

L'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France
Mars 2017 - N° 416

Ces molécules qui éveillent nos papilles

Et aussi :
Vaccins et adjuvants
Le procédé Vegan™



Société Chimique de France



Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Energie

nanosciences & innovation

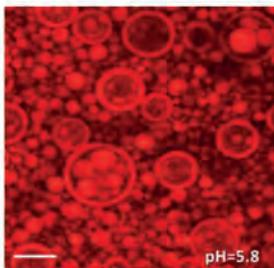
nimbe



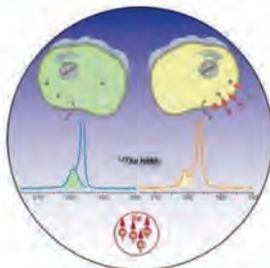
NIMBE est une Unité Mixte de Recherche CEA-CNRS, spécialisée dans la conception, le façonnage et l'analyse de **la matière de l'échelle du micron à l'échelle nanométrique**, ainsi que la compréhension des mécanismes physico-chimiques et leurs synergies à ces échelles.

L'ensemble de ces approches est appliqué en priorité aux grands enjeux sociétaux que sont les (nano)matériaux pour la gestion durable de l'énergie, le traitement de l'information, l'environnement, le diagnostic biomédical, le patrimoine...

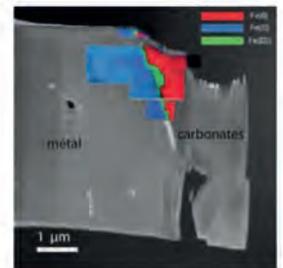
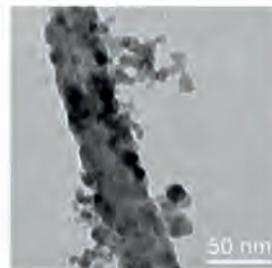
Nanomatériaux



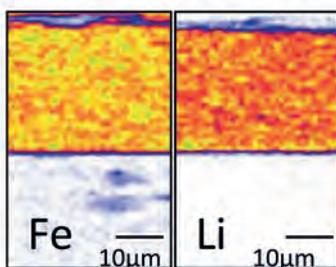
Catalyse



Energies alternatives



Biocapteurs



Microfluidique



Imagerie



Electronique

Nanocaractérisation

Durabilité

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

Rédactrice en chef honoraire :

Rose Agnès Jacquesy

Conseiller de la Rédaction : Jean-Pierre Foulon

Secrétariat : Martine Maman

Webmestre : Pierre Miquel

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Séverine Bléneau-Serdel, Enseignement et formation : Katia Fajerwerg, TP : Xavier Bataille, Industrie : Joël Barrault, 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, Y. Génisson, N. Jaffrezic, T. Hamaide, F. Launay, J. Livage, V. Marvaud, 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

adhesion@societechimiquedefrance.fr

Tél. : 01 40 41 71 60/66

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - www.lactualitechimique.org

redaction@lactualitechimique.org

Directrice de la publication : Gilberte Chambaud,

présidente de la Société Chimique de France

Imprimerie : N. Fortin & ses fils imprimeurs 94800

Villejuif

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

FFE, 15 rue des Sablons, 75016 Paris

Tél. : 01 53 36 20 40 - www.ffe.fr

Index des annonceurs : p. 62

© SCF 2017 - Tous droits réservés

Dépôt légal : mars 2017

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

TARIFS 2017 - 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)

Éditorial

3

Quand va-t-on entendre parler de la recherche ?, par **G. Chambaud**

3

Clin d'œil étymologique

4

À propos du mercure, par **P. Avenas**

4

Chroniques

5

Sus aux sacs, par **J.-C. Bernier**

5

Le grain de sel du réseau RJ-SCF

7

Jeunes chimistes en France, qu'attendez-vous du futur Réseau international ?, par **S. Carencio, C. Oger et G. Chatel**

7

À propos de

8

Les adjuvants aluminiques dans les vaccins, par **R.A. Jacquesy et C. Monneret**

8

Comment ça marche ?

11

Ces molécules qui éveillent nos papilles, par **J.B. Chéron, J. Golebiowski, S. Antonczak, L. Briand et S. Fiorucci**

11

Recherche et développement

19

Mesurer l'échange rapide de protons par RMN, par **E. Canet, F. Kateb, T.F. Segawa, A.A. Sehgal, G. Bodenhausen et P. Pelupessy**

19

Prix Jeune chercheur 2016 de la division Chimie physique

La radiolyse comme outil de vieillissement accéléré des électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion, par **S. Le Caër**

26

Industrie

32

Développement d'un nouveau procédé Vegan™ de transformation de charges renouvelables en carburants gazoles et kérosènes, par **T. Chapus**

32

Continuing urban development with sustainable buildings, par **V. Gramond et M.-D. Vazquez-Duchêne**

40

Histoire de la chimie

44

Meusnier de La Place (1754-1793), officier du Génie, partenaire de Lavoisier, par **J. Fournier**

44

En bref

51

Livres et médias

56

Agenda

58

Actualités de la SCF

60

Un point sur

63

L'électrophorèse capillaire pour le nucléaire, par **J. Aupiais, F. Chartier et P. Moisy**

63



Couverture :

Le sens du goût est un sens... chimique (voir p. 11), © A. MACARRI-UNS.

Conception graphique : Mag Design – www.magdesign.fr

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'expliquer 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 dégagant 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 (1^{ère} 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.



Quand va-t-on entendre parler de la recherche ?

En cette période hautement politisée par la préparation de la prochaine élection présidentielle, la recherche et les chercheurs aimeraient bien trouver leur place. La culture aussi d'ailleurs, comme l'a souligné le directeur du Centre Pompidou à l'occasion des 40 ans de l'institution, mais c'est peut-être une autre histoire.

Pourquoi n'entend-on pas parler de la recherche française dans les débats ? Nos politiques n'en seraient-ils pas fiers ?

Et pourtant nos résultats sont remarquables, et unanimement reconnus au plus haut niveau dans la compétition internationale, avec sept prix Nobel ces dix dernières années en physique, physiologie/médecine, économie et... chimie en 2016, auxquels s'ajoutent nos nombreuses Médailles Field pour les mathématiques. Ces prestigieuses reconnaissances évoquent évidemment la recherche fondamentale, toutefois la France n'est pas en reste pour ce qui est des applications de la recherche. Pour ne citer qu'un exemple très récent, je prendrai celui du Challenge international des petites molécules essentielles lancé fin 2015 par Air Liquide (industrie mondialisée française), qui vient de récompenser trois équipes : une suisse, une japonaise et une française⁽¹⁾. La compétition était rude et la recherche française y a trouvé sa place.

Certains arguments électoraux s'appuient sur la notion du « produire français ». C'est certes louable, mais il ne faut pas oublier que l'on ne peut produire de façon compétitive que ce que l'on sait faire de mieux que les autres, comme l'a dit avec justesse Alain Fuchs, président du CNRS, lors de la remise du prix Air Liquide à l'équipe française. Que faut-il pour cela ? Un savoir-faire de qualité, mais surtout un savoir quoi faire. La recherche, même lorsqu'on la qualifie de fondamentale, a comme résultat tangible une nouvelle idée, un nouveau concept, une invention. Il faut ensuite franchir le pas et aller de l'invention à l'innovation, puis à la réalisation. Nos laboratoires savent déposer des brevets, en obtenir des licences, et ils savent aussi lancer des start-up ou travailler avec l'industrie. Pour dynamiser l'industrie de notre pays, il faudra investir dans l'innovation, et donc dans la recherche, qu'il ne faut donc pas reléguer en arrière-plan.

Alors pourquoi n'en entend-on pas parler ?

C'est peut-être parce que la recherche, comme la culture d'ailleurs, fonctionne sans frontière. Est-ce compatible avec un Brexit ou avec tout autre repli sur soi des nations ? L'American Chemical Society vient de publier un manifeste, cosigné par cent cinquante autres organisations et universités américaines, qui atteste de la nécessité d'avoir des échanges scientifiques internationaux libres de toute frontière⁽²⁾. La SCF soutient cette position.

Qu'en pensent nos jeunes ? Pour s'en faire une idée, il suffit de voir le succès d'évènements comme le forum annuel « Horizon Chimie », qui a rassemblé cette année à la Maison de la Chimie une large foule de jeunes avides de discuter avec les industriels de la chimie qui y étaient présents en très grand nombre aussi. La recherche les attire et la chimie les intéresse. Et ce ne sont pas les seuls.

L'OPECST, l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, constitué de députés et de sénateurs, souhaite également régulièrement s'informer de l'état de la science, et il nous – la Société Chimique de France – sollicite en ce qui concerne la chimie. Nous venons de lui adresser un bref rapport sur la science des matériaux, vue sous l'angle de la chimie, que les divisions concernées ont établi⁽³⁾.



Tout n'est donc pas perdu, et le silence actuel sur la recherche et les chercheurs n'est peut-être que conjoncturel. Espérons-le, et espérons aussi qu'un ministère de la Recherche et de l'Enseignement supérieur viendra bientôt porter très haut la recherche.

Revenons sur nos terres, à la chimie et à nos molécules qui nous fascinent et nous étonnent. Les molécules du goût sont mises en avant dans ce numéro ; peut-être que la table sera une bonne approche de la recherche pour nos dirigeants ?

Gilberte Chambaud

Rédactrice en chef par intérim,
Présidente de la SCF

(1) Voir *L'Act. Chim.*, 2017, 415, p. 56.

(2) <https://www.acs.org/content/dam/acsorg/policy/publicpolicies/science-policy/scientificexchange/multisociety-letter-on-immigration-1-31-2017.pdf>

(3) www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/position_de_la_scf_sur_la_sciences_des_materiaux.pdf



À propos du mercure

Le mercure natif existe dans la nature et il a certainement fasciné les premiers humains par son aspect argenté et sa fluidité, en particulier sous la forme de gouttelettes étrangement mobiles. En outre, les Anciens ont extrait ce métal de son principal minerai, le sulfure de mercure, nommé *cinabre*, du latin *cinnabaris*, lui-même du grec *kinnabari*. C'est d'ailleurs dans le cinabre que l'on trouve la plus grande partie du mercure natif.

