course devait trouver son public aux niveaux local, national et international. Dès la publication de l'article du *Monde*, un article conçu par E. Prévots avait été mis en ligne sur le site du CEMES pour annoncer la course. C'est aujourd'hui le site technique de référence des équipes inscrites pour la course, qui y trouvent le règlement, le planning des entrainements, des nouvelles des derniers concurrents inscrits et des détails sur le comité technique de la course[(1)]. La troisième cible, à savoir le grand public, est plus particulièrement visé par le site mis en place par la Direction de la communication du CNRS en novembre 2015[(2)].

À cette même période a eu lieu le lancement officiel de la course lors de Futurapolis, le rendez-vous de l'innovation technologique et scientifique organisé tous les ans à Toulouse par le magazine *Le Point*. Toutes les équipes inscrites à la course ainsi que le constructeur du LT-Nanoprobe étaient présents à Toulouse le 27 novembre 2015 pour dévoiler au public et aux journalistes les équipes et les molécule-voitures imprimées pour l'occasion en 3D. En mars 2016, le Dr. Sylvain Allano, directeur scientifique et des technologies futures chez PSA Peugeot Citroën, et Yvan Lambert, directeur de PSA Sochaux, ont annoncé depuis le Musée de l'Aventure Peugeot à Sochaux le sponsoring de l'équipe française par le groupe PSA Peugeot Citroën. La voiture macroscopique vainqueur de la course de 1894 était une Peugeot. Cet évènement a permis à la *NanoCar Race* d'entrer dans la grande famille des courses automobiles : après les 24 h du Mans, les 38 h de Toulouse ! Il s'agissait du premier sponsor officiel de la course, rejoint depuis par Air Liquide, la Fondation de la Maison de la Chimie, Actia Toulouse, ScientaOmicron, Swiss NanoScience Institute, Toyota Japon, Nanoscience Grand Sud-Ouest, Michelin, EDF, la MGEN, la CASDEN, ELIOR et la revue *Nature Materials*.

La piste, le règlement, les inscriptions et la sélection

La course se déroulera à la surface d'un monocristal d'or ultra pur de 8 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur dont la surface supérieure montre un joli poli optique comme un miroir miniature. Une fois cette petite pastille d'or solidement attachée sur son support et introduite dans l'enceinte ultravide du LT-Nanoprobe, sa surface est préparée afin d'obtenir de larges terrasses cristallines et plates à l'échelle atomique. Nous avons choisi une surface d'orientation cristalline la plus compacte appelée surface Au(111), qui présente des plissements naturels faisant apparaitre un réseau de chevrons assez réguliers [7]. L'espacement entre deux chevrons varie de 4 à 6 nm. La rugosité entre le haut et le bas d'un chevron est de l'ordre de 0,03 nm. La particularité de cette reconstruction de surface est sa structure régulière en zigzag (*figure 1*).

Cette structure particulière de surface se caractérise également par de petites courbures très intéressantes pour organiser une course. Comme il s'agit d'une structure cristalline, elle se reproduit à l'identique sur toutes les terrasses monoatomiques à la surface de la pastille d'or. Seuls les bords de la pastille sont en général endommagés et il faut les éviter. Il existe deux autres intérêts dans le choix de cette surface Au(111). D'abord, les molécule-voitures inscrites pour la course et ayant respecté le règlement (voir *encadré 1*) sont faiblement liées chimiquement à cette surface d'or. Bien sûr, une fois déposées, elles demeurent sur la surface, mais il est assez facile de les déplacer en les faisant diffuser par exemple en augmentant légèrement la température de la pastille. Ensuite, une surface d'or n'est pas une surface très dure. Il est alors possible de recouvrir les pointes du LT-Nanoprobe de quelques atomes d'or en faisant pénétrer chaque pointe très légèrement dans la surface. On peut ainsi et à peu de frais préparer ou reconstruire les pointes du LT-Nanoprobe.

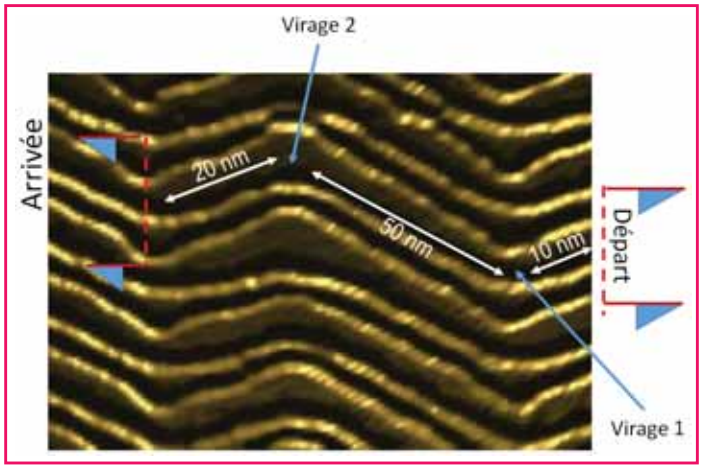


Figure 1 - **Repérage d'une piste simple sur la surface d'or Au(111)**. Image STM en ultravide (UHV) et à basse température (LT) d'une portion de 36,5 nm par 48,6 nm d'une surface d'or d'orientation cristallographique [111]. On remarque les sillons réguliers de la reconstruction naturelle de cette surface dite « à chevrons », présentant deux types d'écartements. La hauteur de chaque chevron perpendiculaire aux sillons est de 0,026 nm. Chaque concurrent inscrit à la course est libre de choisir l'écartement qu'il souhaite entre ses deux chevrons, écartement adapté à la largeur de sa voiture et conservé tout au long de la course. Ce choix détermine donc sa piste de course, délimitée sur l'image par une première ligne droite de 20 nm de long, un premier virage, une longue ligne droite de 50 nm de long, un deuxième virage et enfin une deuxième ligne droite de 20 nm de long. L'écartement de la piste indiquée est de 6 nm. Cette image a été enregistrée sur le LT-UHV-4 STM installé au Pico-Lab du CEMES-CNRS à Toulouse, l'instrument où se déroulera la course de molécule-voitures. Conditions image : I = 300 pA, V = 200 mV. © C. Joachim et C. Durand, Pico-Lab CEMES-CNRS.

Encadré 1

Inscription et règlement de la course

Inscription

Chaque équipe fournit aux organisateurs avant la fin du mois de mai 2016 : (a) le détail de son institution (universitaire, public, privé) ; (b) la conception de sa molécule-véhicule en fournissant le fichier informatique des coordonnées atomiques de la structure atomique de sa molécule-voiture ; (c) le mode de propulsion (préférentiellement inélastique) ; (d) les conditions de dépôt de sa molécule-véhicule sur une surface d'or Au(111) ; (e) une première image UHV-STM de sa molécule-véhicule ; et (f) le nom et la nationalité des pilotes et co-pilotes.

Classes de molécule-voitures acceptées à concourir

Pour la première édition, toutes les molécule-véhicules avec ou sans roues sont acceptées dès lors qu'elles sont composées d'une centaine d'atomes au minimum. Elles doivent avoir un gabarit permettant de s'insérer entre les deux chevrons de la piste d'or et pouvoir être imagées par le LT-Nanoprobe à relativement basse tension (< 500 mV) et pour des intensités de courants tunnels supérieurs à 1 pA. Il est préférable de proposer une molécule-véhicule à quatre roues, un châssis et un moteur embarqué sur le châssis, que ce moteur soit classique ou quantique.

Entrainements

Les informations fournies à l'inscription sont utilisées par la direction de la course pour sélectionner les équipes acceptées à s'entrainer à Toulouse afin d'apprendre les conditions de conduite sur le LT-Nanoprobe. Il n'y a pas de droits d'inscription mais il est demandé à chaque équipe de financer son voyage.

Règlement

* La longueur du chemin à parcourir a été fixée en fonction des entrainements de chaque équipe. En 38 h maximum, ce chemin est constitué d'une première ligne droite, un premier virage à 45°, une deuxième ligne droite (un peu plus longue), un second virage à 45° puis une troisième petite ligne droite. La longueur du parcours par concurrent sera d'environ 100 nm avec une variation possible d'une piste à l'autre de quelques nanomètres, notamment à cause de la courbure des chevrons qui n'est pas identique à l'atome de surface prêt d'un chevron à l'autre.
* Les lignes de départ et d'arrivée seront marquées chacune par deux molécules non utilisées pendant la course et non utilisables. Le commissaire de piste est chargé d'assurer l'équivalence entre les quatre pistes.
* Une fois la piste choisie et reconnue par chaque équipe, il est impossible d'en changer sous peine de disqualification. Par contre, il est autorisé de prendre des déviations en passant par d'autres chevrons pour éviter un virage ou en cas de sortie de route par exemple, mais il faut ensuite impérativement revenir sur la piste initiale avant de passer la ligne d'arrivée.
* Il se peut que pendant les 38 h maximum que va durer la compétition, un pilote perde ou casse sa molécule-voiture. Il devra déclarer cette perte au commissaire de piste et sera alors autorisé à changer de molécule-voiture à condition qu'il reparte du point exact où il a perdu sa voiture.
* Une molécule-voiture bloquée par exemple dans un virage n'est pas une molécule cassée. Le pilote devra alors essayer de décoincer coûte que coûte sa molécule ou alors de la détruire en prenant le risque de détruire également l'apex de sa pointe. S'il y parvient, il pourra alors choisir une nouvelle molécule-voiture.
* Pour faire avancer sa molécule-voiture, un pilote ne peut pas la pousser mécaniquement avec sa pointe. Il est également interdit de la coller sur l'apex de la pointe du microscope à effet tunnel et de l'amener sur la ligne d'arrivée en la transportant ainsi. Pendant la compétition, l'apex doit uniquement servir à apporter l'énergie nécessaire à la propulsion mais sans toucher la molécule. Le commissaire de piste a été entrainé pour détecter dans le courant tunnel l'utilisation d'un mode mécanique de propulsion. Le mode de manipulation mécanique est juste autorisé pour amener et aligner une molécule-voiture sur la ligne de départ.
* Il est interdit de changer sa pointe au cours de la compétition. Si un pilote détruit légèrement l'apex de sa pointe, il peut le reformer en utilisant une légère indentation de sa pointe dans la surface d'or qui a été choisie à cet effet. Il peut également appliquer une petite impulsion de tension à sa pointe à la condition expresse de ne pas perturber la course des autres concurrents.
* Juste avant la course, la dernière séance d'entrainement collective à Toulouse sur le LT-Nanoprobe permettra de déterminer les quatre équipes qualifiées pour cette première édition.
* Sera déclaré vainqueur par le directeur de course, la voiture qui aura franchi la première sa ligne d'arrivée ou qui s'en approchera le plus au bout de 38 h maximum. Cette limite de 38 h est imposée par la réserve d'hélium liquide du cryostat refroidissant les microscopes à effet tunnel du LT-Nanoprobe.

D'une largeur légèrement inférieure à 6 nm pour les plus larges, la surface plane présente entre deux chevrons est un espace idéal pour définir une piste de course. Délicatement positionnée sur la petite surface entre deux chevrons, une molécule-voiture pourra facilement être conduite le long de ces deux chevrons. Si la surface est maintenue à très basse température, cette voiture sera naturellement guidée par les bords des deux chevrons pour éviter sa diffusion au hasard sur la surface.

La course de molécule-véhicules se déroulera le long de ces chemins naturels plats et stables apparaissant à la surface d'un cristal d'or. Comme montré sur la *figure 1*, les courbures le long des chevrons forment autant de virages que les pilotes devront apprendre à négocier pour passer d'une portion rectiligne à une autre le long de deux chevrons. La course se déroulant en parallèle, chaque pilote devra

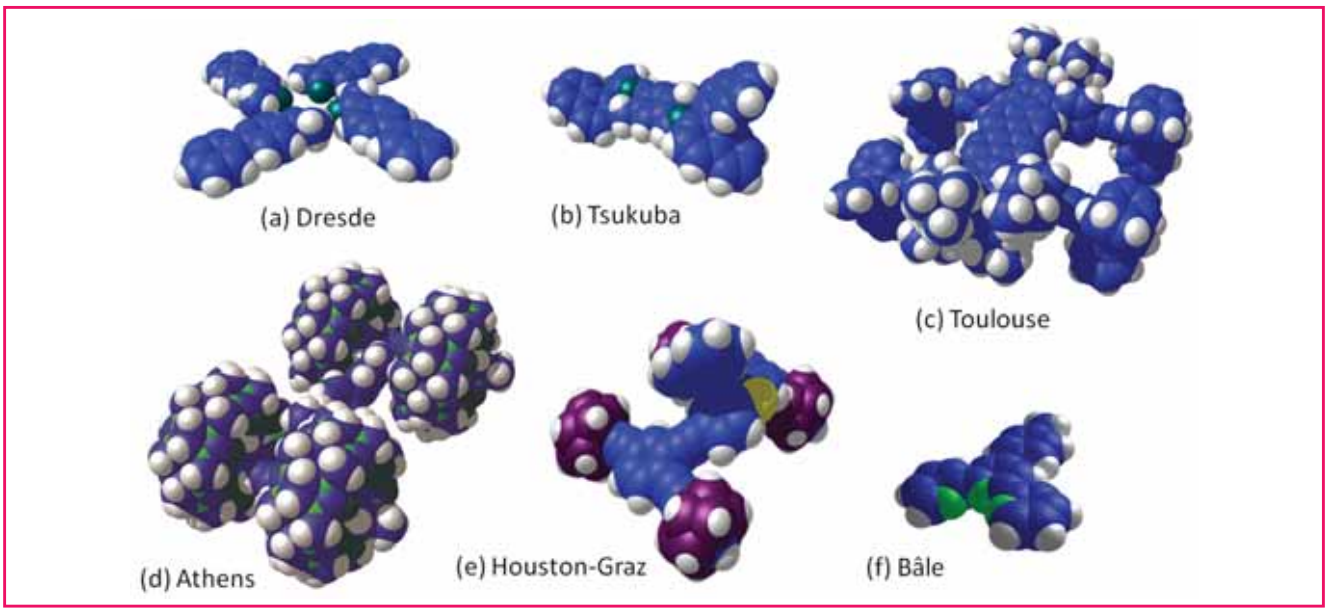


Figure 2 - Modèles moléculaires des six molécule-véhicules retenues pour la course, dont quatre prendront le départ au printemps 2017 après les séances d'essai pour déterminer les molécules les plus rapides et les plus aptes à prendre les virages le long des sillons sur la surface d'or Au(111).

choisir sa meilleure piste. La surface de la pastille d'or sera partagée en quatre secteurs équivalents, une par pointe du LT-Nanoprobe. Le commissaire de piste attribuera un secteur par équipe retenue pour la course après les séances d'entrainement. Dans un secteur – un petit triangle de 3 mm de base et 4 mm de côté –, chaque équipe choisira sa meilleure succession de lignes droites et de virages le long des deux mêmes chevrons, ce qui constituera sa piste. La distance à parcourir, portée au règlement de la course, a été discutée au cours d'une réunion extraordinaire avec toutes les équipes à Toulouse le 25 novembre 2015. Le commissaire de piste s'assurera de l'équivalence des pistes choisies par chaque équipe.