De l'argent liquide, comme de l'eau

Tant en grec chez Théophraste qu'en latin chez Pline l'Ancien, le mercure était nommé d'après sa ressemblance avec l'argent. Celui tiré du cinabre était comparé à de l'argent liquide en grec, *arguros khutos*, du verbe *khein*, « couler », ou à de l'argent vif, animé, en latin *argentum vivum*. De là d'anciennes appellations du mercure dans les langues romanes et germaniques : en français *vif-argent*, en italien *argento vivo*, en espagnol *plata liquida*, en anglais *quicksilver*... et en allemand *Quecksilber*, qui est resté en usage dans cette langue. Les Anciens avaient remarqué que le mercure natif était encore plus fluide, et ils le comparaient carrément à de l'eau : en grec *hudrarguros*, de *hudôr*, « eau », et *arguros*, « argent », d'où en latin *hydrargyrus*, devenant en ancien français *hydrargyre* et en latin médiéval *hydrargyrum*, qui explique le symbole chimique *Hg*. Cependant, en anglais et dans la plupart des langues romanes, ces noms anciens sont sortis d'usage entre la fin du Moyen Âge et le XVIII^e siècle.

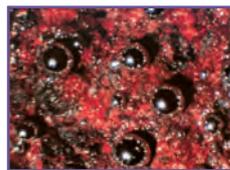
Le métal jumelé avec la planète Mercure

Le mercure fait partie des sept métaux connus dans l'Antiquité et associés aux sept astres non fixes observables à l'époque (cf. *L'Act. Chim.* n° 395, À propos de l'uranium). Après quelque hésitation, le *vif-argent* a été associé à Mercure, dont la vitesse autour du Soleil évoquait la fluidité et la mobilité des gouttelettes de ce métal. Finalement, sans doute pour éviter des confusions, on a nommé le métal d'après la planète plutôt que d'après l'argent en anglais (dès 1386) et dans les langues romanes (anglais *mercury*, français *mercure*, italien et espagnol *mercurio*), le mercure étant dans ces langues le seul des sept métaux anciens à porter le même nom que son astre associé.



Mercury (d'après Hendrick Goltzuis, 1597).

Quant au dieu Mercure des Romains, assimilé à l'Hermès des Grecs, il était principalement le protecteur des commerçants. En latin, son nom *Mercurius* se relie d'ailleurs à *merx*, *mercis*, « marchandise », d'où *mercator*, « marchand », *merces*, « prix d'une marchandise » (et *merci* en français). En outre, les attributions d'Hermès et du dieu égyptien Thot se combinent dans celles du mythique Hermès Trismégiste, à l'origine de l'hermétisme et des textes dits *hermétiques*, développés par les alchimistes. Or ceux-ci ont accordé une grande importance au mercure et à ses associations avec d'autres substances : les *amalgames*.



Gouttelettes de mercure natif, exsudant d'un échantillon de cinabre rouge (αHgS). Photo : Jean-Michel Le Cléac'h - Musée de Minéralogie de l'École des Mines-ParisTech.

Ce métal qui « épouse » d'autres métaux

Le latin alchimiste *amalgama*, attesté au XIII^e siècle, peut être considéré comme une déformation du grec *malagma*, « onguent », emprunté par Pline en latin, et lié au verbe grec *malassein*, « amollir ». Cependant, dans le *Littre* (supplément 1886), on a supposé un lien entre *amalgama* et l'arabe *al-djam'a*, « le mariage », l'amalgame étant parfois présenté par les alchimistes comme un mariage entre le mercure et un autre métal. Aujourd'hui, cette origine arabe est retenue comme probable dans les dictionnaires, mais l'étymologie d'*amalgame* est encore, c'est le cas de le dire, assez hermétique.

À propos de mercure... et d'argent

On a pu constater plus haut que les noms de l'argent en Europe sont de trois sortes.

- Le grec *arguros*, « argent », de l'adjectif *argos*, « blanc, brillant » (à ne pas confondre avec son homonyme, *argos*, « inerte », d'où vient le nom de l'*argon*), devient en latin *argentum*, d'où *argent* en français, *argento* en italien... Des navigateurs italiens sans doute sont à l'origine du nom de l'*Argentine*, où ils auraient trouvé des objets en argent réalisés par les Amérindiens.

- L'anglais *silver* et l'allemand *Silber* appartiennent à une autre famille de noms, germano-slave (en serbe *srebro*, d'où le nom de *Srebrenica*, où se situent d'anciennes mines d'argent).

- L'espagnol *plata*, « argent », est à part (avec le portugais *prata*) : il vient du latin médiéval *plata* désignant une plaque de métal, en particulier d'argent. En Argentine, les Espagnols ont nommé *Rio de la Plata* (« rivière d'argent ») un vaste estuaire censé conduire à la légendaire montagne d'argent de la Sierra de la Plata.

Et ce n'est pas tout, car le nom d'un troisième métal apparaît dans l'épilogue.

Épilogue

L'explorateur et scientifique espagnol Ulloa a découvert en Colombie un métal natif ressemblant à l'argent, mais en moins brillant. En 1748, il le nomme *platina*, diminutif de *plata*, « argent », qui est traduit en français par *platine*, d'abord féminin comme *platina*, puis masculin, de même qu'en espagnol où son nom devient *platino*. De là dans les autres langues : l'italien *platino*, l'anglais *platinum*, l'allemand *Platin*...

Sans vouloir faire d'amalgame, on constate une connivence étymologique entre le mercure, l'argent et le platine.

Colonne	10	11	12
Ligne 5	46 Pd 106,42 Ruthénium	47 Ag 107,87 Argent	48 Cd 112,41 Cadmium
Ligne 6	78 Pt 195,08 Platine	79 Au 196,97 Or	80 Hg 200,59 Mercure

Le platine, l'argent et le mercure, tout autour de l'or.

Pierre Avenas

a été directeur de la R & D dans l'industrie chimique.

Courriel : pier.avenas@orange.fr

Sus aux sacs

Si vous faites vos courses au marché ou en grande surface, vous avez pu constater que la distribution de sacs réutilisables avait remplacé celle des sacs à usage unique depuis juillet 2016, et qu'aux rayons fruits et légumes, seuls les sacs bioplastiques ou en papier avaient droit de cité depuis le 1^{er} janvier 2017. C'est que le décret sur l'interdiction des sacs de caisse en plastique d'épaisseur inférieure à 50 μm est en vigueur. C'est dire qu'à partir de janvier 2017 :

- sont interdits tous les sacs plastiques à usage unique non compostables destinés à l'emballage des marchandises quelles qu'elles soient ;
- sont interdits tous les emballages plastiques non biodégradables et non compostables, y compris pour la presse et la publicité (blisters).

Les sacs plastiques compostables autorisés doivent avoir une teneur en matière biosourcée de 30 %, teneur qui augmentera progressivement jusqu'à 50 % en janvier 2020.

Ce décret est l'aboutissement de constatations que tout citoyen a pu faire de la dégradation de l'environnement par des sacs abandonnés un peu partout et par les marins pêcheurs et navigateurs qui ont vu des tonnes de plastique, notamment de polyéthylène, en surface des mers ou remontées avec les poissons. Ces objets flottants au gré des courants peuvent se concentrer en certaines zones parfois appelées « le 7^e continent » qui constituent de réels dangers pour la faune marine [1].

Nous avons donc maintenant en main des sacs à bretelles ou non, moins transparents mais en bioplastique dit biodégradables... Mais attention, il y a biodégradable et biodégradable. Pour s'y reconnaître, il faut faire un peu de chimie !

Les oxobiodégradables

Les chimistes savent ajouter des additifs et stabilisants pour augmenter la durée de vie des polymères (PET, PP), mais ils savent aussi réduire leur durée de vie avec des sels adaptés qui vont modifier les chaînes de polymères, en introduisant par exemple des cétones photoactives ou des additifs pro-oxydants comme TiO_2 ou le stéarate de fer, ou encore thermiques comme le stéarate de manganèse ou de cobalt. L'activation photochimique va fragmenter les chaînes polymères, lorsque le matériau est en surface au soleil, pour poursuivre l'oxydation/scission dans



© Fotolia-photoprojektorm.

le sol. Ce sont les additifs thermo-chimiques qui conduisent à des fragments courts, bioassimilables par des microorganismes, puis à des molécules telles que des acides et des alcools cétones semblables aux produits de dégradation de produits du vivant.

La formulation de ces plastiques est alors très subtile ; on ajoute :

- des quantités mesurées d'antioxydant phénolique pour assurer la conservation et la durée de vie en stockage et usage ;

- des quantités contrôlées de pro-oxydants photochimiques pour la fragmentation en extérieur ;

- une quantité *ad hoc* de pro-oxydants thermiques pour l'oxydation ultime dans le sol qui précède la biodégradation.

Ces processus ont été très bien étudiés par les chercheurs du Centre national d'évaluation de photoprotection (CNEP), proches de l'Institut de chimie (ICCF) et de l'École de chimie de Clermont Ferrand [2], qui ont même contribué à établir des normes concernant ces produits.

Les biodégradables biocompostables

Les « oxofragmentables » photodégradables en une saison d'été et en deux ou trois ans dans le sol ont posé quelques questions aux purs écologistes et n'ont pas résisté aux nouvelles normes dites de compostabilité telles que la NF 52-001 concernant « les matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture ». On distingue alors parmi les polyesters biosourcés [3] :

- **L'acide polylactique (PLA)**, qui peut être obtenu chimiquement ou par fermentation de sucres végétaux (hydrates de carbone) par des lactobacilles. La polymérisation est un peu complexe ; elle se fait par condensation de lactides. Des laboratoires toulousains ont mis au point une synthèse directe par voie métabolique avec la société Carbios qui devrait être industrialisée en 2017. La production mondiale en 2016 est de l'ordre de 200 000 tonnes et devrait doubler d'ici 2021.

- **Le polyhydroxyalcanoate (PHA)**, qui est un polymère produit par des bactéries au cours de la fermentation de résidus agricoles ou alimentaires. Dans une culture bien développée de microorganismes sélectionnés, on soumet ces bactéries à un stress alimentaire en les privant de nutriments. Elles développent alors des réserves énergétiques et produisent le PHA, qui peut représenter 40 à 80 % de leur poids. Il y a plusieurs types de PHA, le plus courant étant le polyhydroxybutyrate. Entièrement biodégradable par dégradation abiotique, il est biocompatible et constitue une bonne barrière aux gaz. Sa production mondiale annuelle est de l'ordre de 400 000 t et pourrait dépasser le million de tonnes en 2021, en provenance majoritairement d'Asie et des États-Unis, faiblement de l'Europe. En France, le projet BlueEcoPHA, lancé en 2015 avec plusieurs industriels et des laboratoires rennais proches de l'École de chimie, doit aboutir à un produit local avec des bactéries marines et bretonnes au stade de préindustrialisation en 2017.



- **Les agropolymères** : ils sont bien connus, comme les polysaccharides, les protéines d'origine végétale et les dérivés de la cellulose qui est l'agropolymère le plus abondant sur Terre. Pour utiliser ce dernier sous forme de thermoplastique, on sait qu'il faut le modifier chimiquement par acétylation pour obtenir notamment l'acétate de cellulose. Pour l'emballage cependant, on s'oriente vers des matériaux comportant de l'amidon, qui est un polysaccharide composé de deux macromolécules : l'amylase et l'amylopectine. Sa production annuelle est de l'ordre de 70 millions de tonnes (Mt), avec des applications alimentaires (60 %) et non alimentaires (40 %) dans le papier, le textile, les colles... Pour l'utiliser dans l'emballage, il faut le plastifier avec de l'eau, par exemple par gélification pour obtenir des barquettes alimentaires à structure alvéolaire. Pour pouvoir obtenir les amidons thermoplastiques (TPS), il faut y ajouter des plastifiants (urée, amines) ; ils peuvent alors être mis en forme classiquement par plasturgie. Ces produits ont malheureusement une grande sensibilité à

l'humidité et il faut alors modifier chimiquement l'amidon ou le mélanger pour obtenir des systèmes polyphasés qui gardent la biodégradabilité.

Les bioplastiques et l'environnement

La production des bioplastiques est d'environ 4,2 Mt en 2016 et devrait atteindre 6 Mt en 2021 selon les dernières données d'European Bioplastic. Cela représente à peine 1,7 % de la production mondiale des plastiques. C'est l'emballage qui est le premier domaine d'application. Il y a cependant une tendance importante à l'augmentation des productions portée par la demande des consommateurs visant à réduire la dépendance aux ressources fossiles. Le polyuréthane (PUR) et le polyéthylène (PE et PET) biosourcés sont les moteurs principaux de croissance pour l'automobile, les transports et la construction ; ils ne sont bien sûr pas biodégradables, mais recyclables. Les biodégradables PLA, PHA et amidons-polyesters progressent régulièrement et pourraient atteindre 1,3 Mt en 2021, portés par les sacs plastiques

compostables et le souci environnemental des usagers malgré un prix de trois à cinq fois plus élevé. Il faut bien sûr informer le consommateur avec un nouveau logo, « OK compost », et organiser leur collecte avec les biodéchets dans la « poubelle verte ». Les spécialistes semblent sûrs de la complète dégradation des composites amidon-polyesters et des autres biodégradables, hors oxodégradables, pour que dans de bonnes conditions de compostage, même à 30 % de composition, ils soient entièrement transformés en CO₂ et H₂O. Acceptons-en l'augure et ne regardons pas trop si l'amidon de blé de maïs et de manioc vient faire concurrence aux productions vivrières.

En recevant mes journaux sous blister, je n'ai pas encore vu le logo compostable, mais je me suis demandé si nous avons encore vraiment besoin de sacs. J'ai souvenir des marchés de ma jeunesse où les marchands de fruits et légumes les enveloppaient dans le papier journal qui, lui, se recycle facilement ; voilà peut-être un remède à la crise de la presse ?



Jean-Claude Bernier
Février 2017

- [1] Messal R., Les déchets plastiques en mer, un « 7^e continent » ?, *L'Act. Chim.*, 2014, 386, p. 44.
- [2] Lacoste J., Therias S., Vieillissement des matériaux polymères et des composites, *L'Act. Chim.*, 2015, 395, p. 38.
- [3] Averous L., Les polymères biodégradables et biosourcés, *L'Act. Chim.*, 2013, 375-376, p. 83.

Suivez les actus de la SCF, du RJ-SCF et de la Chimie

 Facebook Société Chimique de France

 Twitter @reseauSCF

 Facebook Réseau des Jeunes Chimistes-SCF

 Twitter @RJ_SCF



Jeunes chimistes en France, qu'attendez-vous du futur Réseau international ?

En France, les jeunes chimistes développent leur réseau professionnel, mènent des actions de vulgarisation scientifique pour le grand public, organisent des rencontres scientifiques et partagent leurs expériences hors de leur université et de leur laboratoire. Symbole de ce dynamisme, le nombre de membres du RJ-SCF, le Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France, a largement augmenté ces dernières années et représente aujourd'hui près de la moitié du total des membres de la SCF (soit 1 300 membres).

En vue de la création en 2017 d'un Réseau international des jeunes chimistes (IYCN : *International Younger Chemists' Network*), le RJ-SCF a organisé du 24 novembre au 16 décembre dernier un sondage en ligne pour connaître les attentes des jeunes chimistes en France. Proposé en français et en anglais, il a été transmis largement, au-delà du cercle de la SCF, et 333 réponses ont été collectées. Les sondés ont en moyenne 25,7 ans (min. 18, max. 36) et 15 % d'entre eux ne sont pas citoyens français (26 nationalités représentées). La plupart sont étudiants en thèse (40 %) ou dans les premiers et seconds cycles d'études supérieures (33 %) ; les autres sont employés dans le secteur académique (20 % au total et 9 % de post-doctorants), dans l'éducation (1 %) et dans le secteur privé (6 %) ; 55 % des participants sont affiliés à la SCF mais seulement 30 % connaissent l'existence du Réseau européen des jeunes chimistes (EYCN : *European Young Chemists' Network*), pourtant susceptible de les représenter dans la construction de l'IYCN.

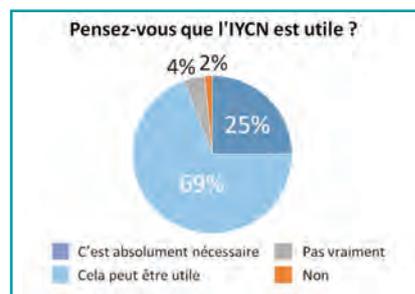
Pourtant, la création de ce réseau international suscite un très grand intérêt : 94 % y sont favorables, dont 25 % qui estiment que c'est absolument indispensable. Ils sont d'accord avec la mission de l'IYCN – « *Créer un réseau universel de jeunes chimistes, pour communiquer, collaborer, éduquer et guider* » – et jugent ses quatre actions d'égale importance : sur une échelle de 1 à 10 (1 : pas important, 10 : très important), des notes entre 7,1 et 8,1 ont été attribuées. Certains suggèrent même d'autres actions : encourager l'entrepreneuriat et les start-up, favoriser la créativité, placer la jeunesse en position de peser dans les instances décisionnelles, promouvoir les échanges

et le networking, ainsi que les contacts avec les scientifiques renommés et les entreprises, jouer un rôle dans le défi environnemental, aider à trouver un travail et à former des managers, créer des liens avec les pays moins favorisés, par exemple en Afrique, etc.

En phase avec de telles ambitions, 94 % des sondés déclarent vouloir participer au futur réseau. Ils souhaitent le faire *via* leur université ou leur entreprise et par des échanges avec d'autres étudiants et jeunes chimistes (plus de 80 % d'approbation). La participation *via* les réseaux sociaux, les rencontres directes, et au travers d'une newsletter commune est également plébiscitée (plus de 70 % d'approbation).

D'excellentes idées ont par ailleurs été proposées sous forme de commentaire libre. Par exemple, l'IYCN devrait favoriser le dialogue avec la société et améliorer l'opinion du public au sujet de la chimie. De plus, il devrait aider les jeunes chimistes en vue de leur prochain emploi (pas seulement dans le monde académique, mais aussi dans le secteur privé et l'enseignement) à une échelle internationale, et à trouver des fonds pour des thèmes de recherche spécifiques, par-delà les frontières disciplinaires. Les jeunes chimistes proposent aussi des solutions techniques pour la création du réseau, telles qu'une plateforme délocalisée et sécurisée pour favoriser les prises de contact.

Nous croyons que l'enthousiasme et l'adhésion générée en France par l'annonce de la création de l'IYCN sera partagée de la même façon, en Europe et dans le monde. Dans le contexte mondial de 2017, délicat sur le plan économique, divisé sur le plan environnemental et le plan politique, et marqué par la pérennisation de conflits, dans une période où les prérequis d'une coopération internationale saine et sans entrave sont mis en périls, les réponses spontanées recueillies dans un sondage tel que celui-ci doivent nous inciter à bâtir un futur réseau international des jeunes chimistes sur des fondations durables.



Pour 2017, et pour la création officielle de l'IYCN au congrès de l'IUPAC au Brésil en juillet prochain, le Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France s'engage :

- à contribuer et à participer à l'émergence de l'IYCN par tous les moyens appropriés ;
- à promouvoir la construction de l'IYCN comme organisation non gouvernementale et à but non lucratif, selon le modèle de l'IUPAC, librement ouvert à tous les pays et tous les participants : les efforts, les moyens et les idées devront y être partagés dans un esprit de tolérance et d'humanisme.

Nous lançons un appel à toutes les sociétés savantes et associations se sentant concernées par la création du Réseau international des jeunes chimistes. Fédérons-nous autour du projet de création de l'IYCN, et faisons-en sorte que notre voix commune et nos valeurs soient entendues : c'est ainsi que nous porterons avec succès les souhaits et l'espoir de tous les jeunes chimistes étudiant ou travaillant en France.

Sophie Carenc, membre invité du Bureau du RJ-SCF, en charge des relations avec l'IYCN, **Camille Oger**, membre du RJ-SCF et ex-correspondante EYCN, et **Grégory Chatel**, président du RJ-SCF

Pour en savoir plus :

- Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France (RJ-SCF) : rj-scf@societechimiquedefrance.fr www.societechimiquedefrance.fr/rj-scf
- European Young Chemists' Network (EYCN) : www.euchems.eu/divisions/european-young-chemists-network
- International Young Chemists Network (IYCN) : <https://intlyoungerchemistsnetwork.wordpress.com>
- Lien vers les données du sondage : www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/iycnsurvey2017-rj-scf.pdf

Sociétés savantes, associations, collectifs liés à la chimie (enseignement, recherche, métiers de la chimie, etc.),
portons ensemble un projet commun pour l'IYCN !

Contactez-nous : rj-scf@societechimiquedefrance.fr

Les adjuvants aluminiques dans les vaccins

Rose Agnès Jacquesy et Claude Monneret



« La vaccine de la rage - Inoculation du virus rabique au berger Jupille dans le laboratoire de L. Pasteur », gravure parue dans *L'illustration* du 7 novembre 1885. Quelques mois plus tôt, en juillet 1885, Louis Pasteur avait inoculé un vaccin contre la rage au jeune Alsacien Joseph Meister qui venait d'être mordu par un chien enragé. Ce geste est considéré comme la première vaccination d'un être humain.

L' épidémie de grippe en cours, la publication d'un hors-série de *Science & Vie* [1] et le livre de Romain Gherardi [2] remettent à l'ordre du jour la question de la vaccination.