Les molécule-voitures seront amenées sur la piste grâce un dispositif ultravide spécialement conçu par l'équipe technique de la course au CEMES. Il servira certainement dans le futur pour des expériences sur d'autres molécule-machines comme des calculateurs moléculaires ou des trains de molécule-engrenages. Au début de la compétition, des millions de molécule-voitures seront évaporées par chaque équipe et par secteur de course sur la surface d'or. Avant la course, chaque équipe devra donc nettoyer sa surface pour dégager complètement la piste choisie en accord avec le commissaire de piste. La *figure 1* montre un secteur de la surface d'or complètement nettoyé. Ce nettoyage pourra commencer avant la course et utilisera les capacités de manipulation moléculaire mécanique des microscopes à effet tunnel. Quelques heures seront nécessaires à chaque équipe pour un nettoyage complet d'une petite portion de leur secteur.

En respectant les conditions d'inscription (voir *encadré 1*), six équipes ont été acceptées pour des séances d'entrainement à Toulouse sur le LT-Nanoprobe afin de gagner leur place pour concourir. Parmi elles, trois molécule-véhicules sont équipées de roues moléculaires, et trois n'ont pas de roues, mais une paire de pales ou de deux à quatre ailes (voir *figure 2*).

Ces séances d'entrainement se déroulent sur un an et ont débuté en mars 2016. Nous avons adopté la même organisation que pour une course automobile « classique » : entrainement sur un circuit privé à la charge de chaque équipe, par exemple dans son laboratoire d'origine, puis entrainement individuel sur le LT-Nanoprobe de Toulouse et finalement entrainement par une répétition générale de la course juste avant celle-ci. Sur les six équipes sélectionnées (voir *figure 2*) et à la mi-septembre 2016, quatre avaient réussi à imager leur molécule-véhicule et trois à la faire avancer sur leur circuit privé. Deux autres avaient encore des difficultés pour établir les conditions de sublimation de leur molécule-voiture. Les équipes de Dresde et de Bâle ont réussi leur entrainement individuel à Toulouse, l'équipe de Rice-Graz a rencontré des difficultés d'imagerie au cours de son entrainement en juin 2016 et l'équipe de Toulouse s'apprête à s'entrainer à domicile en novembre 2016. Toutes ces séances d'entrainement sont essentielles afin d'optimiser les molécule-voitures et les conditions de conduite, et également pour les organisateurs toulousains afin de pousser la technologie du LT-Nanoprobe où se déroulera la course avec l'aide du partenaire ScientaOMicron.

Conception et synthèse des molécule-voitures

Mettre des roues sur un châssis moléculaire

Sur un châssis moléculaire, les roues sont bien sûr un des éléments mécaniques clés d'une molécule-véhicule [5]. Comme à l'échelle macroscopique, les roues moléculaires permettent d'éloigner légèrement le châssis de la surface support afin d'abaisser la barrière de diffusion latérale de la molécule-véhicule en diminuant les interactions électroniques châssis-surface. De simples pieds moléculaires pourraient suffire, mais dans ce cas, le mouvement sur la surface demanderait beaucoup plus d'énergie car il faudrait déclencher un mouvement de basculement de chaque pied moléculaire pour faire avancer la molécule [8]. Comme dans le monde macroscopique, la rotation autour d'un axe est en général énergétiquement plus favorable.

Le premier véhicule à deux roues et deux pieds : la brouette moléculaire

En 2002, l'équipe de Toulouse a publié la conception [9] puis en 2003 la synthèse [10] de la première molécule-véhicule équipée d'un châssis, de deux roues à l'avant et de deux pieds à l'arrière (*figure 3*). Le but de ce véhicule était d'observer le mouvement de rotation des deux roues avant en maintenant la partie arrière de son châssis loin de la surface grâce aux deux pieds moléculaires arrière. La rotation des deux roues devait provoquer un mouvement de va-et-vient vertical de la partie avant du châssis supportant les deux essieux et les roues, en choisissant des roues sans bande de roulement [9]. Lors d'une poussée arrière par la pointe du STM, ce mouvement de basculement aurait dû provoquer une oscillation mesurable de l'intensité du courant tunnel passant au travers des roues.

Les premières manipulations avec un STM ont été tentées courant 2004 [11], mais les roues triptycène utilisées interagissaient trop avec la surface métallique et la molécule-brouette n'avançait pas. Il fallait donc passer à des roues plus rigides, interagissant moins avec la surface métallique, et tant qu'à faire monter quatre roues sur le châssis au lieu de deux. Les premières molécule-véhicules étaient nées en passant de la molécule-brouette à la molécule-charrette.

Le premier véhicule à quatre roues

En 2005, le Pr. J. Tour de l'Université de Rice (Texas) a publié la synthèse et la manipulation moléculaire par STM du premier nanovéhicule composé d'un châssis et de quatre roues [60]-fullerène indépendantes [12]. Son châssis à chaînons oligo(phényléthynylène) est relativement flexible (*figure 4*). Toutefois, les roues [60]-fullerène sont beaucoup plus rigides que les roues triptycène de l'équipe de Toulouse car les molécules C_{60} offrent des bandes de roulement. Les molécules ont été synthétisées et déposées sur une surface d'or Au(111). Grace à ces nouvelles roues, il a été démontré que cette première molécule-véhicule se déplaçait sur la surface *via* la rotation de ses fullerènes.

La molécule-véhicule de J. Tour apparait dans l'image STM sous la forme de quatre lobes correspondant aux quatre fullerènes (*figure 4b*). À 20 °C, toutes les molécules sont immobiles du fait de la forte interaction entre les fullerènes et la surface d'or, alors qu'à partir de 170 °C, elles deviennent mobiles. À 200 °C, les mouvements des molécules sont encore suffisamment lents pour être visualisés par STM et il a été observé que les molécule-véhicules suivent un mouvement de translation dont la direction est perpendiculaire à l'axe des essieux. J. Tour a alors avancé l'hypothèse que lorsque le mouvement de sa molécule à roues est linéaire, les quatre roues tournent en même temps et de façon synchronisée. Afin de confirmer la rotation des fullerènes lors du déplacement de la molécule-véhicule, deux trimères de C_{60} **A** et **B** ont été synthétisés et étudiés par l'équipe de J. Tour (*figure 5*). En suivant la même séquence expérimentale que dans le cas de la molécule à quatre roues, il a été montré qu'une fois l'échantillon porté à 225 °C, le trimère **A** pivotait autour de son axe de rotation alors que le trimère **B** restait immobile. De plus, aucun mouvement de translation notable n'a été enregistré, ni pour **A** ni pour **B**, ce qui confirme que la rotation des roues [60]-fullerène est impliquée dans le déplacement de ces molécules.

De nouvelles roues

Le fragment triptycène, avec sa forme tridimensionnelle, a été le premier groupement chimique à être utilisé comme roue moléculaire pour concevoir des nanovéhicules comme la molécule-brouette [9]. L'équipe de Toulouse a étudié de manière approfondie la rotation de ces roues moléculaires montées simplement sur un essieu moléculaire, reprenant ainsi la partie avant de la molécule-brouette (*figure 3*). Leur rotation a été mise en évidence par STM, la pointe du

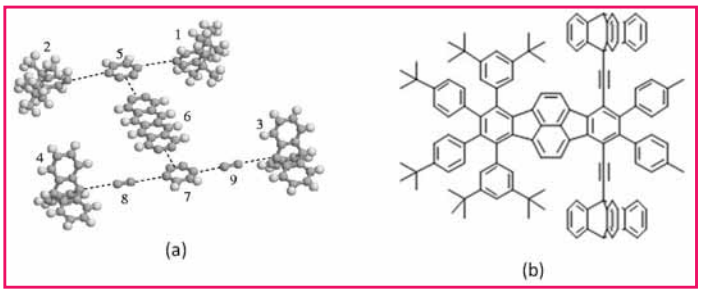


Figure 3 - (a) Le premier concept de molécule-brouette. La partie arrière comprend un groupement phényle (5) et deux pieds di-*tert*-butylphényle (1 et 2). La partie avant (7) est également constituée d'un groupement phényle, relié de manière covalente à deux groupes acétylényle (8 et 9) constituant les axes de rotation des roues de la brouette, et des deux roues triptycène (3 et 4). Les parties avant et arrière sont liées chimiquement *via* un châssis modèle tétracène (6). (b) La molécule-brouette finale synthétisée par l'équipe de Toulouse en 2003.

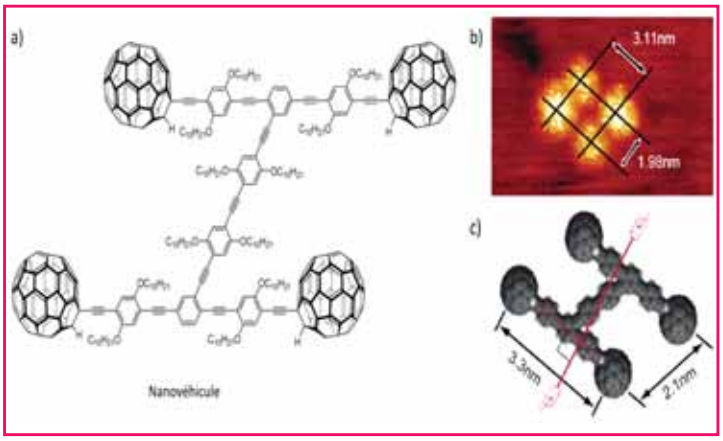


Figure 4 - a) Structure chimique de la molécule-véhicule de J. Tour. b) Image STM sur Au(111) (60 pA, 0.4 V), les distances mesurées entre les C_{60} sont de 3,11 et 1,98 nm. c) Modèle moléculaire du nano-véhicule. Les distances inter-C_{60} ont été calculées à 3,3 et 2,1 nm. La flèche rouge représente la direction attendue pour le mouvement de roulage.
Adaptée de [12] avec la permission de *NanoLetters*, © 2005 American Chemical Society.

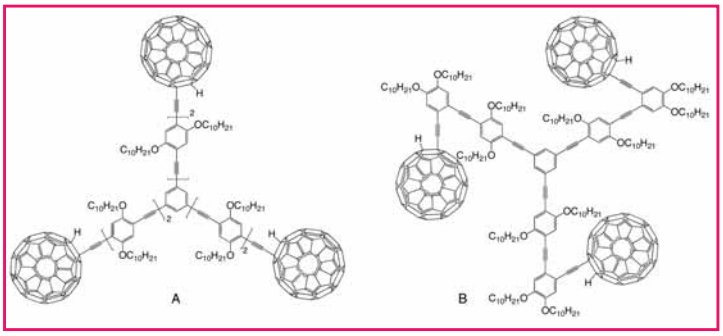


Figure 5 - Structures chimiques des trimères **A** et **B** utilisées par J. Tour pour explorer la direction du mouvement de sa molécule-voiture.

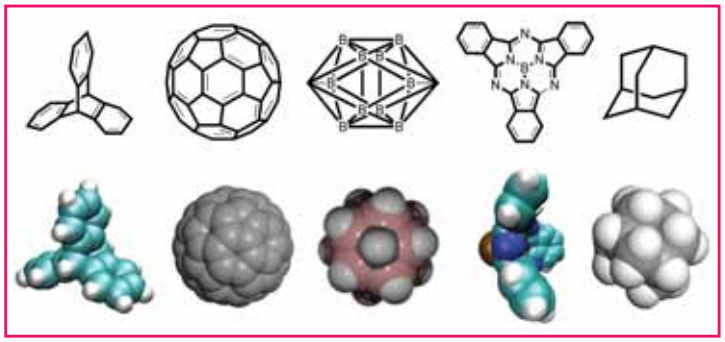


Figure 6 - Exemple de différentes roues moléculaires équipant les molécule-véhicules actuelles. De gauche à droite : roue triptycène de Toulouse, roue C_{60} de Rice, roue *p*-carborane de Rice, roue subphthalocyanine de Toulouse et roue adamantane de Rice-Graz.
Adaptée de [5] avec la permission de *ACS Nano*, © 2013 American Chemical Society.

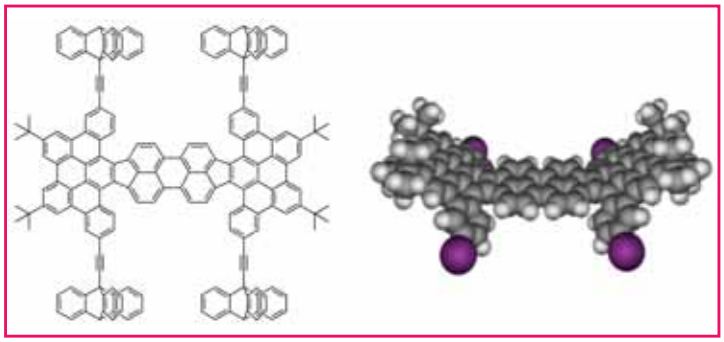


Figure 7 - Structure chimique de la molécule-véhicule toulousaine (gauche) et son modèle moléculaire tridimensionnel (vue de côté) illustrant la courbure du châssis aromatique (droite). Par souci de clarté, les boules mauves remplacent les roues éthynyltriptycène.

microscope permettant à la fois d'imager la molécule, de la pousser sur une surface de cuivre et d'enregistrer en temps réel le courant tunnel allant de la pointe à la surface au travers de la molécule à deux roues, ce qui a permis de prouver que cette molécule se déplaçait bien avec la rotation d'une ou deux de ses roues [13].

Après les roues C_{60} et triptycène, d'autres types de roues ont été synthétisés et utilisés comme représenté sur la *figure 6* [5]. Ainsi, l'équipe de J. Tour inscrite à la course a été l'une des plus prolifiques en conception et synthèse de roues moléculaires montées sur essieux. Afin de pallier les problèmes de solubilité inhérents à l'utilisation des C_{60} lors des synthèses chimiques des molécule-véhicules, une seconde génération de roues fondées sur des dérivés de type *p*-carborane a été développée [14], puis dernièrement des roues adamantane [4]. Ces dernières étaient annoncées comme étant les plus mobiles sur une surface et équiperont certainement la molécule-voiture de l'équipe Rice-Graz inscrite à la course.

L'équipe de Toulouse a aussi synthétisé de nouvelles roues dérivées de subphthalocyanines qui semblaient très prometteuses (*figure 6*). En effet, les fragments subphthalocyanine combinent la rigidité de leur structure moléculaire avec une forme en bol qui devait empêcher leur parallélisation avec la surface, minimisant ainsi leur interaction [15]. On reconnait presque la forme des roues qui équipaient les Rover sur la lune. Malheureusement, leur connexion par une liaison B-C s'est avérée très fragile lors de l'étape de dépôt sur surface, 80 % des roues se détachant de leur essieu [16].

La molécule-voiture de l'équipe de Toulouse

La molécule-voiture synthétisée à Toulouse et enregistrée pour la course est basée sur un nouveau châssis polyaromatique connecté à quatre roues à travers une fonction alcyne jouant le rôle d'essieu (*figure 7*) [17]. La conception de cette molécule combine la présence d'un châssis polyaromatique rigide avec une géométrie incurvée, ce qui lui permet d'allier la robustesse de sa structure aromatique et la faible interaction de sa plateforme incurvée avec la surface de la piste. Originalité pour les applications futures, elle comporte aussi une vraie zone de chargement entre ses quatre roues pour tenter de transporter quelques autres molécules déposées au centre de son châssis. Les fonctions alcyne permettent quant à elles d'avoir une faible barrière de rotation de la roue par rapport au châssis.

La propulsion des molécule-véhicules

La propulsion contrôlée d'une molécule-véhicule sur la piste représente un défi pratique : comment amener de l'énergie au plus près de la molécule ? Mais également un défi conceptuel majeur : comment concevoir la molécule pour que cette énergie soit utilisée au mieux pour la conduire ? Rappelons tout d'abord que la méthode triviale qui consisterait à pousser ou tirer directement la molécule adsorbée sur la piste avec la pointe du STM pour gagner la course [18] est interdite par le règlement (voir *encadré 1*). Le pilote est autorisé à approcher l'apex de la pointe de la molécule-voiture, mais seulement pour lui fournir de l'énergie sans la déformer mécaniquement. La direction du mouvement doit résulter pour tout ou partie de la structure de la molécule-véhicule. La présence des bords de chevrons aidera certainement au guidage de la molécule pendant la course comme une sorte de glissière (*figure 1*).

Avec l'avènement de ces molécule-voitures, on reparle aussi du démon de Maxwell, *i.e.* de concevoir puis de synthétiser des molécule-voitures capables d'avancer de manière permanente et dans une seule direction uniquement en capturant une petite partie de l'énergie thermique de la surface [19]. L'idée principale est ici d'inclure un groupement moléculaire jouant le rôle de cliquet afin que l'énergie thermique capturée par la molécule-voiture sur sa surface lui permette d'avancer tout en restant dans son état électronique fondamental. Mais le principe de micro-réversibilité s'applique très bien à une seule molécule sur une surface. Cela signifie que tous les degrés de liberté mécaniques de la molécule-voiture sont à la même température effective et que la molécule-voiture n'avancera pas « toute seule » juste parce qu'elle est supportée par une surface.

Alimentation en passant par des états excités de la molécule

Une molécule-voiture a donc besoin d'un apport d'énergie très localisé pour que le pilote n'excite pas une autre molécule-voiture aux environs, ce qui serait fâcheux pour mener une course. Pour la compétition, les organisateurs ont donc privilégié dans le règlement l'effet tunnel inélastique car il s'agit effectivement d'un effet très localisé d'une précision de l'ordre de quelques picomètres.

Une analogie macroscopique peut ici être faite avec les auto-tamponneuses des fêtes foraines (*figure 8*). Chacune reçoit son énergie par une perche frottant sur un grillage, mais la direction et le sens de propagation sont fixés par la structure complexe (et non totalement visible) constituée par

le moteur électrique, le dispositif de braquage des roues avant… et le conducteur !

Pour une molécule-voiture, le moteur embarqué sur le châssis ou les roues de cette molécule peut ici avoir deux acceptations. Le moteur peut d'abord être classique comme pour les auto-tamponneuses macroscopiques, avec des groupements chimiques actifs mécaniquement et montés sur le châssis moléculaire. Des pieds ou des roues viendront prendre appui sur la surface support pour faire avancer la molécule-voiture avec par exemple un effet de basculement mécanique. C'est le cas des molécule-voitures des équipes Rice-Graz et de Tsukuba (*figure 2*). Mais même déposée sur une surface, une molécule-véhicule est avant tout un objet intrinsèquement quantique. Le moteur du véhicule peut donc également être quantique puisque se déplacer pas à pas (c'est-à-dire atome par atome) sur une surface ne nécessite pas forcément de prendre un appui au sens classique du terme sur cette surface. Pour avancer quantiquement, il est possible de déformer l'état fondamental de la molécule-voiture ou/et de jouer avec ses états électroniques excités. C'est par exemple le cas des molécule-voitures de Dresde et de Bâle (*figure 2*). Dans ces voitures, il n'y a pas de moteur apparent au sens classique du terme, *i.e.* pas de mouvement de rotation ou de basculement d'une partie de la molécule. Nous entrons alors en plein dans une ingénierie quantique des molécule-voitures, ingénierie jusqu'à présent réservée aux calculateurs quantiques.

Rappelons qu'avec l'effet tunnel *élastique* (le plus commun) utilisé dans le fonctionnement d'un microscope à effet tunnel (STM) (voir *encadré 2*), il n'y a pas de dissipation d'énergie dans la jonction tunnel « pointe métallique-molécule-surface métallique ». Un électron tunnel traverse la molécule à énergie constante et subit une relaxation dans le métal d'arrivée. Au contraire, avec l'effet tunnel *inélastique*, une petite perte d'énergie a lieu dans la molécule. Ce processus se produit relativement rarement (typiquement une fois sur 10 000 électrons transférés au travers de la molécule), mais le nombre total d'électrons traversant la jonction tunnel du STM est tellement grand (des milliards par seconde pour un courant de quelques picoampères) que les conséquences de l'effet tunnel inélastique sont mesurables. Un peu d'énergie peut être ainsi collectée par la molécule. Au concepteur de la molécule-voiture d'apprendre à utiliser cette énergie pour faire avancer sa voiture.

Amener de l'énergie à une molécule-voiture signifie également qu'à un moment donné, la molécule-véhicule passera dans un état excité, et ceci que le moteur soit classique ou quantique [3]. Les états excités servant de voie d'entrée à l'énergie sont de nature électronique, donc situés en général

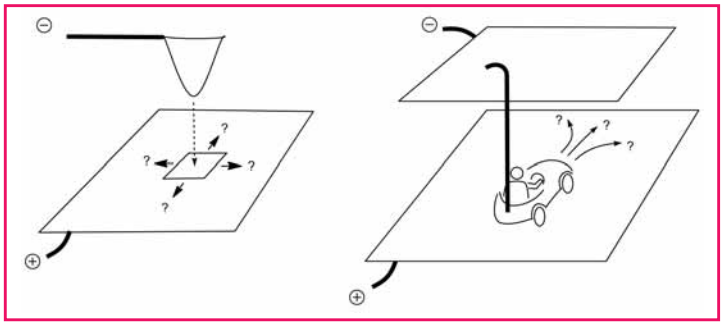


Figure 8 - Analogie entre l'alimentation électrique d'une molécule-véhicule activée par la pointe d'un STM et celle d'une auto-tamponneuse de foire. Dans les deux cas, le courant circule verticalement et induit un déplacement horizontal, plus ou moins contrôlé.

à quelques électrons-volts au-dessus de l'état fondamental des molécule-véhicules inscrites à la course. Il faudra donc appliquer une tension de l'ordre de quelques volts à la jonction tunnel du STM pour atteindre ces états et faire avancer la voiture [3]. Comme en photochimie, ces états vont comporter une série de niveaux vibrationnels. Mais à la différence de la photochimie, il n'y a pas ici de règle de sélection et les transitions ne sont pas verticales [20]. L'apport d'énergie vient du « bruit de grenaille » (« shot noise »), bien connu des électroniciens, selon le processus suivant : les électrons passent un par un au travers de la molécule mais selon un processus aléatoire dans le temps, avec des fluctuations des charges portées par les électrodes, car après le transfert d'un électron tunnel, ces charges ne sont pas instantanément et de manière synchrone compensées par la source de courant. Il y a donc un temps d'attente non synchrone entre un transfert d'électron et le suivant. C'est ce qui crée le bruit de grenaille d'une puissance de bruit en général différente du bruit thermique de la surface [21].

Pour décrire le phénomène d'apport d'énergie à la molécule-véhicule, raisonnons avec un modèle basé sur la notion de courbe, ou plus généralement de surface d'énergie potentielle de la molécule-véhicule. Sur de tels diagrammes, l'abscisse est une coordonnée de réaction au sens des chimistes. Il s'agit ici par exemple de la position de la molécule-véhicule sur la surface support selon deux degrés de liberté moyens de tous les atomes de la molécule (avant-arrière/droite-gauche). Pour simplifier encore la présentation, considérons un seul degré de liberté : avant-arrière. La structure atomique de la surface supportant la molécule impose par ailleurs une périodicité à ces courbes d'énergie potentielle dans la direction de déplacement.

Pour expliquer un mouvement se déroulant dans une seule direction, on a intuitivement tendance à demander que la courbe d'énergie potentielle soit en forme de dents de scie « asymétriques », c'est-à-dire présentant des pentes différentes de part et d'autre des maxima (*figure 9*, comparer (a) et (b)). Mais le raisonnement et les simulations informatiques montrent qu'en évoluant seulement sur une seule courbe d'énergie potentielle (correspondant à l'état fondamental de la molécule-voiture), on ne parvient pas à un mouvement unidirectionnel [21]. Ceci résulte du principe de réversibilité microscopique déjà évoqué plus haut : la vitesse de passage d'un creux à un autre sur la courbe de potentiel ne dépend que de la hauteur de la barrière d'énergie potentielle et pas de sa pente au voisinage du point selle. La vitesse est donc la même dans les deux directions de déplacement. La voiture a autant de chance d'aller en avant ou en arrière par pas d'une longueur plus faible que la distance entre deux atomes sur la surface et la molécule n'avance donc pas. Pour obtenir un mouvement directionnel, il faut mettre en jeu *deux* courbes : une pour l'état fondamental (E_0) et une autre pour un état excité (E_1). Le paramètre fondamental est alors le décalage entre les extrema de ces deux courbes. Si les extrema ne coïncident pas, la molécule-voiture va avancer dans une direction (*figure 9d*) et si les extrema coïncident, le mouvement unidirectionnel sera impossible (*figure 9c*) [21].

À noter pour terminer que dans une analyse simplifiée du mouvement ne tenant compte que d'un degré de liberté, les courbes d'énergie potentielle sont toujours symétriques. Mais lorsque l'on tient compte de plusieurs degrés de liberté, les courbes d'énergie potentielle deviennent en général asymétriques (*figure 9e*). Il s'agit par exemple du cas où la molécule-véhicule avance sur la surface, mais aussi où une de ses parties se déforme. Il faut alors rajouter un degré de liberté et

les courbes de la *figure 9* deviennent des surfaces d'énergie potentielle. Le cheminement de la molécule-voiture sur sa piste correspond alors à la trajectoire d'énergie minimale le long d'un trajet réactionnel bidimensionnel sur plusieurs de ces surfaces d'énergie potentielle à la fois. Cette trajectoire est alors tout à fait symétrique par surface, mais leur mélange quantique peut donner une courbe en dents de scie le long de la trajectoire réactionnelle. De plus, la projection unidimensionnelle dans une direction réactionnelle ne l'est généralement pas en donnant l'impression trompeuse de l'existence d'une courbe d'énergie potentielle en dents de scie.

Les molécule-véhicules avec moteur classique

En prévision de la course, l'équipe de J. Tour a développé une famille de molécule-véhicules équipées d'un moteur moléculaire classique, comme le moteur moléculaire rotatif conçu par B.L. Feringa [22]. Ce moteur présente toutes les caractéristiques requises : unidirectionnalité et répétabilité du mouvement de rotation, compatibilité avec les surfaces métalliques (nécessaires à l'étude par STM) et fonctionnalisation aisée. En solution, la rotation complète du clapet de ce moteur nécessite quatre étapes : deux photoisomérisations de la double liaison qui tient lieu d'axe de rotation,

Encadré 2

La microscopie à effet tunnel

Le microscope à effet tunnel (STM) a été inventé par Gerd Binnig et Heini Rohrer au début des années 1980 dans les laboratoires de recherche d'IBM à Zurich. Cette invention a été couronnée par le prix Nobel de physique 1986, partagé avec Ernst Ruska, inventeur du premier microscope électronique en transmission en 1931. La course de molécule-voitures est un hommage rendu aux inventeurs du STM pour le 30e anniversaire de leur prix Nobel.

La microscopie électronique en transmission est basée sur les mêmes principes physiques que la microscopie optique. Le gain en résolution spatiale par rapport à un microscope optique résulte de la diminution de la longueur d'onde des particules employées. La microscopie à effet tunnel utilise un principe entièrement différent qui met à profit l'extrême confinement du courant tunnel apparaissant à travers le vide entre une pointe métallique très effilée et une surface métallique lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre ces deux électrodes et pour des distances pointe-surface inférieures au nanomètre. Ce confinement est la conséquence de la décroissance exponentielle du courant tunnel avec la distance, qui a pour effet de localiser le courant à l'apex de la pointe. Cette pointe est ensuite utilisée pour balayer la surface à explorer tout en ajustant son altitude au-dessus de la surface afin de maintenir ce courant tunnel constant.