Sur un planisphère très éclairant du numéro de *Science & Vie* [1], la France apparaît en rouge, indiquant entre 30 et 40 % de personnes se défiant des vaccins, tout en les jugeant importants et efficaces. Un peu plus de femmes que d'hommes, et plus de non-diplômés que de bac + 2 et plus, affichent leur scepticisme, voire leur opposition à la vaccination. Plus grave, seulement 75 % des médecins généralistes interrogés proclameraient leur confiance en la vaccination, dont même les ennemis déclarés admettent que ce fut la grande révolution du XIX^e siècle en matière de santé publique, en France d'abord puis dans la plupart des pays développés. Enfin, le taux de couverture vaccinale du personnel de santé (infirmières, aides-soignantes, pharmaciens) est dramatiquement faible.

Des adjuvants ? Pourquoi et quand ?

Une vaccination préventive consiste à administrer à un individu en bonne santé une forme atténuée ou inactivée d'un agent infectieux (ou certains de ses composants) avec pour objectif de déclencher une réaction immunitaire permettant d'éviter une contamination ultérieure. Il existe trois variétés de vaccins préventifs : les vaccins vivants atténués (contre la tuberculose (BCG), la varicelle ou encore le trio rougeole-oreillons-rubéole (ROR)) qui contiennent des agents pathogènes vivants, mais dont la virulence a été atténuée, et les vaccins inactivés (contre la poliomyélite) qui renferment des microbes entiers ayant été tués par la chaleur ou des traitements chimiques. La troisième variété est constituée par des fractions protéiques ou polysidiques (anatoxine, sous-unité antigénique, molécule recombinante), de masse moléculaire suffisamment importante pour provoquer une réponse immunitaire [3].

Les vaccins sont des *médicaments immunitaires* qui ont pour but de déclencher une réaction chez la personne traitée, comme cela pourrait être le cas lors d'une légère contamination « naturelle ». Non utilisés dans les vaccins contenant des microbes vivants atténués, par eux-mêmes immunogènes, les adjuvants sont nécessaires dans les autres. Selon les données de l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM) de 2014, ils ne sont présents que dans 30 des 56 vaccins autorisés en France, et sont notamment absents du vaccin contre la grippe saisonnière.

Nous savons aujourd'hui que le niveau de l'immunité est variable selon l'âge et l'état de santé du receveur. Par exemple, avec l'âge, la stimulation moindre de l'immunité innée liée à la capacité diminuée de stimulation des TLR⁽¹⁾ des cellules dendritiques après contact avec une vaccination influe sur la réponse spécifique humorale, adaptative, au vaccin. Ainsi, les personnes âgées de plus de 65 ans ne bénéficient d'une protection qu'à hauteur de 35 % par rapport à celle des plus jeunes.

La nécessité de stimuler l'efficacité de certains vaccins paraît donc évidente. C'est tout le défi des adjuvants, dont l'action doit stimuler ou même créer un phénomène limité et contrôlé d'immunité du patient vis-à-vis des pathogènes ciblés. Cette stimulation est d'autant plus nécessaire que les risques de contamination « naturelle » sont de moins en moins probables avec la systématisation de la couverture vaccinale, au moins dans nos pays.

Le rapport bénéfice/risque est largement en faveur de la prévention vaccinale, qu'il s'agisse des atteintes par la poliomyélite qui a ravagé la vie de nombre de jeunes Français, des dommages irréversibles de la rubéole (une maladie apparemment bénigne) sur les fœtus, de la très faible occurrence dans les pays dits développés de la rougeole ou de la diphtérie, toujours mortelle dans le tiers-monde...

Dérivés de l'aluminium utilisés comme adjuvants dans les vaccins commercialisés en France (extrait de [5]).

Dénomination	Formule chimique	Forme
oxyde d'aluminium, alumine	Al ₂ O ₃	poudre cristalline
hydroxyde d'aluminium, oxyde d'aluminium hydraté, alumine hydratée	Al(OH) ₃	solide cristallisé (forme tri-hydratée) ou poudre amorphe
oxyhydroxyde d'aluminium	AlO(OH)	solide cristallisé (forme mono-hydratée) ou poudre amorphe
phosphate d'aluminium	AlPO ₄	poudre amorphe
sulfate d'hydroxyphosphate d'aluminium	AlH ₂ O ₈ PS	poudre amorphe

Les adjuvants sont nécessaires dans certains vaccins pour que la réponse immunitaire soit non seulement efficace, mais également de plus longue durée, permettant ainsi d'éviter des vaccinations à répétition, et rapprochées, tout au long de la vie. C'est le cas des vaccins qui ne sont pas à base de virus vivants (et atténués en général).

Les adjuvants aluminiques

Les adjuvants les plus utilisés sont des dérivés de Al³⁺ (voir *tableau*). L'adjuvant aluminium en général est le seul autorisé actuellement aux États-Unis et le seul à être inscrit à la Pharmacopée européenne depuis la suppression du phosphate de calcium des pharmacopées, historiquement utilisé en France jusque dans les années 1990.

Ces adjuvants apportent une protection de relativement longue durée, en tout cas nettement prolongée par rapport à l'absence d'adjuvant. Cela limite, comme souligné précédemment, très significativement le nombre de rappels nécessaires, qui pourrait être de plusieurs par an sinon.

Outre la formation d'un dépôt du complexe Al-antigène(s), à l'origine de la réaction immunitaire (qui se propage lentement *via* les liquides interstitiels), on sait maintenant que les particules de ces dérivés sont captées par les cellules phagocytaires attirées par l'inflammation. Les mécanismes mis en jeu sont de mieux en mieux connus. On peut citer :

- le recrutement de cellules immunitaires au site de l'inoculation (polynucléaires éosinophiles et neutrophiles, cellules dendritiques, cellules « natural killer ») ;
- la facilitation de la capture de l'antigène par l'adjuvant, par exemple par formation d'agrégats nanoparticulaires avec le dérivé cristallin de la forme hydroxyde ;
- l'activation de l'ensemble « inflammasome » conduisant à la maturation de cytokines, assez spécifique semble-t-il de l'adjuvant aluminium ;
- l'activation de l'immunité innée entraînant la production d'une dizaine de cytokines, de prostaglandine E2 par les macrophages.

La tolérance de l'aluminium

Il s'agit exclusivement de parler ici de la tolérance liée à la vaccination, excluant les intoxications, réelles, provenant de l'utilisation de l'aluminium présent dans certains pesticides, par exemple.

Le mode d'injection est très généralement intramusculaire (IM). La biopsie du muscle deltoïde au site d'injection montre la présence d'inclusions de cristaux de dérivés de l'aluminium dans les macrophages (sans lésion myocytaire notable ou lésion nécrotique). L'élimination se fait principalement par voie rénale, et est maintenant assez bien documentée. Les agrégats nanoparticulaires Al-antigène(s) ne sont solubles

qu'à pH 2. Leur transport peut se faire parfois loin du site d'injection.

La quantité d'aluminium ainsi déposé est au maximum de 0,96 mg par dose vaccinale. Rien qui puisse entraîner une toxicité même, notamment par comparaison avec les apports quotidiens alimentaires dans l'eau, les légumes, les agrumes etc. La dose (par voie parentale) non toxique n'induisant pas d'accumulation tissulaire d'aluminium est de 1 à 2 µg/kg/jour, en accord avec les valeurs toxicologiques de référence, déterminées sur les prématurés alimentés par cette voie (45 µg/kg/jour).

La pharmacocinétique (utilisation notamment de l'isotope Al²⁶) de l'adjuvant aluminium dans de nombreux vaccins, y compris les multi-vaccins les plus courants, varie entre 0,225 et 0,50 mg d'équivalent aluminium/dose.

Des maladies auto-immunes induites ?

Suivant la vague de vaccination contre l'hépatite B, une explosion des cas de sclérose en plaques (SEP) aurait été observée. Bien qu'une relation cause-effet ait été avancée, celle-ci n'a jamais été prouvée scientifiquement.

Actuellement, c'est une autre maladie auto-immune, la myofasciite à macrophages ou MFM, qui est imputée à l'adjuvant aluminique. Il s'avère, par le nombre de maladies officiellement diagnostiquées et déclarées, que ce sont essentiellement les patients français (et dans une faible mesure, portugais) qui seraient atteints par cette maladie, suite à une vaccination contre l'hépatite B.

Une autre atteinte, l'autisme, est également parfois imputée à la vaccination. Aucune relation cause-effet n'a pu être établie jusqu'à présent. Le spectre de l'autisme est vaste, et son occurrence probablement multifactorielle. Ainsi l'émergence de l'autisme, ou plutôt son diagnostic, est relativement récent, alors que les vaccins contenant des dérivés aluminiques sont largement utilisés (quelques millions ou même quelques milliards) depuis près de 80 ans. Parmi les autres facteurs incriminés, on trouve celui des perturbateurs endocriniens comme les phtalates.

D'autres adjuvants sont-ils recherchés ?

Les études scientifiques, multiples et de plus en plus approfondies, n'ont pas empêché la recherche d'autres adjuvants pour améliorer l'efficacité et la durée de protection. Non autorisé par les autorités américaines, le squalène l'est par les autorités européennes dans certains cas contre la grippe. Réclamé avec insistance par les associations de patients victimes de la MFM, le retour du phosphate de calcium nécessiterait de nombreux travaux et du temps pour en déterminer l'innocuité et le rapport bénéfice/risque, comme c'est le cas pour toutes les AMM (autorisations de mise sur le marché).

Conclusion

Actuellement, la nécessité d'inclure des adjuvants dans les vaccins inactivés et à sous-unités antigéniques fait, semble-t-il, l'unanimité ou presque (au moins quand le principe de la vaccination n'est pas rejeté).

La question de la sensibilité particulière au stade prénatal et post-natal, comme celle des personnes âgées, est posée. Dans ces cas, la barrière hémato-encéphalique est soit incomplètement formée chez les premiers, soit a perdu de son étanchéité chez les derniers. S'il y a un risque théorique de développer des effets toxiques neurologiques, il n'a jamais été démontré. D'autant que chez les personnes âgées, l'efficacité des vaccins est réduite (35 % seulement environ pour le vaccin contre la grippe saisonnière, théoriquement d'ailleurs sans adjuvants).

Il est clair qu'il faut poursuivre les études sur les mécanismes d'action des adjuvants aluminiques, et comparer les effets sur l'animal juvénile et l'animal âgé.

Il n'en reste pas moins que la vaccination et, dans les cas où cela est nécessaire, l'utilisation d'adjuvants sont une nécessité contre par exemple la polio ou les infections à pneumocoques. Le développement de l'hygiène a été une grande avancée sanitaire contre les maladies infectieuses au niveau mondial, mais cette avancée n'est pas nécessairement suffisante. Le risque associé à un geste individuel pour le bénéfice de tous justifie-t-il (si tant est qu'il existe) de compter sur les autres pour effectuer les gestes qui préservent ? La désaffection des individus vis-à-vis des vaccins est, à cet égard, inquiétante [4].

En 2015-2016, l'Académie nationale de Pharmacie avait lancé une étude approfondie sur la question des vaccins, et plus précisément sur celle des adjuvants [5]. Tout en rappelant qu'il n'existe pas d'alternative à court terme aux adjuvants aluminiques – du fait que la sécurité d'autres adjuvants actuellement en développement n'est, aujourd'hui, pas démontrée –, ce rapport ajoutait que même si certaines manifestations cliniques sévères ont été, par certains, associées à des injections vaccinales, aucun lien de causalité n'a pu être établi, à ce jour, avec les adjuvants aluminiques, d'autant que ces manifestations paraissent limitées dans le temps et dans l'espace.

Les auteurs remercient Mme Liliane Grangeot-Keros pour ses critiques constructives.

Note et références

- (1) Les TLR (« Toll-like receptor ») sont des récepteurs reconnaissant divers antigènes microbiens. Ils se situent à la surface membranaire des cellules immunitaires et des cellules ayant un contact avec le milieu extérieur.
- [1] Hors-série n° 277 « Le guide des vaccins 2016-2017 », *Science & Vie*, déc. 2016.
- [2] Gherardi R., *Toxic Story - Deux ou trois vérités embarrassantes sur les adjuvants des vaccins*, Éditions Actes Sud, Questions de santé ?, 2016.
- [3] *Dictionnaire de l'Académie nationale de Pharmacie*, consultable sur dictionnaire.acadpharm.org
- [4] Larson H.J. et al., The state of vaccine confidence 2016: global insights through a 67-country survey, *EBioMedicine*, 2016, 12, p. 295.
- [5] Le rapport est consultable sur www.acadpharm.org/dos_public/Rapport_Adjuvants_aluminiques_VF_CORR_5.pdf



R.A. Jacquesy

Rose Agnès Jacquesy

est rédactrice en chef honoraire de *L'Actualité Chimique**.

Claude Monneret

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



C. Monneret

* Courriel : agnes.jacquesy@noos.fr

** Institut Curie, 26 rue d'Ulm, F-75248 Paris Cedex 05.

Courriel : claudemonneret@curie.fr



Étudier la Chimie à l'ENS



Le Département de Chimie de l'École Normale Supérieure offre une formation au plus haut niveau en chimie contemporaine :

- enseignement au cœur d'une activité de recherche intense,
- ouvertures aux frontières de la discipline,
- stages à l'international dans les meilleures universités étrangères.



Lieu d'émancipation intellectuelle et de maturation scientifique, le département de chimie de l'ENS ouvre à des carrières très variées :

- Chercheur (CNRS, Université, Industrie)
- Enseignant (Université, CPGE)
- Haut fonctionnaire
- Chef d'entreprise
- Analyste financier
- Directeur de la communication
- Médecin...



Département de
CHIMIE

www.chimie.ens.fr



Ces molécules qui éveillent nos papilles

Jean Baptiste Chéron, Jérôme Golebiowski, Serge Antonczak, Loïc Briand et Sébastien Fiorucci

Résumé Le sens du goût est un sens chimique et l'une des modalités sensorielles la plus ancestrale. Il permet de détecter et d'apprécier les molécules sapides présentes dans notre alimentation. Au-delà de nos besoins vitaux, le plaisir procuré par ce que nous mangeons peut orienter nos comportements, parfois jusqu'à l'excès. La prise alimentaire mobilise plusieurs systèmes sensoriels, principalement odorat et goût. Les mécanismes moléculaires sous-jacents sont particulièrement complexes. Cet article fait le point sur l'étendue des espaces chimiques associés aux cinq saveurs primaires (acide, salé, sucré, amer et umami) et détaille le rôle fondamental des récepteurs gustatifs dans la perception des saveurs ainsi que dans les variabilités interindividuelles.

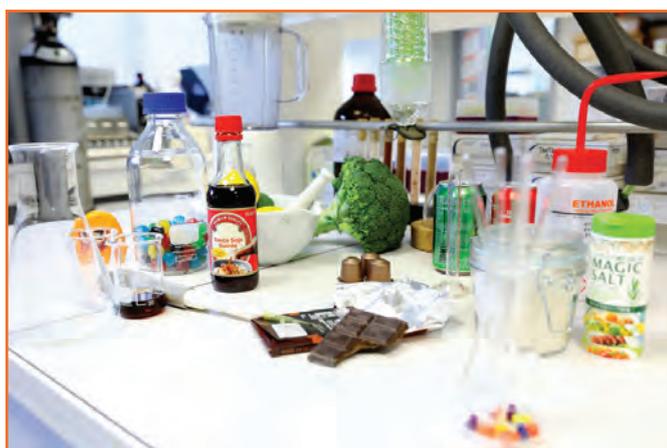
Mots-clés Sens chimique, goût, saveur, récepteur gustatif, espace chimique.

Abstract **Those molecules that awaken our taste buds**

The sense of taste is a chemical sense and one of the most ancestral sensory modalities. It allows detecting and appreciating taste molecules present in our food. Beyond our vital needs, the pleasure elicited from what we eat can drive our feeding behaviors sometimes up to excess. Food intake involves several sensory systems, mainly smell and taste. The underlying molecular mechanisms are relatively complex. This article focuses on the extent of the chemical space associated with the five primary tastes (sour, salty, sweet, bitter and umami), and details the fundamental role of gustatory receptors in the perception of taste as well as within interindividual variabilities.

Keywords Chemical senses, taste, gustatory receptor, chemical space.

« Nos yeux, nos oreilles, notre odorat, notre goût diffèrent, créent autant de vérités qu'il y a d'homme sur la terre » (Guy de Maupassant, *Pierre et Jean*, 1888).



Escoffier, chef cuisinier et écrivain culinaire, par opposition à la cuisine de terroir, plus bourgeoise et paysanne, défendue par le critique culinaire Maurice Edmond Sailland, dit le Prince des Gastronomes. Après-guerre, la recherche de simplicité et de nouveautés guide de grands chefs cuisiniers comme Paul Bocuse vers une révolution culinaire que Henri Gault et Christian Millau nommeront la « Nouvelle Cuisine Française ». La recherche de nouveaux saveurs* est à l'origine de nombreuses déclinaisons de cette Nouvelle Cuisine, comme par exemple la cuisine fusion (mélange de cuisines, cultures et techniques culinaires de différents pays), ou encore la cuisine moléculaire (rencontre entre art culinaire et science). Mais le repas gastronomique ne se limite pas à satisfaire notre palais, il est aussi un lieu d'échange où le plaisir de déguster se partage à plusieurs. C'est à ce titre que l'UNESCO a inscrit « le repas gastronomique à la française » au patrimoine culturel immatériel de l'humanité en 2010.

La gastronomie, ou l'art de la bonne chère

La gastronomie fait partie du patrimoine culturel français. Elle a acquis ses lettres de noblesse par Brillat-Savarin, célèbre épicurien et gastronome du XIX^e siècle, et cette tradition française est largement présente dans notre société. Du début du XX^e siècle à nos jours, l'art culinaire n'a eu de cesse de se renouveler. La « Haute Cuisine », celle des grands restaurants et hôtels de luxe, fut d'abord codifiée par Auguste

Le goût, une expérience multisensorielle

Le repas est un moment propice au voyage où tous nos sens sont en éveil. Nous salivons à la vue d'un plat appétissant, à entendre croustiller le pain, ou encore lorsque nous percevons les odeurs d'un plat qui fait appel à nos souvenirs d'enfance. L'art d'apprécier un vin nécessite d'observer sa robe et de humer son bouquet avant de le déguster. Dans ce contexte multisensoriel, nos sens chimiques* (goût et odorat)

sont intimement liés. L'emploi courant et erroné de l'expression « goût d'un aliment » est lié à la perception des saveurs (détection des molécules sapides par la langue), à laquelle s'ajoutent des sensations olfactives (rétronasales) et somesthésiques* (thermiques, tactiles et proprioceptives*) [1-2] (voir encadré 1).

La flaveur* (de l'anglais *flavour* et du latin *flare*) désigne l'ensemble des sensations perçues en bouche, alors que la saveur et l'arôme* en sont respectivement les composantes gustatives et olfactives. La sensibilité somesthésique permet d'évaluer la texture ou la température d'un aliment, ou encore de ressentir le pétillant, le piquant, l'astringent... De plus, la vision et l'ouïe renseignent notre cerveau sur le contexte de la prise alimentaire, ce dernier se chargeant alors de synthétiser l'ensemble de ces sensations. La flaveur est donc finalement une représentation mentale de toutes les sensations perçues lors de la mastication d'un aliment. Goutons ensemble un carré de chocolat. Sa texture douce et onctueuse est perçue *via* notre perception tactile, les composés solubles rendent sa saveur majoritairement amère et sucrée, alors que ce que l'on nomme l'arôme est la conséquence de la composante olfactive activée par les molécules volatiles.

Dans cet article, nous établissons un panorama des molécules impliquées dans les différentes saveurs primaires en expliquant à chaque fois le rôle stratégique de notre sens du goût dans le bon fonctionnement de notre organisme.

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans l'article sont définis ci-dessous.

Agueusie/hypogueusie : pathologies qui désignent une privation totale/partielle du sens du goût.

Alliesthésie : terme décrivant le lien entre l'influence d'un stimulus externe sur l'équilibre d'un organisme et la sensation agréable ou désagréable qu'il procure. Par exemple, l'alliesthésie du goût correspond aux sensations de plaisir/déplaisir que peut procurer la prise d'un aliment.

Arôme : composante olfactive d'un aliment ; fait intervenir la voie rétronasale.

Canal ionique : protéine transmembranaire dont la fonction est d'autoriser le passage d'ions entre les milieux intra- et extracellulaires.

Espace chimique : ensemble de composés possédant une caractéristique commune. L'espace chimique de la saveur sucrée est par exemple défini comme l'ensemble des molécules perçues sucrées.

Flaveur : terme regroupant saveur et arôme.

Homéostasie : fait référence aux mécanismes qui interviennent dans la régulation des équilibres ioniques.

Proprioception : perception de la position des parties de son corps dans l'espace.

Récepteurs couplés aux protéines G (RCPG) : protéine réceptrice possédant une structure formée de sept hélices transmembranaires. La liaison d'un ligand avec un RCPG est à l'origine de la cascade de signalisation dans la cellule permettant de traduire un message chimique en message électrique.

Sapide : qui a de la saveur, le contraire d'insipide !

Saveur : composante gustative d'un aliment ; produite par les molécules sapides. Actuellement cinq saveurs primaires sont connues : acide, amer, salé, sucré et umami*.

Sens chimique : sens dont l'origine du stimulus est une molécule (odorat et goût) ; s'oppose aux sens physiques (toucher, ouïe, vue).