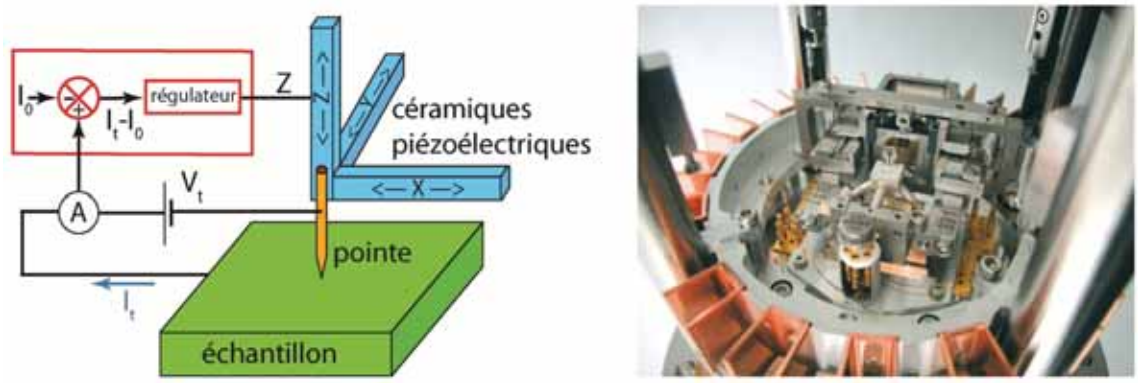


Figure A - (a) Schéma de principe d'un microscope à effet tunnel. La pointe jaune est approchée très près de la surface de l'échantillon métallique vert puis est balayée au-dessus de cette surface généralement à courant constant. D'où le système de régulation en rouge qui maintient le courant mesuré I_t à la valeur I_0 fixée par l'utilisateur. (b) Exemple d'un microscope à effet tunnel simple fonctionnant dans l'ultra vide construit par la société ScientaOmicron, partenaire de la course. On distingue bien au centre de l'image les trois actuateurs piézoélectriques servant à fixer X, Y et Z.

En pratique, la position de la pointe est contrôlée en appliquant les tensions appropriées à trois actuateurs piézoélectriques (X, Y, Z sur la *figure A*). Le courant tunnel I_t qui passe entre la pointe et la surface sous l'effet de la tension de polarisation V_t est d'abord mesuré puis comparé à une valeur de référence I_0 par une boucle de régulation qui ajuste la distance Z de l'apex de la pointe par rapport à la surface pour annuler dynamiquement la différence I_t - I_0. Le relevé des variations Z en fonction de la position (X,Y) de la pointe permet alors de produire une image de la surface étudiée et de toute molécule déposée dessus en collectant ligne à ligne le signal Z. Sur les microscopes à effet tunnel actuels (*figure A*), chaque ligne Y de balayage comprend en général 512 points X de mesure de la variation de Z pour 512 lignes de balayage. Les images STM présentées résultent donc d'une conversion de la variation de Z lors du balayage en une couleur suivant une palette déterminée par l'utilisateur du microscope.

À l'heure actuelle, la microscopie à effet tunnel regroupe un ensemble de techniques, qui permettent non seulement l'observation de la structure atomique et électronique des objets étudiés, mais également leur manipulation. Il est possible d'intervenir avec une précision actuelle de quelques picomètres pour modifier la position, la structure, la charge, le spin, etc. d'un atome ou d'une molécule déposé sur une surface. Il existe maintenant des microscopes qui travaillent non seulement dans le vide, mais aussi à l'air, en atmosphère contrôlée ou dans des liquides, à haute (plusieurs centaines de degrés Celsius) ou à très basse température (en dessous de 1 Kelvin).

Au cours de ces trente dernières années, la microscopie à effet tunnel a donné lieu à de nombreux développements dans le domaine de l'instrumentation scientifique, dont certains ont largement essaimé vers d'autres champs d'applications, par exemple l'utilisation de céramiques piézoélectriques pour contrôler de très petits déplacements, bien en dessous du picomètre. Parmi les développements récents figure l'utilisation de courants tunnels I_t (*figure A*) d'intensités de plus en plus faibles pour imager des échantillons peu conducteurs sans interagir trop fortement avec leur surface. Ce nouveau développement intéresse plus particulièrement la course de molécule-voitures car certaines des molécules engagées ont une très faible transparence électronique aux électrons tunnels et demandent des petits courants I_t de l'ordre de 0,1 pA alors que les microscopes actuels fonctionnent en général pour des I_t > 1 pA pour des temps-image raisonnables de l'ordre de quelques minutes.

L'une des dernières avancées en termes d'instrumentation a été la mise au point de nouveaux microscopes à pointes multiples permettant d'utiliser simultanément plusieurs pointes indépendamment sur la même surface [7]. La course de molécule-voitures se déroulera sur le premier de ces instruments construit pour le CEMES-CNRS par la société ScientaOmicron.

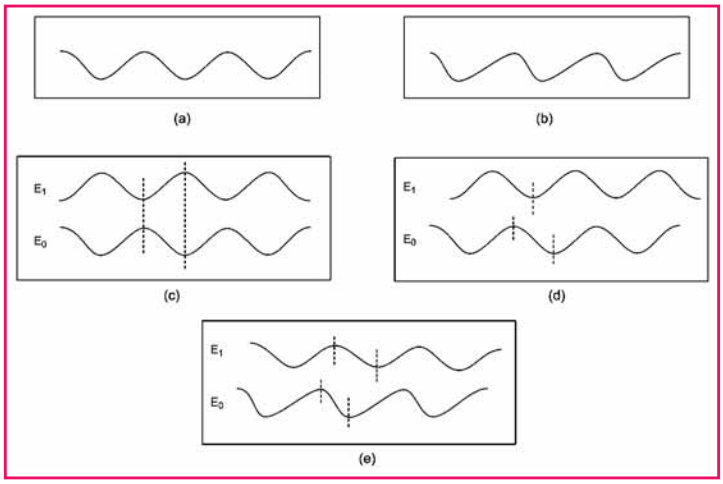


Figure 9 - En haut : courbes d'énergie potentielle en fonction d'une coordonnée de déplacement, de type « symétrique » (a) ou « asymétrique » (b). Au milieu : exemples de positions relatives des courbes de l'état fondamental (E_0) et de l'état excité (E_1) pour des courbes de type symétrique. En (c), les extrema coïncident, le mouvement unidirectionnel est impossible. En (d), les extrema sont décalés, le mouvement unidirectionnel est possible. En bas : (e) courbe E_0 asymétrique et courbe E_1 symétrique, avec décalage.

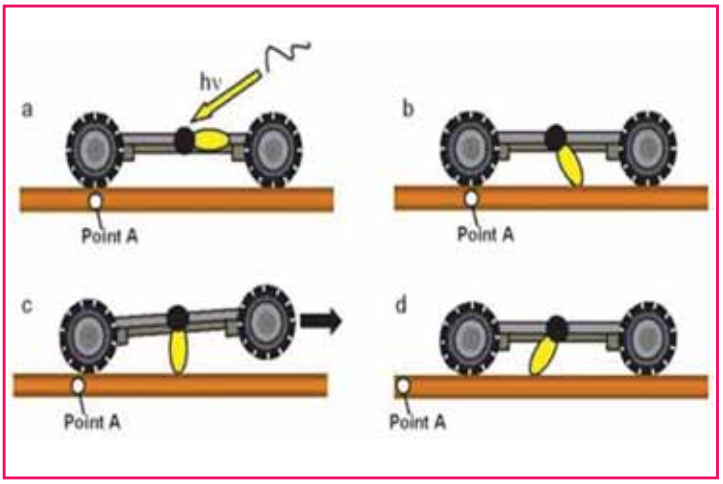


Figure 11 - Mode de propulsion proposé pour les molécule-véhicules développées par J. Tour : l'irradiation lumineuse (a) conjuguée à un chauffage modéré de la surface induit la rotation du moteur (b) qui prend alors appui sur la surface (c) et conduit à la propulsion de la molécule-voiture (d).
Adaptée de [23] avec la permission de *Organic Letters*, © 2006 American Chemical Society.

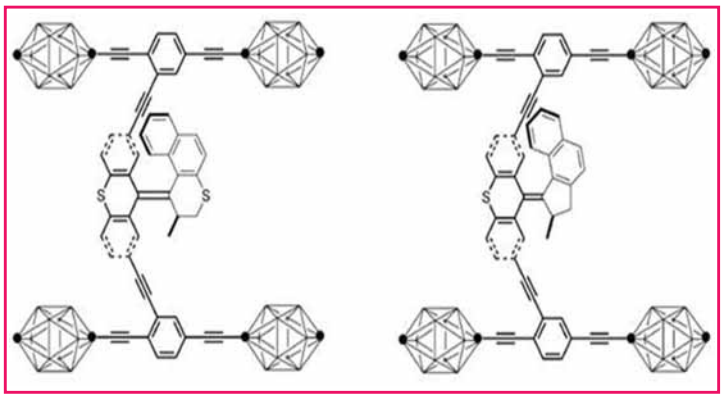


Figure 10 - Structure des molécule-voitures conçues par J. Tour intégrant des roues *p*-carborane et un moteur à énergie lumineuse de première (à gauche) et seconde génération (à droite).
Adaptée de [25] avec la permission de *Asian Journal of Organic Chemistry*, © 2015 John Wiley and Sons.

en alternance avec deux inversions thermiques du clapet. La première molécule-voiture motorisée a été synthétisée par J. Tour en montant directement le moteur de B.L. Feringa sur le châssis de sa molécule-véhicule initiale (*figure 10*, gauche) [23]. Il lui a fallu toutefois privilégier des roues de type *p*-carborane car la présence des fullerènes inhibait le fonctionnement du moteur par transfert d'énergie vers les fullerènes lors de l'excitation lumineuse. Rappelons ici que les excitations lumineuses mises en jeu correspondent à une transition optique de l'état électronique fondamental de la molécule vers un de ses états excités. Nous sommes donc bien en présence d'un processus quantique comme décrit ci-dessus, mais avec des inversions thermiques qui ne ciblent pas qu'une seule molécule sur la surface mais des millions afin d'assurer le mouvement classique de basculement du clapet du moteur.

En intégrant un moteur sur le châssis de son molécule-véhicule, J. Tour anticipait que l'interaction du moteur avec la surface au cours de la rotation permettrait de propulser la molécule-voiture à la manière d'un clapet prenant appui sur la surface (*figure 11*). Les études préliminaires en solution ont montré que la rotation du moteur reste possible malgré son intégration dans une structure moléculaire complexe. Toutefois, cette rotation est très lente puisqu'il faut 20 h à température ambiante pour que le moteur effectue une rotation complète. Un moteur de deuxième génération, dont la vitesse de rotation est beaucoup plus élevée [24], a alors permis d'obtenir une deuxième molécule-véhicule motorisée (*figure 10*, droite) [14]. Cette dernière a été déposée par sublimation sur une surface de Cu(111) et étudiée par STM à 5,7 K sous ultravide. Toutefois, il n'a pas encore été possible à ce jour de déclencher un déplacement de cette molécule-voiture en réponse à un courant tunnel, ni même à une irradiation lumineuse de la surface où ont été sublimées ces molécules. Il semble que pour la course, l'équipe Rice-Graz ait développé un nouveau concept de moteur moléculaire électrostatique jouant sur la déformation, par effet de champ électrique sous la pointe du STM, de l'état fondamental de la molécule-voiture adsorbée sur une surface métallique. Mais comme dans toute compétition, certaines équipes gardent la structure de leur molécule « concept-car » secrète.

Notons que pour s'affranchir des surfaces métalliques imposées pour toutes les équipes par le règlement de la course (*encadré 1*) mais induisant parfois des interactions très fortes avec des parties des molécule-voitures, l'équipe de J. Tour a conçu une nouvelle famille de molécule-véhicules pouvant se mouvoir sur une surface isolante telle que du verre. En particulier, cette équipe a très récemment décrit la synthèse d'une molécule-voiture intégrant un moteur rotatif à énergie lumineuse associé à des fluorophores permettant un suivi du mouvement des molécules par microscopie de fluorescence [25]. Des tests sont actuellement en cours afin d'évaluer la mobilité de ces véhicules sur une surface de verre en présence d'énergie lumineuse.

Non inscrite à la course, l'équipe du Pr. B.L. Feringa a choisi d'exploiter directement l'effet tunnel inélastique discuté plus haut pour faire avancer sa première molécule-voiture équipée de quatre petits moteurs classiques sur une surface métallique (*figure 12*) [26]. Comme pour une excitation lumineuse, l'excitation par effet tunnel inélastique en

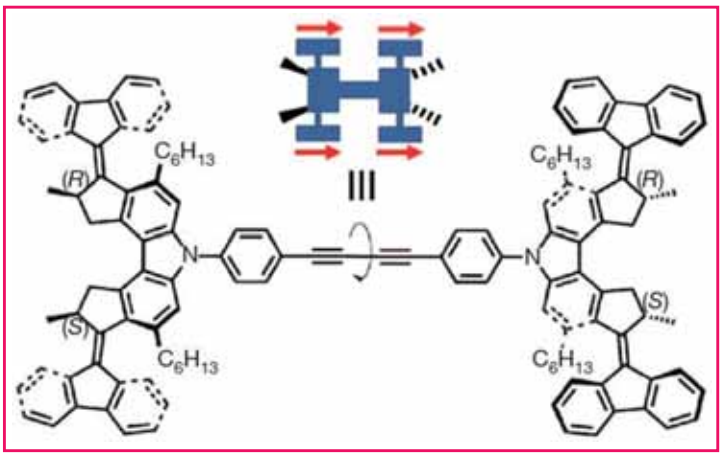


Figure 12 - Structure de la molécule-voiture conçue par B.L. Feringa intégrant quatre moteurs électroniques sur le châssis de la voiture. La direction et le sens de propulsion de chaque moteur sont indiqués par une flèche rouge sur la représentation schématique (en haut).
Adaptée de [26] avec la permission de *Nature*, © 2011 Macmillan Publishers Ltd.

polarisant fortement la pointe STM conduit à une succession d'étapes de changement de conformations mécaniques. Dans la molécule de B.L. Feringa, seul le stéréoisomère (*R,S-R,S*), composé *méso*, possède les quatre pieds moléculaires orientés correctement pour avancer sur la surface. Le principe de rotation des pieds (*figure 12*) est un mécanisme en quatre étapes composé de deux séquences « isomérisation de double liaison »-« inversion d'hélice ».