Seuil de détection : concentration seuil pour laquelle une substance est détectée par notre système sensoriel.

Somesthésie : principal système sensoriel du corps humain regroupant un ensemble de perceptions tactiles, thermiques et douloureuses en provenance de diverses régions du corps humain (peau, muscles, tendons, viscères...).

Umami : terme japonais désignant un plat « savoureux ».

Plus de détails sur les premières étapes moléculaires de la perception gustative sont donnés dans l'encadré 2. Enfin, nous aborderons le lien entre préférences alimentaires et patrimoine génétique.

Espace chimique des différentes saveurs

L'odeur ou l'aspect d'aliments potentiels peut s'avérer trompeur. Leur ingestion peut dès lors être bénéfique ou se révéler mortelle. La détection de la qualité et/ou de la quantité de molécules sapides* devient alors essentielle pour assurer le fonctionnement optimal de l'organisme, voire sa survie. Le sens du goût permet de nous renseigner sur le caractère comestible et nutritif d'un aliment. Au-delà de cette fonction primitive, on peut évoquer le mécanisme dit d'alliesthésie*. Ce terme décrit la relation entre la valence (plaisir ou déplaisir) d'un stimulus et son effet sur l'organisme. Un stimulus bénéfique pour l'organisme sera généralement associé à une valence positive, alors que les poisons sont souvent associés à des saveurs amères. Et ce sont bien nos gènes qui dictent cette capacité ! À titre d'exemple, une subtile variation sur le gène d'un des récepteurs de l'amertume (TAS2R38) est corrélée avec la perception du phénylthiocarbamide, un composé très amer [3-4]. Cette diversité génétique se manifeste dans nos différences d'appréciation des brocolis ou dans notre tolérance aux cigarettes ! Alternativement, on a pu observer que des composés à saveur umami* étaient capables d'inhiber la perception de composés amers, soulignant que la relation entre la structure chimique d'un composé et sa saveur est autant complexe dans son aspect « structure » que dans son aspect « saveur ». En effet, la saveur est non seulement dépendante de la structure d'un composé et du récepteur gustatif impliqué dans sa détection (voir encadré 2), mais également de nombreux autres paramètres physico-chimiques comme la concentration, la température, le pH buccal, etc. À l'instar de ce que l'on peut

Encadré 1

Une histoire de goût

La définition du goût a largement évolué depuis l'Antiquité. Dans son œuvre *De l'âme*, Aristote distingue deux saveurs principales et opposées, le doux et l'amer, et considère l'onctueux, le salé, l'aigre, l'âpre, l'astringent et l'acide comme des sensations dérivant de ces deux saveurs élémentaires. En 1751, Carl von Linné différenciait dix qualités gustatives : l'humide, le sec, l'acide, l'amer, le gras, l'astringent, le sucré, l'aigre, le muqueux et le salé. Ce n'est qu'en 1824 que Michel-Eugène Chevreul distingue les dimensions tactiles, olfactives et gustatives dans les sensations perçues en bouche lors de la prise alimentaire.

Adolf Fick propose en 1864 quatre saveurs « primaires » ou « fondamentales » – le sucré, le salé, l'acide et l'amer – associées à quatre types de récepteurs gustatifs. Enfin, au tout début du XX^e siècle (Ikeda, 1908), une nouvelle saveur appelée umami (mot d'origine japonaise signifiant savoureux) est proposée. L'identification du récepteur associé au début des années 2000 valide définitivement cette cinquième saveur primaire.

La définition exacte du nombre de saveurs fondamentales reste sujette à débat. Les exemples les plus récents concernent les saveurs nommées oleogustus et kokumi. Bien que les mécanismes moléculaires de détection du goût du gras ne soit pas encore très clairs, il a été montré que les détecteurs CD36 et GPR120 sont impliqués dans la détection de certains acides gras [20-21]. Le second impliquerait un récepteur sensible au calcium (de la même famille de récepteurs couplés aux protéines G, RCPG, que les récepteurs au goût sucré et umami) qui jouent un rôle d'exhausteur de certaines saveurs [22].

Encadré 2

Les récepteurs gustatifs

Une molécule sapide est détectée par la langue, organe dédié à la perception des saveurs. À sa surface, elle présente des papilles gustatives qui renferment des cellules sensorielles [23]. Celles-ci expriment les protéines réceptrices des molécules sapes. L'identification de ces récepteurs dans les années 2000 a grandement contribué à une meilleure compréhension des premières étapes moléculaires de la perception gustative. Les premiers à avoir été mis en évidence sont les récepteurs aux saveurs amère, sucrée et umami [24-26], puis les récepteurs aux saveurs acide et salée [27-28].

On distingue deux types de chimiorécepteurs : des canaux ioniques*, qui permettent l'entrée d'ions dans la cellule, et des récepteurs de type récepteurs couplés aux protéines G (RCPG)*, qui transmettent le signal sans autoriser l'entrée des molécules sapes dans la cellule.

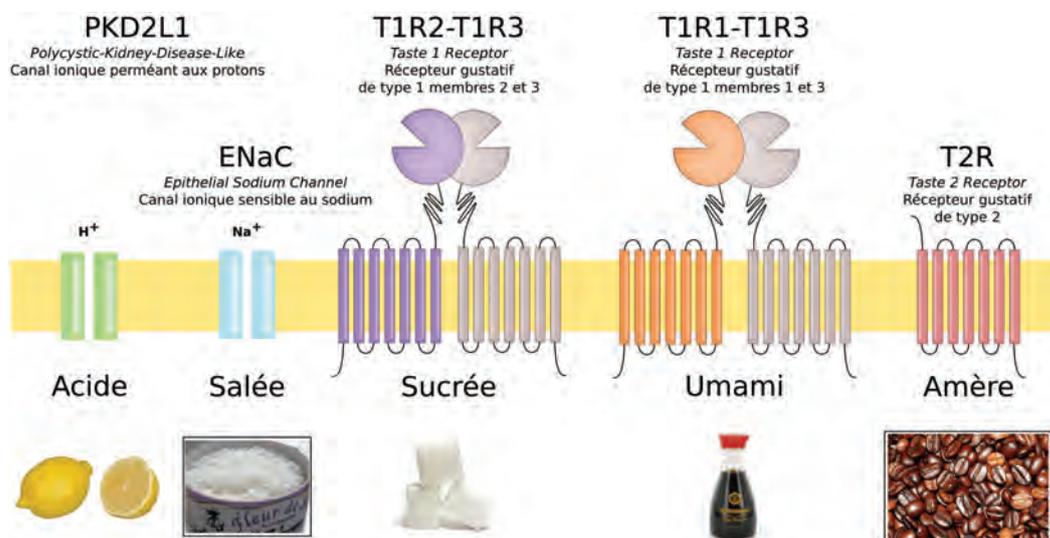


Schéma représentant les cinq familles de récepteurs gustatifs. Les saveurs acide et salée impliquent des canaux ioniques alors que les saveurs sucrée, umami et amère sont dépendantes de l'activation de récepteurs couplés à une protéine G (RCPG).

Ce sont des canaux ioniques qui contrôlent la perception des saveurs salée et acide. Pour la saveur salée, l'entrée d'ions alcalins se fait par les canaux ENaC (*Epithelial Sodium (Na⁺) Channel*), principalement sélectif au sodium, tandis que le canal à proton PKD2L1 (*Polycystic Kidney Disease 2-Like 1 protein*) [27] est impliqué dans la perception de la saveur acide. La diffusion des ions à travers les canaux, modifiant la polarité de la cellule sensorielle, est à l'origine du message électrique qui sera interprété par le cerveau.

Les saveurs amère, sucrée et umami sont quant à elles dépendantes de l'activation de RCPG. Ces récepteurs partagent tous un motif structural caractéristique de sept hélices transmembranaires susceptible de transférer l'information à l'intérieur de la cellule. À la suite de son association avec une molécule sapide, un récepteur de type RCPG est à l'origine de la cascade biochimique intracellulaire qui va transformer le signal chimique en signal électrique.

Les récepteurs des saveurs umami et sucrée partagent la particularité d'être des hétérodimères de RCPG et possèdent une sous-unité commune, appelée T1R3. La présence de multiples sites de liaison sur ces récepteurs leur permet d'interagir avec des structures chimiques très variées.

Enfin, il existe une famille de gènes (T2R) codant pour les récepteurs de la saveur amère. Chez l'homme, on compte vingt-cinq gènes codant les récepteurs T2R – à titre de comparaison, la souris en dispose de trente-cinq [29]. Il a été montré que certains T2R humains peuvent reconnaître un large spectre de molécules amères alors que d'autres récepteurs détectent spécifiquement certaines molécules. Le large spectre de détection de certains T2R explique la grande diversité chimique de molécules amères pouvant être détectées par notre système gustatif.

Des facteurs externes peuvent moduler le signal et ajouter de la subtilité au système de détection des saveurs. La composition chimique de la salive joue un rôle primordial. Il a par exemple été montré que l'anhydrase carbonique présente dans la salive était impliquée dans la détection du CO₂ des boissons gazeuses, les fameuses bulles de champagne ! En plus d'activer le système somatosensoriel, la réaction d'hydratation du gaz carbonique génère de l'acide carbonique et un proton qui va activer le récepteur à la saveur acide [30].

observer dans la perception de composés odorants, dont la modalité change avec la concentration, les molécules sapes sont elles aussi tout en nuances ! À titre d'exemple, la saccharine est sucrée à faible concentration et devient amère à forte concentration.

Les cinq saveurs communément admises (ou saveurs primaires) peuvent être associées à des catégories de nutriments. Si l'amertume peut renseigner sur la présence de poisons potentiels, on attribue à la perception de la saveur sucrée une information sur l'apport énergétique des nutriments et à la saveur salée une information sur la présence de minéraux indispensables au fonctionnement de notre organisme. L'acidité est quant à elle un marqueur de maturité des fruits ou de la présence dans un aliment de micro-organismes

potentiellement dangereux pour l'organisme. Et l'umami ? Cette saveur est liée à la détection de certains acides aminés, briques élémentaires des protéines qui sont indispensables à notre alimentation.

Les molécules sapes forment un espace chimique très vaste avec une proportion plus importante d'atomes lourds et d'hétéroatomes que pour les molécules odorantes par exemple [5]. Elles peuvent avoir une masse molaire très petite lorsqu'il s'agit de molécules à saveur acide comme l'acide chlorhydrique, HCl (36,5 g·mol⁻¹), ou salée comme le sel de table, NaCl (58 g·mol⁻¹). Alternativement, on trouve des composés sapes à poids moléculaire élevé comme l'édulcorant stévioloside (805 g·mol⁻¹) ou certains antibiotiques qui présentent une saveur amère (la vancomycine, 1 449 g·mol⁻¹).

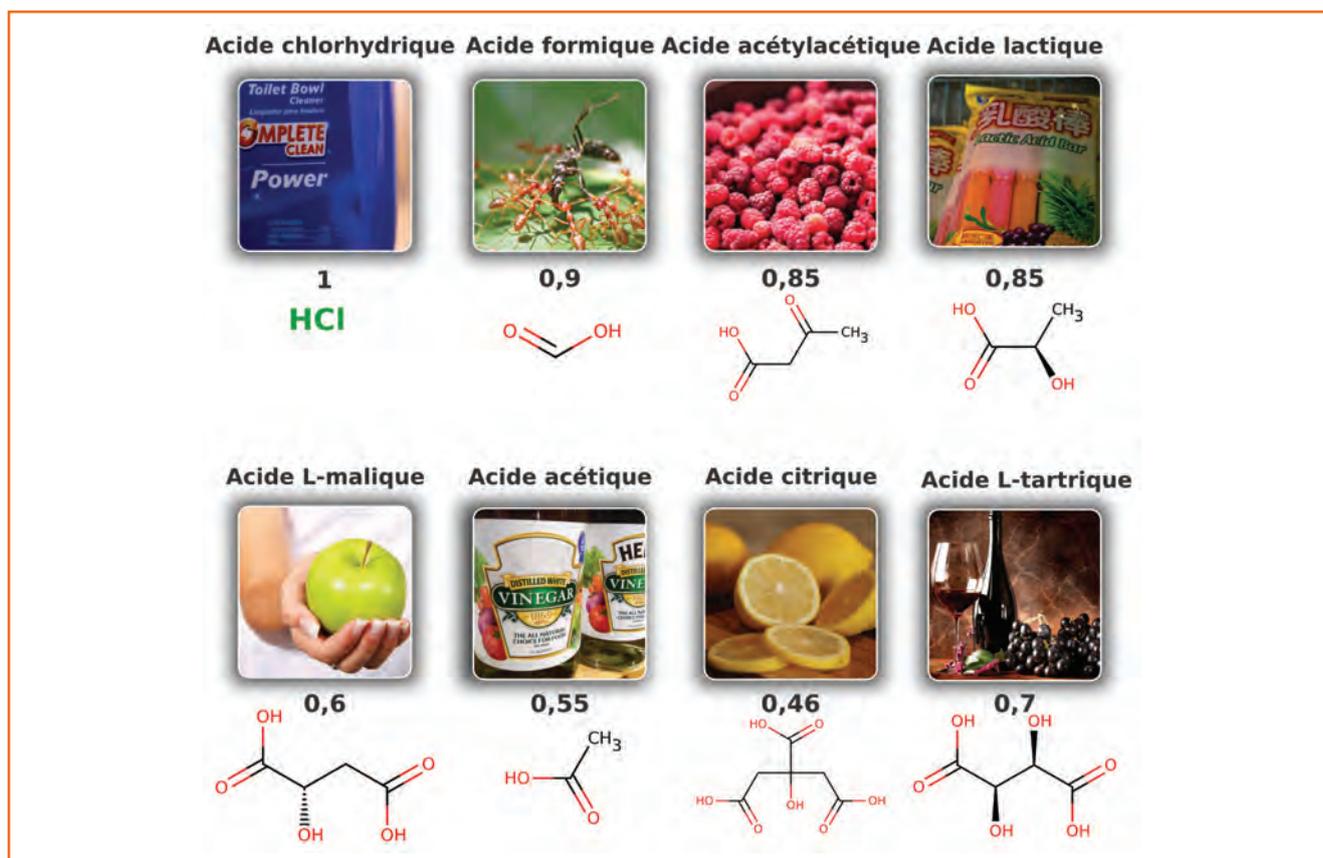


Figure 1 - Exemples de molécules à saveur acide. Le composé de référence, HCl, possède un seuil de perception de 10^{-4} mol·L⁻¹. Le ratio du seuil de perception de chacune des molécules par rapport au composé de référence est précisé.

La grande diversité structurale de l'espace chimique* des molécules sapides et la combinatoire associée aux différents récepteurs rendent délicat l'établissement de relations structure-saveur, même si on trouve des caractéristiques physico-chimiques communes dans certaines familles de composés.

Fortement acide ne veut pas dire acide fort !

La saveur acide est liée à la détection de protons (H⁺). Elle est bien évidemment liée à la définition de Brønsted-Lowry de la fonction acide. Le nombre de molécules appartenant à l'espace chimique de la saveur acide est difficile à déterminer selon cette définition. La figure 1 regroupe des structures caractéristiques de cette modalité. Pour un composé donné, l'acidité perçue correspond au rapport des seuils de perception entre ce composé et l'acide chlorhydrique, choisi comme référence. Le seuil de détection* de ce dernier est de l'ordre de 10^{-4} mol·L⁻¹.

De manière intuitive, on imaginait pouvoir relier l'acidité perçue d'un composé à son pKa. En réalité, la corrélation n'est pas si évidente et confirme que des facteurs supramoléculaires entrent en jeu. On peut citer notamment la quantité de salive produite et son pouvoir tampon à travers la quantité d'anhydrase carbonique qu'elle contient, le pH salivaire faisant varier l'intensité perçue d'un composé acide qui y serait dilué. Par ailleurs, d'autres protéines réagissent à l'acidification du milieu intracellulaire suite à la diffusion passive d'acide faible dans la cellule et modulent le seuil d'excitabilité membranaire des cellules [6]. Cette complexité biologique et la multitude de protagonistes impliqués fait de l'acidité la saveur la moins bien comprise.

Le sel, ni trop, ni trop peu

Au-delà du rôle d'exhausteur de goût, le sel a également servi à la conservation des aliments. D'un point de vue chimique, les sels sont des composés neutres formés par l'association de cations et d'anions. Si on s'intéresse à la saveur salée, on pense immédiatement au sel de table ou chlorure de sodium, NaCl. On notera toutefois que d'autres halogénures d'alcalins possèdent un goût salé [7], mais entaché d'un arrière-goût souvent amer qui augmente avec la concentration en sel. L'intensité de la saveur salée est non seulement dépendante de la nature du cation mais également du contre-ion. Ce dernier joue un rôle sur la solubilité du cation et donc sur sa disponibilité dans la salive, mais peut aussi interagir avec les voies de transduction du signal dans la cellule sensorielle et moduler la réponse au stimulus chimique. À noter également qu'en plus des composés contenant des cations alcalins, d'autres composés comme NH₄Cl ou CaCl₂ peuvent être perçus salés [7]. Cependant, leur goût est complexe puisqu'en fonction de leur concentration, ils possèdent également un arrière-goût amer. Le chlorure de calcium est par exemple le composé qui contribue non pas au salé mais à la principale composante amère du fromage de chèvre.

Une courte liste de molécules associées à la saveur salée est présentée en figure 2. Le seuil de perception du chlorure de sodium (NaCl, molécule salée de référence) est de 10^{-2} mol·L⁻¹. Dans le cas de NaCl, le seuil de perception est relativement élevé car la présence d'ions dans les nutriments est cruciale à notre organisme afin de réguler les équilibres ioniques. On parle d'homéostasie* interne et le sel est associé à une valence positive à faible concentration. À plus

haute concentration en revanche, le mécanisme d'alliesthésie discuté plus haut s'inverse et le sel devient aversif. Ce mécanisme de défense mobilise en fait les cellules sensorielles de l'amer et de l'acide qui sont, elles, naturellement associées à des réponses aversives [8]. C'est à travers cette double stratégie de reconnaissance que nous régulons la quantité de sel ingéré à chaque repas.

Finalement, il n'existe pas à ce jour d'alternative au sel NaCl qui posséderait le même profil sensoriel. Pourtant, l'omniprésence de cet exhausteur de goût (1 010 mg dans un Big Mac, 4 520 mg dans un plat préparé de nouilles) inquiète les organismes de santé publique puisqu'il est à l'origine de nombreuses pathologies cardiovasculaires [9]. La recherche de substituts au sel est toujours d'actualité pour les chimistes ! Et c'est dans des astuces de formulations que la chimie a brillé pour l'instant. Par exemple, en utilisant des microcapsules de sel d'un diamètre de quelques milliers de micromètres, il est possible de réduire de moitié la quantité de sel dans du pain sans impact sur l'intensité perçue [10].

L'amertume, de l'aversion au plaisir

Les molécules amères présentent une grande diversité structurale allant de composés très simples comme le cyanure d'hydrogène (HCN) ou le chlorure de potassium (KCl), jusqu'à des composés polycycliques de masse molaire supérieure à $900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On y trouve tout aussi bien des composés de la famille des flavonoïdes, des catéchines ou des peptides modifiés [11].

L'amertume mobilise un circuit d'aversion qui lui a valu son nom, tiré du latin *amarus*, « désagréable, pénible, déplaisant ». De nombreux composés toxiques sont en effet fortement amers, tels que la strychnine, un alcaloïde naturel létal à faible concentration (figure 3). Cependant, le lien entre toxicité et amertume n'est pas évident. En dépit de cette aversion naturelle, certains composés inoffensifs (la caféine du café ou la théobromine du chocolat) sont appréciés pour cette saveur s'ils ne sont pas présents en quantité trop importante [12]. L'analyse du génome de différentes espèces fait plutôt apparaître un lien entre régime alimentaire et capacités perceptives. En d'autres termes, les espèces comme les carnivores, qui peuvent par exemple se permettre de rejeter les plantes de leur régime alimentaire, ont une plus grande sensibilité aux composés amers que les herbivores [13].



Figure 2 - Exemples de composés salés et index de perception [7]. L'index correspond au ratio de chacun des composés avec la référence, NaCl, dont le seuil de détection est de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Chez l'homme, les seuils de détection de ces molécules sont les plus faibles parmi l'ensemble des molécules sapides. Celui de la strychnine est de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, celui du benzoate de dénatonium, un des composés non toxiques les plus amers, atteint $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On utilise ce dernier dans la composition de pesticides, antigels ou cosmétiques comme agent répulsif dissuadant l'ingestion.

L'espace chimique connu des molécules à saveur amère compte environ un millier de composés [11]. La perception de l'amertume mobilise en effet vingt-cinq types de récepteurs, soulignant le rôle stratégique qu'elle tient parmi les modalités sensorielles. On peut supposer que cet espace chimique n'est pas intégralement découvert en regard du nombre de récepteurs qui interviennent dans ces liens chemo-génomiques.

La saveur sucrée, perception des sucres et pas seulement !