Ces molécule-voitures ont été déposées par sublimation sur une surface de Cu(111) et étudiées par STM une par une à une température de 7 K. Lorsqu'un courant tunnel est délivré par la pointe du STM au centre de cette molécule, la comparaison des images de la surface avant et après l'impulsion de tension indique un déplacement de la molécule-voiture [26]. En répétant cette séquence dix fois, il a été possible d'induire un mouvement suivant une trajectoire quasi linéaire sur une distance de 6 nm. Il s'agit du premier exemple d'une molécule-véhicule équipée sur son châssis de quatre petits moteurs moléculaires capable de convertir de l'énergie électronique apportée par la pointe du STM en un mouvement unidirectionnel contrôlé sur surface. Cette équipe devrait être un concurrent sérieux pour la prochaine édition de la course de molécule-voitures dans les années 2020.

Les molécule-véhicules avec un moteur quantique

La course a aussi la chance d'accueillir des molécule-véhicules qui n'ont pas de moteur au sens classique du terme. Comme décrit précédemment, le processus de propulsion va se dérouler entre l'état fondamental et les états excités électroniques de la molécule-voiture sans mouvement intramoléculaire mécanique apparent permettant par exemple à des groupements moléculaires attachés au châssis de la voiture de prendre appui sur la surface. Les molécule-voitures des équipes de Dresde et de Bâle sont de ce type (voir *figure 2*).

Nous décrivons ici uniquement la propulsion de la molécule de Dresde. Comme présentée à la *figure 13*, cette molécule-voiture est constituée de quatre molécules d'acétylbiphényle stabilisées par des liaisons hydrogène sur la surface d'or Au(111). Elle se présente sous la forme d'une superstructure à quatre ailes, un peu comme un moulin à vent [3]. Il n'y a pas de moteur apparent dans cette molécule et pourtant, elle avance très bien et sous contrôle. L'acétylbiphényle est disponible dans le commerce, mais il est nécessaire d'assembler les tétramères de ces molécules sur une surface pour former les molécule-voitures de Dresde. Il s'agit d'ailleurs de la seule voiture qui sera synthétisée *in situ* directement sur la surface d'or avant la compétition. Au cours de la synthèse sur surface et suivant la température de réaction, il est également possible d'assembler des dimères et des trimères d'acétylbiphényle [27]. Mais seul le tétramère présenté *figure 13* avance, recule et tourne à volonté sur la surface d'or suivant la localisation de l'apex de la pointe du STM sur une des ailes ou au centre de la molécule [3]. Cela provient du couplage électronique très faible entre les quatre ailes de cette molécule-voiture. Pour faire avancer la molécule en ligne droite, c'est-à-dire en suivant une direction cristallographique précise sur la surface Au(111), il faut impérativement positionner l'apex de la pointe STM exactement à la verticale du phényle terminal de l'aile frontale de la molécule et dans la direction souhaitée du mouvement. Lorsqu'une impulsion brève de tension de polarisation de l'ordre de 1,8 V est alors appliquée en ce point, les premiers états excités électroniques de la molécule sont atteints, mais seulement sur l'acétylbiphényle qui a subi l'excitation.

Comme les quatre acétylbiphényles ne sont pas en interaction électronique directe, il se produit une asymétrie d'excitation. L'état excité électronique de l'acétylbiphényle pointé par le STM délivre alors une partie de son énergie vibrationnelle accumulée lors de la brève impulsion vers les trois

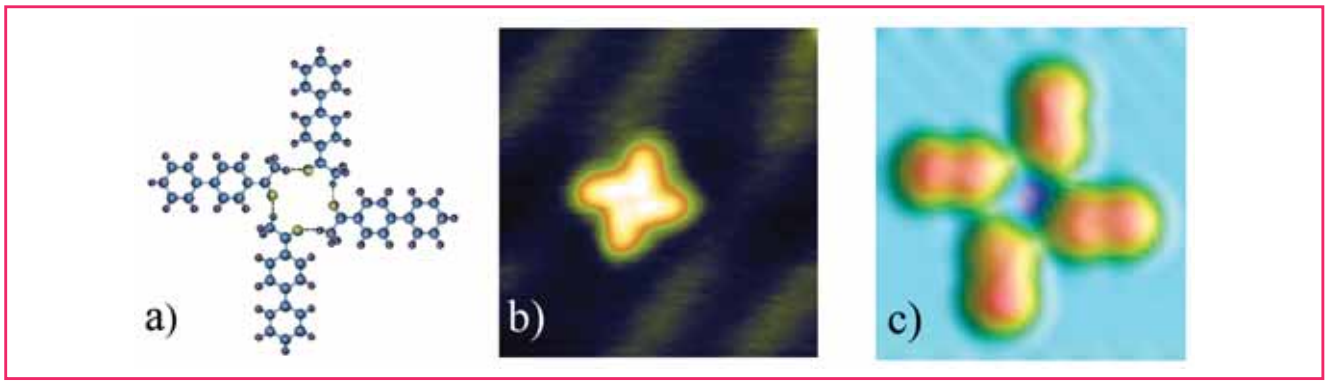


Figure 13 - (a) Structure chimique de la molécule-voiture de l'équipe de Dresde composée de quatre molécules d'acétylbiphényle stabilisées en forme d'ailes d'un moulin à vent par des liaisons hydrogène. (b) Image STM expérimentale de cette molécule une fois synthétisée sur la surface d'or Au(111). (c) Image STM calculée par le logiciel Elastic Scattering Quantum Chemistry (ESQC) afin d'affiner la structure de la molécule imagée en (b) et d'en extraire les coordonnées de ses atomes.

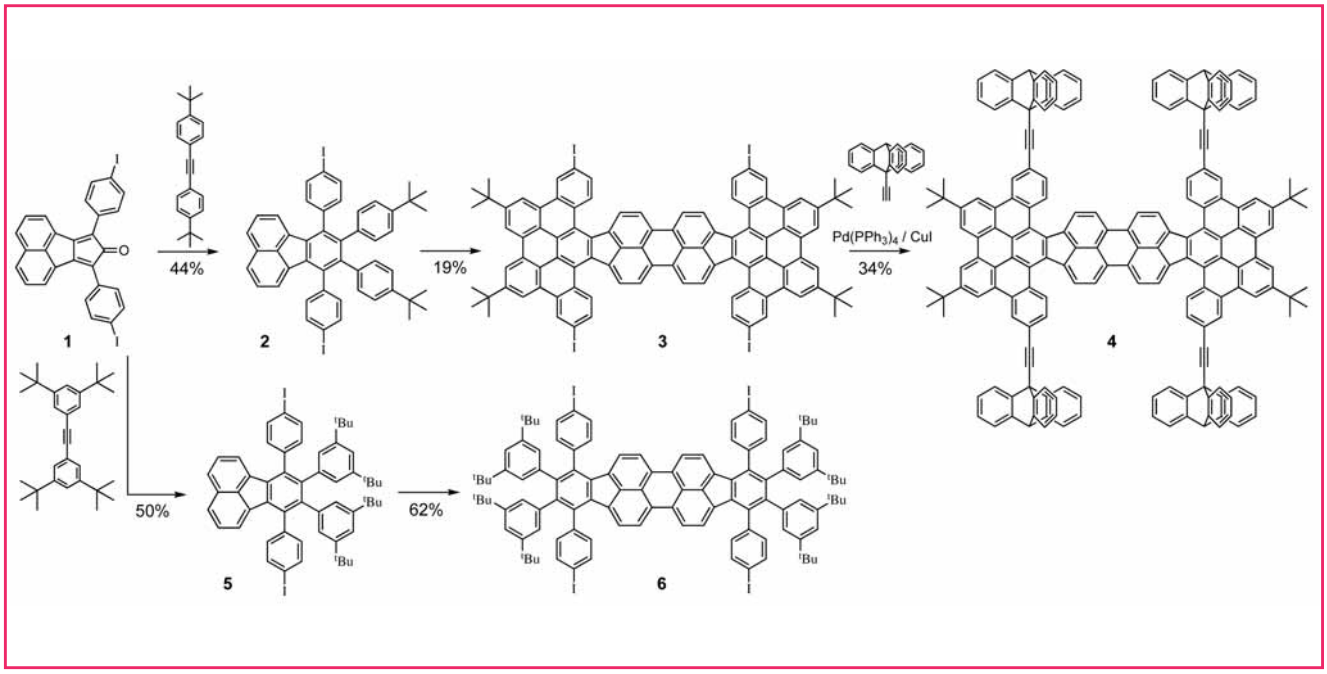


Figure 14 - Schémas de la synthèse multi-étape du molécule-véhicule de l'équipe de Toulouse (*figure 7*). Voir le texte pour les détails de synthèse. La molécule retenue est la **4**, dont le châssis est incurvé (cf. *figure 7*).

autres acétylbiphényles restés eux dans un état électronique fondamental. Cette énergie provient de l'effet tunnel inélastique discuté plus haut. L'impulsion doit durer plusieurs secondes pour « chauffer » suffisamment les états excités de l'acétylbiphényle pointé. La molécule-voiture avance alors d'une maille atomique, soit à peu près 0,3 nm, par seconde et parfois deux fois plus. La redistribution sur toute la structure moléculaire de la molécule-voiture de l'énergie vibrationnelle accumulée par l'acétylbiphényle excité dépend de manière très précise de la conformation des trois autres ailes. Si l'une d'entre elles se trouve par exemple légèrement déformée par son positionnement au sommet d'un chevron, la molécule de Dresde n'avance plus.

Deux exemples de synthèse chimique de molécule-véhicules

La synthèse multi-étape de la molécule-voiture de Toulouse

La molécule-véhicule de l'équipe de Toulouse (*figures 2* et *7*) est construite autour d'un châssis pérylène. Sa synthèse présentée *figure 14* commence par la préparation du composé **1** formé par une double réaction de Knœvenagel entre l'acénaphtènequinone et la 1,3-di(4-iodophényl)propan-2-one dans des conditions basiques. La réaction de Diels-Alder à haute température de **1** avec le 1,2-bis(4-di-*tert*-butylphényl)éthyne permet d'obtenir, après aromatisation par dégagement de CO, le demi-châssis **2** qui est alors dimérisé par couplage oxydatif de Scholl utilisant le chlorure de fer(III) en présence de nitrométhane. Le châssis **3** est obtenu avec 19 % de rendement. C'est lors de cette étape que la présence d'un seul groupement *tert*-butyle par fragment phénylène permet d'obtenir un châssis moléculaire sur-cyclisé qui est alors incurvé. L'utilisation de fragments 3,5-di-*tert*-butylphényle sur le demi-châssis précurseur (**5**) conduit à un châssis plan (**6**) qui est moins intéressant puisqu'interagissant davantage avec la surface, le véhicule sera alors beaucoup moins mobile. Ceci est dû à une gêne stérique plus importante dans le précurseur, qui n'autorise pas les fragments 3,5-di-*tert*-butylphényle à être coplanaires dans **5** alors que c'est possible avec les fragments 4-*tert*-butylphényle présents dans **2**. La molécule-véhicule (**4**) est ensuite obtenue en une étape de synthèse avec 34 % de rendement par un quadruple couplage de Sonogashira entre le châssis tétraiodé **3** et l'ensemble roue-essieu 9-éthynyltriptycène.

Synthèse en surface de la molécule-véhicule de l'équipe de Dresde

La molécule-véhicule de l'équipe de Dresde est construite en utilisant quatre molécules acétylbiphényle commerciales. L'assemblage se fait directement sur surface par diffusion au hasard des acétylbiphényles, et ceci principalement dans les vallées entre les chevrons de la surface d'or Au(111). Notons que la maitrise de la synthèse en surface de molécules complexes est récente. Elle permet maintenant d'éviter la phase de sublimation des molécules à fort poids moléculaire qui seraient détruites au cours de cette phase. Elle permet également de synthétiser des molécules impossibles à obtenir en solution pour raison de solubilité ou de stabilité. La molécule-voiture de Dresde n'est pas stable en solution ni en dehors de sa surface de synthèse. Pour l'obtenir, on part d'une poudre ultra pure d'acétylbiphényle. Comme sa pression de vapeur est très élevée, il suffit de charger quelques milligrammes de poudre de cette molécule dans un petit creuset et de l'ouvrir directement dans l'ultravide face à la surface d'or. Des millions de molécules d'acétylbiphényle se déposent alors au hasard sur cette surface. Pour obtenir des tétramères stabilisés par liaisons hydrogène, il faut alors chauffer la surface d'or à 55 °C pendant 300 s. En maitrisant correctement le flux d'acétylbiphényle, *i.e.* le temps d'exposition au vide de l'ouverture du petit creuset contenant la poudre, on obtient majoritairement les molécule-voitures souhaitées (*figure 15a*) avec une distribution sur la surface d'environ une voiture tous les 10 à 20 nm^2. Une petite variation de flux ou

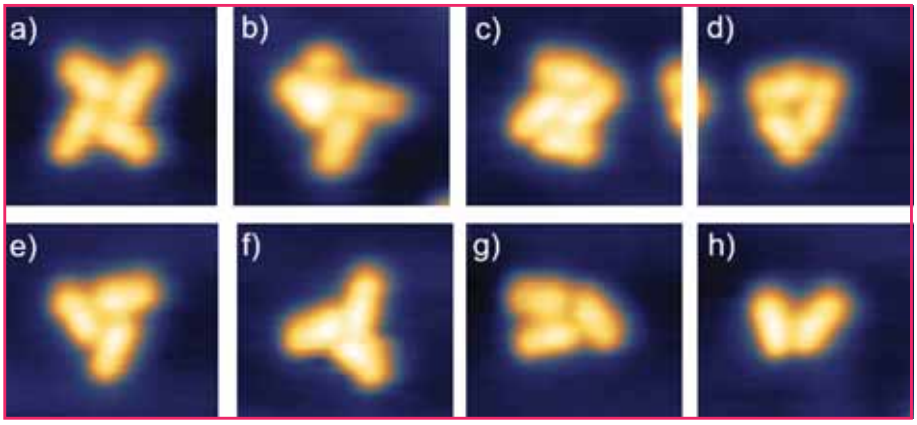


Figure 15 - Différentes images STM à courant constant montrant toutes les différentes structures moléculaires obtenues à partir d'un flux d'acétylbiphényle sur la surface d'or Au(111). De (a) à (c) : des tétramères avec (a) la molécule-voiture enregistrée pour la course, de (d) à (g) des trimères le plus souvent observés lorsque les conditions de synthèse sur la surface ne sont pas parfaites, et (h) un dimère souvent observé (taille des images : 5 nm x 4 nm ; I = 50 pA ; V = 500 mV).

un mauvais réglage de la température de la surface favorise souvent la formation de dimères et de trimères ou d'autres assemblages d'acétylbiphényle. En forçant le flux et en chauffant plus longtemps, il est possible de couvrir toute la surface d'or d'une monocouche d'acétylbiphényle.

Impression 3D des molécule-véhicules

Pour concevoir et visualiser leurs molécule-voitures, les équipes de chimistes disposent d'outils de visualisation numérique sur écran d'ordinateur avec des logiciels permettant de prédire la structure tridimensionnelle des molécules mais seulement affichée sur un écran plat. Ils n'utilisent pratiquement plus les bons vieux modèles en boules si pratiques pour discuter avec un collègue, pour présenter à des étudiants ou à un large public. Les équipes inscrites à la course ont été confrontées à ce problème de présentation en vrai 3D, d'autant plus que les derniers kits de construction dans l'espace d'une molécule coûtent relativement cher, ce qui limite la diffusion de ces modèles ou les constructions multiples, et les modèles en bois ont disparu des laboratoires de chimie depuis longtemps.

L'équipe technique de la course du CEMES a revisité la question de la représentation vraiment tridimensionnelle des molécule-voitures en proposant l'utilisation de la technique de l'impression 3D. En partant du logiciel CATIA V5 de Dassault Systèmes utilisé principalement par les mécaniciens du mode macroscopique, nous avons trouvé une astuce pour interfacer des logiciels de modélisation moléculaire avec CATIA. Chaque atome d'une molécule est considéré par CATIA comme une pièce sphérique entrant dans la structure d'une machine mécanique macroscopique complexe. Les coordonnées de chaque atome définissent les coordonnées du centre des sphères. Chaque atome est alors représenté par une sphère de diamètre proportionnel à son diamètre de van der Waals. CATIA est alors utilisé pour redimensionner à l'échelle macroscopique aussi bien le diamètre des atomes, les distances interatomiques et les angles de liaisons. Le logiciel gère également les recouvrements de sphères dans le cas des liaisons covalentes entre atomes. Il est même possible de modifier ces recouvrements dans le cas des liaisons de coordination. Les six modèles moléculaires des molécule-voitures présentés *figure 2* ont été obtenus de cette manière.

Ainsi redimensionnée, chaque molécule-voiture a été enregistrée dans un format compatible avec un logiciel d'impression 3D. Une molécule-voiture se retrouve ainsi virtuellement découpée en petites tranches de 0,25 mm. Le service mécanique du CEMES utilise le logiciel CatalystEX pour son imprimante 3D Stratasys. Le résultat de l'impression 3D d'une molécule-voiture de l'équipe de Toulouse non inscrite à la compétition est présenté à la *figure 16*. Il est également possible d'échanger par internet les structures atomiques des molécule-voitures et de les imprimer partout où cela est nécessaire pour des présentations ou des réunions de travail. L'universalité de ces fichiers a été testée entre le CEMES et l'IUT de Sochaux-Montbéliard lors de l'annonce par PSA du sponsoring de l'équipe de Toulouse.

Figure 16 - Impression 3D de l'une des molécule-véhicules de l'équipe de Toulouse non inscrite à la course. Cette molécule a maintenant une longueur de 10 cm. La prochaine innovation sera de considérer la flexibilité des liaisons chimiques et la possibilité de montrer des changements de conformation.

L'instrument où se déroulera la course

Le microscope à quatre STM indépendants

La course de molécule-voitures va se dérouler sur un microscope à effet tunnel unique au monde car équipé de quatre têtes STM capables d'être utilisées indépendamment par les pilotes, en parallèle et sur une même surface. Complété par un microscope électronique à balayage haute résolution, le LT-Nanoprobe est un microscope d'un genre nouveau construit pour le CEMES-CNRS par ScientaOmicron et livré en septembre 2014 [7]. Il a été installé au bâtiment PicoLab du CEMES dans une salle blanche bas bruit, sur un gros bloc en béton anti-vibration et équipé également d'un système de pieds anti-vibrations dynamiques (voir *figure 17*). Opérationnel depuis mars 2015, le LT-Nanoprobe du CEMES est desservi par trois chambres ultravides, une pour l'abriter, une pour préparer la surface d'or et une pour la préparation finale des pointes. L'évaporation des molécule-voitures se déroulera également dans la chambre de préparation ainsi

Encadré 3

Le calcul des images STM

Il y a souvent congruence entre l'image STM et la topographie atomique d'une surface plane, l'apex de la pointe du STM jouant alors le rôle d'un palpeur électronique à l'échelle atomique. Schématiquement, lorsque l'atome à l'apex de la pointe se trouve à l'aplomb d'un atome de la surface, le courant tunnel est plus intense que lorsque cet apex est situé entre deux atomes, même si ceux-ci ne sont espacés que de quelques angströms. Mais souvent, la relation image-objet est difficile à établir. Par exemple et en fonction du signe de la tension V_t appliquée, il est possible d'observer sur une surface d'arséniure de gallium, soit les atomes de gallium, soit ceux d'arsenic [40]. De même, des molécules de monoxyde de carbone qui apparaissent comme sombres en STM lorsqu'elles sont isolées sur une surface métallique peuvent apparaitre comme des protubérances dans l'image lorsqu'elles sont regroupées par deux ou trois [41].
Les chercheurs ont donc mis au point des techniques de calcul des images STM en décrivant le plus complètement possible la structure électronique de la jonction tunnel du STM ainsi que le processus d'obtention de l'image. Les pilotes de la course de molécule-voitures sont tous concernés par ces calculs afin d'abord de reconnaitre leur molécule puis d'identifier ses sites d'adsorption, et surtout de déterminer où positionner la pointe du STM pour fournir l'énergie nécessaire à sa propulsion. On pourrait même assister dans quelques années à l'émergence de simulateurs de course de molécule-voitures utilisant ces codes de chimie théorique, véritable STM virtuels. Les calculs concernent la recherche des conformations stables de la molécule sur la surface. Différentes approches peuvent être utilisées allant de la mécanique moléculaire avec des champs de force classiques, en passant par des méthodes semi-classiques jusqu'à des calculs DFT.
Une fois les conformations déterminées, le calcul de l'image STM peut commencer. Pour la course de molécule-voitures, il est nécessaire de prendre en compte la structure réaliste de la pointe et de faire un calcul explicite du courant tunnel en déterminant la conductance de la jonction tunnel pixel par pixel de l'image. C'est ce qui est fait dans l'approche ESQC-STM (« elastic scattering quantum chemistry ») utilisant le plus souvent une description semi-empirique de la structure électronique de toute la jonction tunnel du STM [42]. Sans rentrer dans les détails théoriques, la matrice complète de transmission électronique est calculée pour un électron tunnel franchissant le défaut électronique constitué de l'apex de la pointe, de la molécule et de la surface et caractérisé par toutes les orbitales atomiques de ce défaut. Le courant tunnel total est obtenu par la formule de Landauer généralisée. Cette méthode a fait ses preuves sur de nombreux exemples en proposant des images STM précises, calculées non seulement pour des systèmes moléculaires de petites dimensions, mais aussi avec des molécules adsorbées de grande taille, et s'applique donc parfaitement aux molécule-voitures. De façon pratique, un cycle d'aller-retour entre images expérimentales et images calculées est nécessaire pour aboutir au meilleur accord comme présenté à la *figure A'* en prenant en compte le plus près possible les conditions expérimentales (structure de la pointe, description électronique de la molécule et de la surface, paramètres expérimentaux comme la valeur du courant et la tension de polarisation) [43].

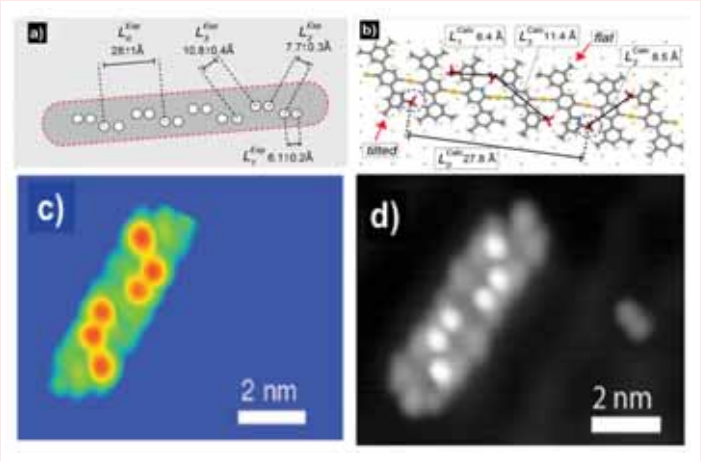


Figure A' - Exemple d'un affinement de structure par le calcul d'images STM et mécanique moléculaire pour une molécule proche par sa complexité d'une molécule-voiture. (a) Schéma mettant en évidence la périodicité des caractéristiques observées sur l'image STM au sein d'une chaîne de tétraméthyle-terphényle (TMTP) linéaire sur la surface Au(111). (b) Modèle issu d'un calcul de mécanique moléculaire où chaque groupe TMTP est connecté par un ad-atome d'or (en jaune). (c) Image STM calculée par la technique ESQC et (d) image expérimentale [43].

Dans le cas de la molécule-brouette de l'équipe de Toulouse (*figure A''*) et de la molécule-voiture de l'équipe de Dresde (*figure 13*), les calculs d'images à courant constant incluant la description électronique complète de la jonction du STM ont permis, en faisant converger l'image calculée vers l'image expérimentale, de déterminer les sites d'adsorption et d'affiner les conformations les plus probables de ces voitures sur une surface d'or pour permettre un pilotage plus facile.

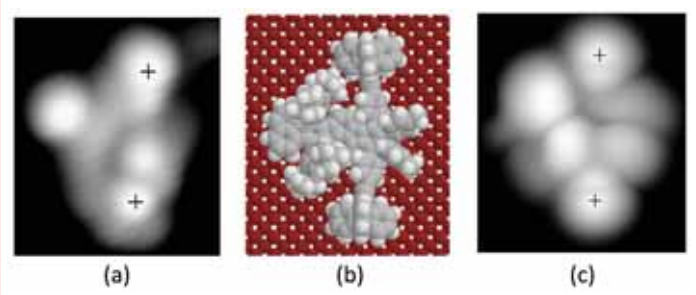


Figure A'' - (a) Image STM expérimentale, (c) image STM calculée par le logiciel ESQC et (b) structure moléculaire de la molécule-brouette du CEMES obtenue en faisant converger au mieux les images STM expérimentales et calculées. On en déduit que les deux phényles de chaque roue moléculaire sont aplatis par leur interaction avec la surface, ce qui les empêche de tourner même sous l'effet d'une forte poussée arrière par la pointe du STM [11].

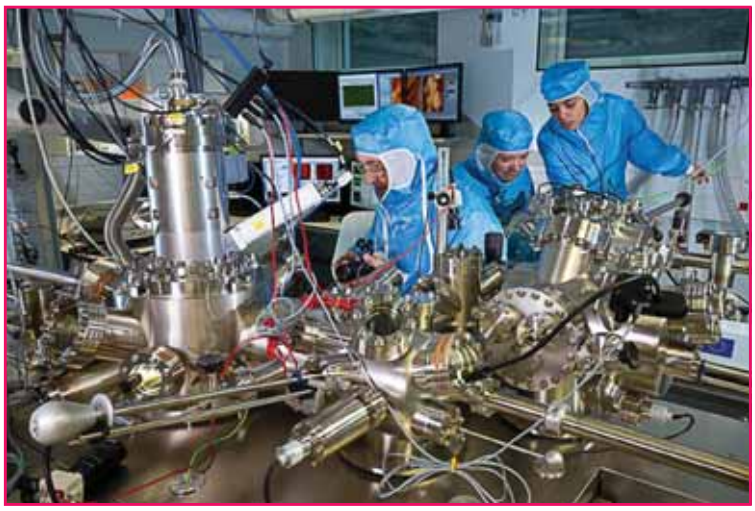


Figure 17 - Vision d'ensemble du LT-Nanoprobe du CEMES avec ses trois chambres ultravide [7]. La colonne du microscope électronique à balayage haute résolution est clairement visible sur la gauche de la photo et les écrans de contrôle sont au fond. De manière courante, il faut au moins deux opérateurs pour régler tous les transferts sur cet instrument où se déroulera la course de molécule-voitures.

que la préparation de la surface de la petite pastille d'or où se déroulera la course.

Dans le LT-Nanoprobe, un échantillon à observer en STM, comme la surface de la pastille d'or, doit être monté sur une palette de transfert compatible ultravide. Cette palette peut circuler d'une chambre ultravide à une autre de l'instrument et doit pouvoir être positionnée sous les quatre têtes STM du LT-Nanoprobe en fonction de la séquence des opérations [7]. Comme présenté à la *figure 18a*, le LT-Nanoprobe est directement desservi par un carrousel à 28 positions où les supports de pointe STM et les palettes porte-échantillons peuvent être largement stockés [7]. Le LT-Nanoprobe est protégé par deux écrans thermiques au contact direct avec les cryostats à azote et hélium liquides. Sa tête possède également un support central chargé de recevoir la palette où est fixée la pastille d'or. On aperçoit également *figure 18* les quatre petits microscopes à effet tunnel avec le bout de chaque tête et les quatre blocs moteurs PS1, PS2, PS3 et PS4. C'est ici que se déroulera la course de molécule-voitures.

Le support de palette peut être déplacé dans les directions X et Y du plan de l'échantillon par des moteurs piézoélectriques spécifiques et sur une plage de déplacement d'environ 3 mm dans chaque direction. Le microscope électronique (SEM) est muni d'une colonne Zeiss UHV SEM Gemini avec une résolution de 15 nm. Il est monté au sommet de la tête du LT-Nanoprobe pour pouvoir mieux positionner les pointes STM à la surface de la pastille d'or. Le canon électronique de ce microscope est centré sur les quatre STM. Lors de l'imagerie SEM, il est préférable de bloquer le support de palette et de le libérer ensuite pendant l'utilisation des quatre STM. Après ce déblocage, quelques heures d'attente sont nécessaires avant de pouvoir commencer à utiliser les STM afin que les oscillations des petits ressorts latéraux amortissant les vibrations extérieures aient disparu.

Chaque STM du LT-Nanoprobe est contrôlé par une électronique indépendante, et maintenant, en vue de la course, par des logiciels indépendants et donc par quatre microordinateurs. Chaque STM peut balayer une zone maximale de 2 microns. La résolution atomique est obtenue indépendamment sur chacun de ces STM avec une résolution de quelques picomètres. Très important pour la course et à basse température, la tête à quatre STM du LT-Nanoprobe permet de positionner l'apex d'une des pointes pendant plus d'une heure sans déviation latérale au-dessus d'une seule molécule-voiture. Cela permet un grand confort de pilotage et de retrouver la position initiale de la pointe et/ou de la molécule après avoir appliqué par exemple une petite impulsion de tension pour fournir de l'énergie à la molécule afin d'avancer. Les images STM présentées *figures 13* et *15* de la molécule-voiture de Dresde ont toutes été enregistrées sur les scanners PS1 et PS3 du LT-Nanoprobe pendant une des séances d'entrainement individuel de cette équipe à Toulouse.

Les innovations pour la course

L'évaporation des molécules

Pour amener les molécule-voitures sur la piste, les molécules des quatre compétiteurs doivent être évaporées sur des zones différentes de la surface Au(111). Le dépôt de ces molécules se fera donc de manière séquentielle : l'équipe 1 déposera sur la zone qui lui aura été attribuée puis l'équipe 2 et ainsi de suite jusqu'à l'équipe 4. Il s'agit d'une des étapes les plus délicates de la course. Nous commencerons bien sûr par la ou les molécules qui réclament un chauffage de la surface après la phase d'évaporation. Les molécules sont évaporées sous vide en face de la surface d'or à l'aide de mini creusets en quartz chauffés avec une précision d'un degré et stockés dans un évaporateur Kentax construit pour la course. Comme le diamètre de la pastille d'or est de 8 mm, chaque équipe a à sa disposition une zone de 2 mm de diamètre pour déposer ses molécules. Le pilote devra cependant éviter la couronne extérieure de 0,6 mm de la pastille où les organisateurs de la course ne garantissent pas la planéité atomique ni même la présence de chevrons. Ces zones de 2 mm de diamètre ont été déterminées en fonction de leur accessibilité par chacune des quatre pointes STM du LT-Nanoprobe.

Comme les molécule-voitures sont évaporées ou sublimées de manière non directionnelle, l'équipe technique de course du CEMES a développé un système ultravide unique permettant de déposer ces molécules sur les zones attribuées à chaque équipe. La technique du pochoir a été retenue, ce qui permet de déposer les molécules sur une zone définie en utilisant un masque métallique par équipe. Comme certaines équipes ont besoin de déposer leurs molécules sur une surface d'or chauffée, le système de masque a dû être intégré au manipulateur chauffant existant dans la chambre de préparation et utilisé pour préparer la surface d'or pour la course.

La mesure de très petits courants électroniques pour les STM de la course

Les molécule-voitures engagées dans la course sont très peu transparentes aux électrons tunnels. Comme elles sont en général faiblement liées à leur surface support, elles peuvent donc être déplacées voire attrapées par la pointe du STM lors du balayage STM. Pour ces molécule-voitures, il faut que l'énergie d'adsorption et la barrière d'énergie de diffusion en surface soient suffisamment grandes pour que le pilote puisse d'abord imager sa voiture sans la déplacer. On peut également augmenter la distance pointe-surface lors de l'image STM et donc réduire le courant de consigne (voir *encadré 2*).

Mais un pilote doit également pouvoir déplacer sa molécule-voiture à volonté, par exemple lors de la phase de préparation de la piste. L'équipe technique de la course au CEMES travaille donc à abaisser la limite de mesure du courant tunnel I_t de 1 à 0,1 pA tout en conservant des temps d'imagerie raisonnables de l'ordre de quelques minutes par image pour que la course ne dure pas des mois. On sait mesurer des courants d'intensité extrêmement faibles en dessous de l'attoampère (soit 10^{-18} A), mais il faut pour cela un temps d'acquisition très long et donc incompatible avec des temps d'enregistrement d'images STM raisonnables. Ceci limite donc la sensibilité de la mesure de courant tunnel qui est en général réalisée à partir d'une conversion directe courant-tension à très faible bruit. Un effort dans cette direction a également été réalisé par ScientaOmicron permettant pour le moment l'enregistrement d'images STM sur le LT-Nanoprobe pour $I_t > 0{,}6$ pA tout en conservant des temps images raisonnables pour la course.

Contrôler quatre STM à la fois à travers le réseau

Les pilotes et co-pilotes qui vont se relayer pendant les 38 h de la course ne seront pas localisés dans la salle blanche où est installé le LT-Nanoprobe. Pour des raisons de stabilités phonique et thermique, ils seront accueillis dans la salle dite de contrôle de la course localisée dans le bâtiment PicoLab loin du LT-Nanoprobe. Dans cette salle de contrôle, chaque équipe aura à sa disposition un microordinateur puissant, deux écrans de contrôle et une grande capacité de stockage. Chacun de ces microordinateurs permettra de contrôler à distance sur le LT-Nanoprobe l'électronique du STM qui lui aura été attribué par tirage au sort avant la course. *A priori* équivalentes, ces quatre électroniques de contrôle resteront bien sûr au plus près du LT-Nanoprobe pour limiter les longueurs de câble. Le dialogue entre ces électroniques et les quatre microordinateurs de la salle de contrôle se fait par l'intermédiaire de quatre microordinateurs situés au plus près des électroniques dans la salle du LT-Nanoprobe. Le dialogue entre les microordinateurs des deux salles se fera par l'intermédiaire du protocole VNC (« virtual network computing ») qui permet de contrôler et de visualiser l'environnement de travail d'un microordinateur distant *via* le réseau. Ce sera la première fois que l'on contrôlera à distance quatre STM indépendants à la fois, ce qui ouvrira certainement des perspectives, par exemple pour réaliser des machines à construire des puces électroniques atome par atome. Notons qu'il a fallu prévoir une modification complète du logiciel de contrôle du LT-Nanoprobe afin de rendre possible cette démultiplication d'utilisateurs.

Les perspectives

Dans un petit livre récent, M. Serres pose les deux questions suivantes [28] : « *Saurons-nous, un jour, descendre l'échelle des tailles jusqu'à fabriquer une machine assez semblable au « réel » pour que l'on ne rencontre que des formes, jusqu'à l'indéfiniment petit ? A-t-on jamais fabriqué ou même conçu quelque machine qui resterait machine jusque-là ?* ».

Nous y sommes. L'organisation de la première course internationale de molécule-voitures, la conception et la synthèse de molécule-machines qui restent machines jusque-là, l'invention d'instruments pour aller y voir et conduire les molécule-voitures inscrites à la course ouvrent un grand nombre de champs de recherche et, nous l'espérons, d'applications dans quelque avenir.

Commençons par la chimie de synthèse. Les molécule-machines : moteurs, voitures, camions… sont amenées à être de plus en plus complexes et donc insolubles dans pratiquement tous les solvants. Certains chimistes pensent que dans certains cas, il faut passer à une chimie en surface, utilisant la surface ultra propre d'un solide comme le support de diffusion 2D des réactifs. La surface est alors chauffée pour déclencher la réaction. On peut tester à plusieurs températures pour commencer à explorer des réactions multi-étapes. Cela a déjà commencé avec la synthèse de longs fils

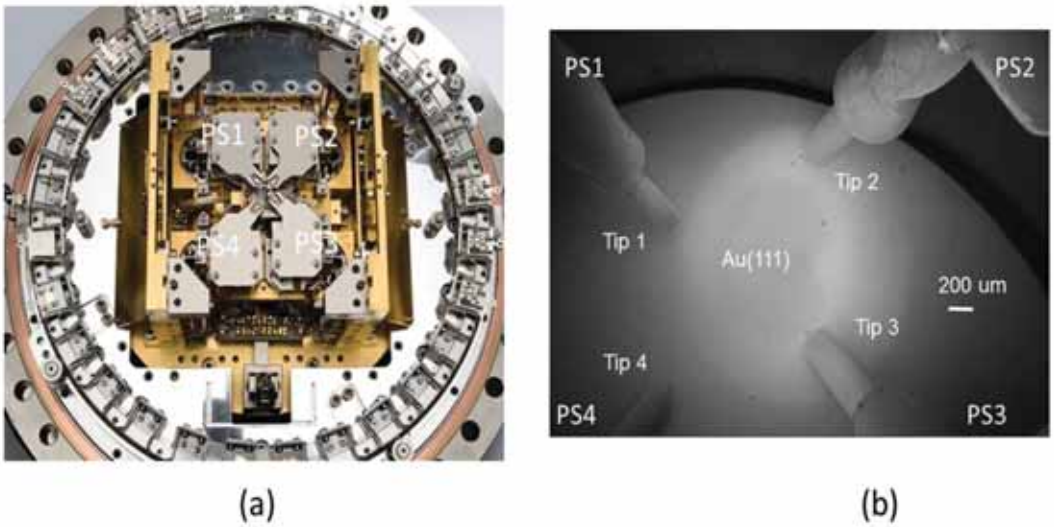


Figure 18 - (a) Vue de dessus de la tête à quatre STM du LT-Nanoprobe où se déroulera la course. Le microscope électronique haute résolution qui sert au positionnement des quatre pointes sur la surface de l'échantillon vient se positionner au-dessus et a été enlevé pour les besoins de la photographie. Le carrousel de service de la tête d'un diamètre de 25 cm est clairement visible avec ses 28 positions, ainsi que les quatre scanners piézoélectriques et leur câblage. (b) Image des quatre pointes STM, de leur support et d'une partie du scanner piézoélectrique PS2 du STM 2 obtenue par le microscope électronique une fois repositionné au-dessus de la tête du LT-Nanoprobe (image enregistrée à 5 kV, 400 pA, avec un grossissement de 50).

moléculaires que l'on espère conducteurs d'électricité d'une manière classique ou transmetteurs d'information quantique d'une manière plus moderne [29].

La molécule-voiture de l'équipe de Dresde est la première molécule-machine assemblée en surface. Elle n'a pas de moteur apparent mais sa structure électronique interne assure le travail sur sa surface support. Ce ne sera pas la disparition de la chimie de synthèse en solution, ce sera une autre chimie alliant chimie de synthèse pour les réactifs de base puis chimie sur surface à partir de très peu de substance pour atteindre comme cible des molécule-machines mécaniques ou des molécule-circuits complexes réalisant des fonctions calculs.

La conception des molécule-voitures de la course demande une appréciation de la forme structurelle de chaque molécule. Elles ressemblent alors à leur sœur géante du macroscopique. Mais il faut également en apprécier les entrailles quantiques là où la forme moléculaire laisse la place fonctionnelle aux superpositions quantiques d'états qui ne sont pas toutes détruites par la surface support ou rapidement utilisées avant. Nous avons vu qu'un moteur peut être structurellement « visible », classique comme un groupement chimique en forme de clapet activable ou de roue à mettre en rotation. Un moteur peut également être quantique, c'est-à-dire utiliser la structure électronique complète d'une molécule pour jouer avec la surface à l'échelle atomique et tourner. La molécule-machine – voiture, engrenage ou moteur – n'a alors pas simplement une belle forme : elle possède également une structure électronique capable d'être manipulée quantiquement par des préparations physiques bien contrôlées et ciblées sur une seule molécule. Ce contrôle quantique fait maintenant partie du monde moderne, par exemple en physique atomique [30], en optique quantique ou en physique mésoscopique. Nous y entrons également pour la conception des molécule-machines depuis les molécule-voitures de notre course jusqu'aux molécules à calculs qui deviennent de plus en plus à cœur quantique [31]. On le voit déjà avec la multiplication de la publication d'images de molécules individuelles montrant soit ce que l'on pense être les orbitales moléculaires [32], soit le squelette structural de la molécule [33].

Le LT-Nanoprobe où va se dérouler la course de molécule-voitures est le premier d'une génération de microscopes à effet tunnel mais également à force atomique à plusieurs pointes garantissant par pointe mieux que la résolution atomique [7]. Dans leur positionnement microscopique, ces pointes sont guidées par une autre microscopie – par un microscope électronique à balayage dans le cas de la course de molécule-voitures. Passer d'une à plusieurs pointes est un progrès essentiel dans l'étude des molécule-machines et par extension, dans la construction atome par atome de circuits électroniques à la surface d'un solide. Nous disposons maintenant de suffisamment d'accès directs à une seule et même molécule pour à la fois l'alimenter en énergie, en information et observer son fonctionnement.

La mesure directe de la puissance motrice d'une molécule-moteur est maintenant attendue [34]. Elle sera certainement petite et il faudra alors synchroniser un grand nombre de ces molécule-moteurs pour produire un travail utile [35]. Il existe également des mouvements, des transports ou des travaux de construction qui n'ont pas besoin d'être réalisés à l'échelle macroscopique, comme nettoyer ou polir une surface à l'échelle atomique, construire un circuit électronique atome par atome ou molécule par molécule. La course de molécule-voitures pousse les constructeurs d'instruments à nous offrir en simultané un plus grand nombre d'accès indépendants à l'échelle atomique pour construire en parallèle et à grande vitesse par exemple le circuit quantique d'un calculateur supporté à la surface d'un solide.

Cette envie de contrôler le fonctionnement d'une molécule-machine à la surface d'un solide va certainement s'étendre maintenant à d'autres environnements comme la surface mouvante de la membrane d'une cellule vivante ou d'un virus [36]. La question du contrôle du mouvement d'une seule molécule bien identifiée dans un liquide est posée [37].

Voilà de quoi consolider le concept d'économie circulaire [38]. Dans un grand nombre d'applications, construire une machine atome par atome peut offrir de nombreux avantages en termes de poids, de performances et donc d'économie en matières premières [39]. L'inverse est également vrai. Il nous faut concevoir et construire des molécule-machines capables de déconstruire nos déchets industriels, domestiques, et même une machine atome par atome en les triant ou en conservant les fragments chimiques réutilisables. Nous voici après demain dans nos perspectives. Nous avons maintenant la possibilité technique de nous y essayer.

Notes et références

* Initialement annoncée les 14 et 15 octobre 2016, la course a dû être reportée de quelques mois, d'un commun accord entre les équipes, afin de laisser le temps nécessaire à une meilleure préparation des participants et à une optimisation du microscope. Ce report est essentiel pour faire de l'événement un réel défi « scientifico-sportif ».

(1) www.cemes.fr/course_nanovoitures

(2) http://nanocar-race.cnrs.fr

[1] Gimzewski J.K., Joachim C., Schlittler R.R., Langlais V., Tang H., Johanson J., Rotation of a single molecule within a supramolecular bearing, *Science*, **1998**, *281*, p. 531.

[2] Michalewicz M.T., Nanocars: the enabling technology for building buckyball pyramids, *Annals of Improbable Research*, **1998**, *4(3)*.

[3] Nickel A., Ohmann R., Meyer J., Grisolia M., Joachim C., Moresco F., Cuniberti G., Moving nanostructures: pulse-induced positioning of supramolecular assemblies, *ACS Nano*, **2013**, *7*, p. 191.

[4] Chu P.-L.E., Wang L.-Y., Khatua S., Kolomeisky A.B., Link S., Tour J.M., Synthesis and single-molecule imaging of highly mobile adamantane-wheeled nanocars, *ACS Nano*, **2013**, *7*, p. 35.

[5] Joachim C., Rapenne G., Molecule concept-nanocars: chassis, wheels and motors?, *ACS Nano*, **2013**, *7*, p. 11.

[6] Perera U.G.E., Ample F., Kersell H., Zhang Y., Vives G., Echeverria J., Grisolia M., Rapenne G., Joachim C., Hla S.-W., Controlled step by step rotation of a multi-component single molecule motor, *Nat. Nanotech.*, **2013**, *8*, p. 46.

[7] Yang J., Sordes D., Kolmer M., Martrou D., Joachim C., Imaging single atom contact and single atom manipulation at low temperature using the new ScientaOmicron LT-UHV 4 STM, *Eup. Journ. Phys. AP*, **2016**, *73*, p. 10702.

[8] Moresco F., Meyer G., Rieder K.H., Tang H., Gourdon A., Joachim C., Recording intramolecular mechanics during the manipulation of a large molecule, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *87*, p. 088302.

[9] Joachim C., Tang H., Moresco F., Rapenne G., Meyer G., The design of a nanoscale molecular barrow, *Nanotechnology*, **2002**, *13*, p. 330.

[10] Jimenez-Bueno G., Rapenne G., Technomimetic molecules: synthesis of a molecular wheelbarrow, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, p. 6261.

[11] Grill L., Rieder K.H., Moresco F., Jimenez-Bueno G., Wang C., Rapenne G., Joachim C., Imaging of a molecular wheelbarrow by scanning tunneling microscopy, *Surf. Science*, **2005**, *584*, p. 153.

[12] Shirai Y., Osgood A.J., Zhao Y., Kelly K.F., Tour J.M., Directional control in thermally driven single-molecule nanocars, *Nano Lett.*, **2005**, *5*, p. 2330.

[13] Grill L., Rieder K.H., Moresco F., Rapenne G., Stojkovic S., Bouju X., Joachim C., Rolling a single molecular wheel at the atomic scale, *Nat. Nanotech.*, **2007**, *2*, p. 95.

[14] Chiang P.-T., Mielke J., Godoy J., Guerrero J.M., Alemany L.B., Villagomez C.J., Saywell A., Grill L., Tour J.M., Toward a light-driven motorized nanocar: synthesis and initial imaging of single molecules, *ACS Nano*, **2012**, *6*, p. 592.

[15] Jacquot de Rouville H.-P., Garbage R., Ample F., Nickel A., Meyer J., Moresco F., Joachim C., Rapenne G., Synthesis and STM imaging

of symmetric and dissymmetric ethynyl-bridged dimers of boron-subphthalocyanine bowl-shaped nano-wheels, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, p. 8925.
[16] Nickel A., Meyer J., Ohmann R., Jacquot de Rouville H.-P., Rapenne G., Joachim C., Cuniberti G., Moresco F., STM manipulation of boron-subphthalocyanine nano-wheel dimers on Au(111), *J. Phys.: Condens. Matter*, **2012**, *24*, p. 404001.
[17] Jacquot de Rouville H.-P., Garbage R., Cook R.E., Pujol A.R., Sirven A.M., Rapenne G., Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbon-based nanovehicles equipped with triptycene wheels, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, p. 3023.
[18] Jung T.A., Schlittler R.R., Gimzewski J.K., Tang H., Joachim C., Room temperature assembly of nanostructure by manipulating individual molecule, *Science*, **1996**, *271*, p. 181.
[19] Joachim C., The driving power of the quantum superposition principle for molecule-machine, *J. Phys., Cond. Mat.*, **2006**, *18*, p. S1935.
[20] Monturet S., Kepenenkian M., Lorente N., Joachim C., Inelastic transition selection rule, *Chem. Phys. Lett.*, **2013**, *573*, p. 1.
[21] Echeverria J., Monturet S., Joachim C., One way rotation and efficiency of a single molecule motor driven by a shot noise, *Nanoscale*, **2014**, *6*, p. 2793.
[22] Koumura N., Geertsema E.M., van Gelder M.B., Meetsma A., Feringa B.L., Second generation light-driven molecular motors: unidirectional rotation controlled by a single stereogenic center with near-perfect photoequilibria and acceleration of the speed of rotation by structural modification, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 5037.
[23] Morin J.-F., Shirai Y., Tour J.M., En route to a motorized nanocar, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, p. 1713.
[24] Klok M., Boyle N., Pryce M.T., Meetsma A., Browne W.R., Feringa B.L., MHz unidirectional rotation of molecular rotary motors, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 10484.
[25] García-López V., Chu P.-L.E., Chiang P.-T., Sun J., Martí A.A., Tour J.M., Synthesis of a light-driven motorized nanocar, *Asian J. Org. Chem.*, **2015**, *4*, p. 1308.
[26] Kudernac T., Ruangsupapichat N., Parschau M., Macia B., Katsonis N., Harutyunyan S.R., Ernst K.H., Feringa B.L., Electrically driven directional motion of a four-wheel molecule on a metal surface, *Nature*, **2011**, *479*, p. 208.
[27] Eisenhut F., Durand C., Moresco F., Launay J.-P., Joachim C., Training for the 1st International NanoCar Race: the Dresden molecule-vehicle, *Eup. Journ. Phys. AP*, soumis.
[28] Serres M., *Écrivains, savants et philosophes font le tour du monde*, Éditions poche Le Pommier, **2015**, p. 93.
[29] Nacci C., Ample F., Bleger D., Hecht S., Joachim C., Grill L., Conductance of a single flexible molecular wire composed of alternating donor and acceptor units, *Nature Comm.*, **2015**, *6*, p. 7397.
[30] Roßnagel J., Dawkins S.T., Tolazzi K.N., Abah O., Lutz E., Schmidt-Kaler F., Singer K., A single atom heat engine, *Science*, **2016**, *352*, p. 325.
[31] Soe W.H., Manzano X., Renaud N., De Mandoza P., De Sarkar A., Ample F., Hliwa M., Echevaren A.M., Chandrasekhar N., Joachim C., Manipulating molecular quantum states with classical metal atom inputs: demonstration of a single molecule NOR logic gate, *ACS Nano*, **2011**, *5*, p. 1436.
[32] Soe W.H., Manzano C., De Sarkar A., Chandrasekhar N., Joachim C., Direct observation of molecular orbitals of a pentacene physisorbed on Au(111), *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, *102*, p. 176102.
[33] Gross L., Mohn F., Moll N., Liljeroth P., Meyer G., The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy, *Science*, **2009**, *325*, p. 1110.
[34] Ohmann R., Meyer J., Nickel A., Echeverria J., Joachim C., Moresco F., Cuniberti G., A supramolecular motor at work: rotation and translation of single atoms, *ACS Nano*, **2015**, *9*, p. 8394.
[35] Zhang Y., Kersell H., Stefak R., Echeverria J., Iancu V., Perera U.G.E., Li Y., Deshpande A., Braun K.F., Joachim C., Rapenne G., Hla S.W., Simultaneous and coordinated rotational switching of all molecular rotors in a network, *Natu. Nanotech.*, **2016**, *11*, p. 706.
[36] Shirai Y., Minami K., Nakanishi W., Yonamine Y., Joachim C., Ariga K., Driving nanocars and nanomachines at interfaces: from nanoarchitectonics concept to real usages in world-wide race and hand-operation, *Jap. Journ. Appl. Phys.*, sous presse.
[37] García-López V., Chiang P.-T., Chen F., Ruan G., Martí A.A., Kolomeisky A.B., Wang G., Tour J.M., Unimolecular submersible nanomachines: synthesis, actuation and monitoring, *Nano Lett.*, **2015**, *15*, p. 8229.
[38] Stahel W.R., Circular economy, *Nature*, **2016**, *531*, p. 435.
[39] Drexler K.E., *Radical Abundance*, PublicAffaires, New York, **2013**.
[40] Feenstra R.M., Stroscio J.A., Tersoff J., Fein A.P., Atom-selective imaging of the GaAs(110) surface, *Phys. Rev. B*, **1987**, *58*, p. 1192.
[41] Heinrich A.J., Lutz C.P., Gupta J.A., Eigler D.M., Molecule cascades, *Science*, **2002**, *298*, p. 1381.
[42] Sautet P., Joachim C., Interpretation of STM images: copper-phthalocyanine on copper, *Surf. Sci.*, **1992**, *271*, p. 387.
[43] Saywell A., Greń W., Franc G., Gourdon A., Bouju X., Grill L., Manipulating the conformation of single organometallic chains on Au(111), *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, p. 1719.

L'équipe pluridisciplinaire technique toulousaine de la *NanoCar Race* (CEMES-CNRS), de gauche à droite : **We-Hyo Soe** (chercheur invité au CNRS[1] et MANA-MINS[3]), **Christian Pertel** (ingénieur de recherche au CNRS[1]), **Jean-Pierre Launay** (professeur émérite à l'Université de Toulouse[1-2]), **Gwénaël Rapenne** (professeur à l'Université de Toulouse[1-2]), **Évelyne Prévots** (ingénieur de recherche au CEMES-CNRS[1]), **Christian Joachim** (*auteur correspondant**) (directeur de recherche au CEMES-CNRS[1] et MANA-NIMS[3]), **Arnaud Lepriol** (ingénieur d'étude au CEMES-CNRS[1]), **Pierre Abeilhou** (ingénieur de recherche au CEMES-CNRS[1]), **Lionel Pettiti** (assistant ingénieur à l'Université de Toulouse[1-2]), **Claire Kammerer** (maitre de conférences à l'Université de Toulouse[1-2]). Absents sur la photo : **Xavier Bouju** (directeur de recherche au CEMES-CNRS[1]), **Christophe Collard** (ingénieur de recherche au CEMES-CNRS[1]), **Corentin Durand** (maitre de conférences à l'Université de Toulouse[1-2]), **Jean-Noël Fillon** (assistant ingénieur au CEMES-CNRS[1]), **Romain Garbage** (doctorant au CEMES-CNRS[1-2]), **Sébastien Gauthier** (directeur de recherche au CEMES-CNRS[1]), **Henri-Pierre Jacquot de Rouville** (ancien doctorant au CEMES-CNRS[1-2], chargé de recherche à l'ITODYS Université Paris Diderot-CNRS) et **David Martrou** (chargé de recherche au CEMES-CNRS[1]).

* Christian.Joachim@cemes.fr
1 CEMES-CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, F-31055 Toulouse Cedex 4.
2 Université de Toulouse, UPS, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9.
3 WPI-MANA, National Institute for Material Sciences, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki (Japon).

L'Actualité Chimique
SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63
redaction@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org

Abonnement 2016 (numéros spéciaux inclus)

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

	Abonnement papier + électronique* France	Abonnement papier + électronique* Étranger	Abonnement électronique seul* France / Étranger	Abonnement multiple** France / Étranger (pour les lycées et les institutions)
Particuliers	☐ 105 €	☐ 110 €	☐ 55 €	
Lycées	☐ 120 €	☐ 140 €	☐ 70 €	☐ 420 €
Institutions	☐ 205 €	☐ 220 €	☐ 155 €	☐ 420 €

* 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

- ☐ La sonochimie, ou comment les ultrasons font vibrer la chimie ! (sept. 2016) : 20 €
- ☐ Chimie et transition énergétique (juin-juil.-août 2016) : 32 €
- ☐ 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 XXIe 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 €
- ☐ CO_2, 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 XXIe siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- ☐ Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 15 €
- ☐ Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 15 €
- ☐ La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 15 €
- ☐ La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 15 €

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

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2013 ; 20 € à partir de 2013
(également disponibles en version électronique sur le site)

☐ Numéro(s) souhaité(s) :

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

Dernières parutions :

- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €
- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €
- Chimie et cervea u (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 €

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

Concours photo Twitter #MaChimieSCF

Du 1er octobre au 30 novembre 2016

Postez sur Twitter une photo en rapport avec la chimie ou la vie de votre labo avec le hashtag **#MaChimieSCF**

Concours gratuit et ouvert à tout chimiste suivant les comptes Twitter **@RJ-SCF** et **@reseauSCF**

Livres, magazines et goodies à gagner !

Publication sur Internet et dans *L'Actualité Chimique* !

Plus d'infos sur www.societechimiquedefrance.fr

Réseau des Jeunes Chimistes
Société Chimique de France