Le sucre est fortement lié à une valence positive. Mais sa consommation en excès dans notre société moderne est un piège. Comme le recommande l'Organisation Mondiale de la Santé, réduire cette consommation excessive est un enjeu de santé publique. Le sucre est en effet un facteur de risque pour des pathologies telles que les caries, le diabète de type 2, les maladies cardiovasculaires et l'obésité [14]. L'identification d'édulcorants à faible apport calorique est donc un enjeu stratégique pour les différents acteurs de l'industrie agroalimentaire. La grande diversité structurale des composés sucrants encourage à persévérer dans la recherche de nouveaux édulcorants.

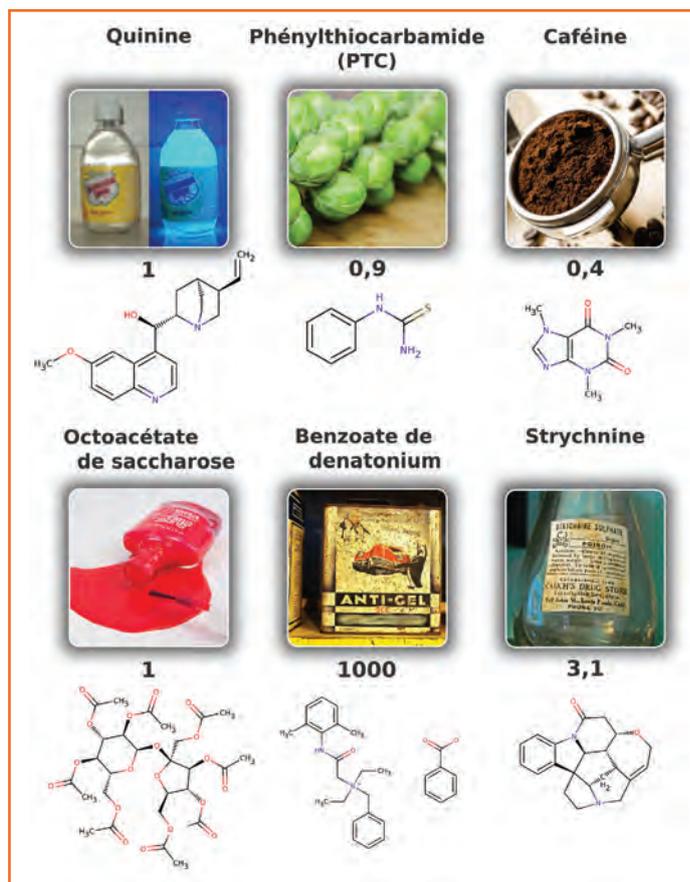


Figure 3 - Exemples de molécules perçues amères. L'index correspond au ratio de chacun des composés avec la référence, l'octoacétate de saccharose, qui possède un seuil de détection de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On retrouve naturellement la saveur sucrée dans des aliments comme les fruits ou le miel. Les monosaccharides, tels que le fructose, sont définis par une formule brute $C_n(H_2O)_n$ possédant principalement de trois à six atomes de carbone pour les oses naturels. Ce sont ces sucres sous formes « ose » (le fructose ou le glucose) qui sont assimilés par notre organisme. Leur association par liaison glycosidique forme des composés plus complexes tels que les oligosaccharides, de deux à dix oses. Ces derniers, comme l' α -D-glucopyranosyl-(1 \leftrightarrow 2)- β -D-fructofuranoside – ou saccharose –, certainement le plus présent sur nos tables à l'heure du café, doivent être clivés par des enzymes pour être assimilés. Ce clivage est opéré dès la mise en bouche par les enzymes salivaires pour les plus grands polysaccharides et dans le tractus intestinal pour les plus courts (sucrase, lactase, etc.).

L'intensité de perception des molécules sucrées est appelée « pouvoir sucrant ». Il est défini comme le rapport de concentration entre le composé d'intérêt et le saccharose – la molécule de référence pour mesurer le pouvoir sucrant d'une molécule – à intensité de perception sucrée égale. La concentration de référence du saccharose correspond à sa limite de détection qui est de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En regard des autres saveurs, le seuil de détection de la saveur sucrée est relativement élevé. Pour fonctionner, un organisme a tout intérêt à reconnaître les nutriments à haute teneur en sucre, et donc à fort apport calorique !

La famille chimique des sucres n'est cependant pas la seule à provoquer une saveur sucrée [15]. Parmi les composés naturels, on retrouve les très grandes familles des terpènes, des phénols et, plus étonnant, certains acides aminés. La majorité des phénols à saveur sucrée sont des polyphénols dérivés de flavonoïdes glycosylés. Parmi les terpènes, on distingue des composés aglycones monoterpéniques, sesquiterpéniques, diterpéniques basés sur le noyau du stéviol et des composés triterpéniques de type saponine. Ces édulcorants sont à faible teneur calorique et sont d'origine naturelle, d'où leur succès industriel et commercial. L'engouement pour le stéviolide, dérivé glycosylé du stéviol, présent dans la plante *Stevia rebaudiana*, en fait un exemple de choix.

Parmi les édulcorants de synthèse, on n'oublie pas de citer les plus utilisés par l'industrie agroalimentaire ces dernières décennies comme la saccharine, le cyclamate de

sodium ou l'acésulfame de potassium. Leurs découvertes ont, pour bon nombre d'entre eux, été le fruit du hasard. C'est pourquoi leurs structures chimiques sont très variées et sont différentes des édulcorants naturels (figure 4). Le plus connu et le plus controversé pour ses effets sur la santé est l'aspartame, découvert lors d'une synthèse de dérivé dipeptidique. Le record de pouvoir sucrant revient à des composés possédant une fonction centrale de type guanidine, dont le lugduname avec une intensité sucrée 200 000 fois plus élevée que celle du saccharose. Ces derniers n'ont pas été découverts par hasard mais à l'occasion d'un vaste programme de recherche de substitut de l'aspartame à l'Université Claude Bernard de Lyon dans les années 1990 [16].

Le délice de la saveur umami

L'umami, provenant du japonais signifiant « savoureux » ou « appétissant », est la plus jeune saveur quant à sa description et à son approbation par la communauté scientifique. L'espace chimique associé à la perception de la saveur umami est donc relativement restreint à ce jour. Elle est originellement caractérisée chez l'homme par la perception des sels de L-glutamate, et plus particulièrement le glutamate monosodique (GMS). Parmi les vingt acides aminés, seuls les acides glutamique et aspartique sont capables de générer une saveur umami. Une des caractéristiques de la saveur umami est la synergie observée plus récemment entre le L-glutamate et deux nucléotides, l'inosine-5'-monophosphate et la guanosine-5'-monophosphate (IMP et GMP).

Le seuil de détection de la saveur umami est $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le GMS, valeur relativement élevée par rapport à la perception des molécules amères par exemple. C'est pourquoi cette saveur est retrouvée dans les plats riches en glutamate ou protides tels que la sauce soja, certains fromages comme le parmesan, les viandes et charcuteries, les algues, les poissons et les fruits de mer.

Bien qu'il soit responsable d'une saveur, le GMS est utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme exhausteur de goût. Il s'invite ainsi de plus en plus dans les plats préparés en alternative au sel. Même si le glutamate anime les débats autour de risque lié à sa surconsommation, il convient de rappeler que le L-glutamate est l'acide aminé libre le plus concentré

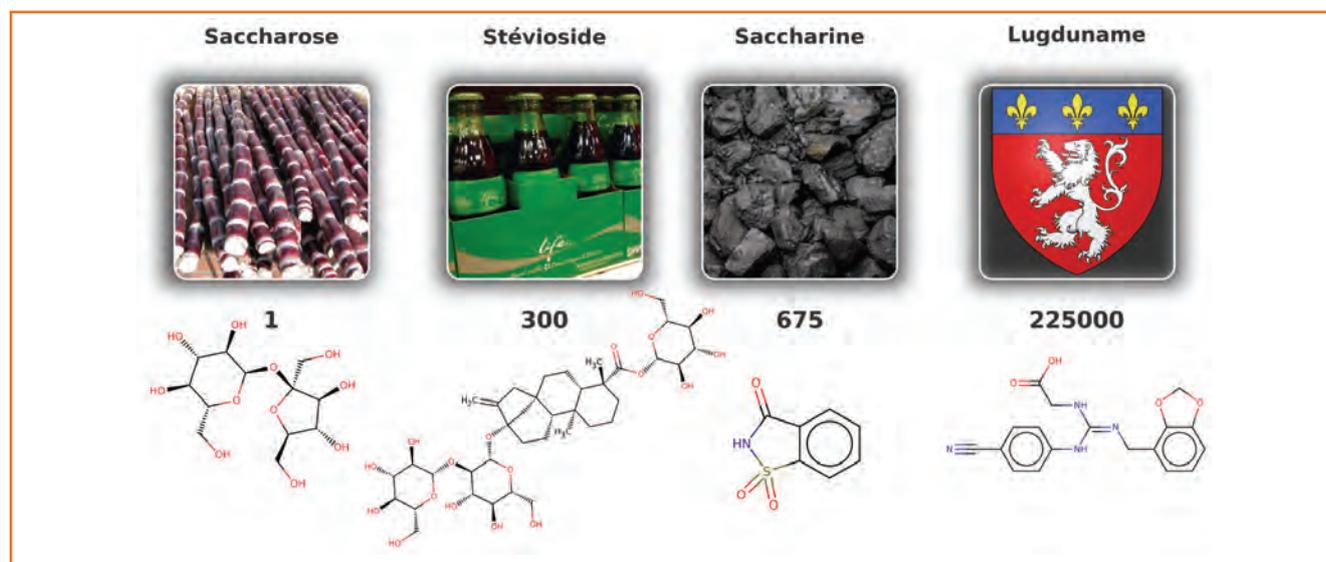
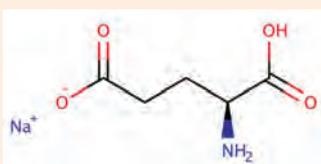


Figure 4 - Exemples de molécules à saveur sucrée. En index, le pouvoir sucrant qui correspond au ratio de concentration de chaque molécule avec le composé de référence (saccharose) pour une intensité de perception égale.

Encadré 3

Le glutamate monosodique, un risque savoureux pour le consommateur ?



Structure du glutamate monosodique.

L'acide L-glutamique est la forme neutre du glutamate naturellement présent dans notre alimentation. Il fait partie des vingt acides aminés naturels et est essentiel au bon fonctionnement de notre organisme. Avec l'acide aspartique, c'est le seul acide aminé capable de générer un goût umami.

On trouve le glutamate libre à l'état naturel dans les aliments protéinés d'origine végétale ou animale (par exemple 1,2 g pour 100 g de parmesan ou de sauce soja). Sa consommation est de l'ordre de 5 à 12 g par jour en Europe [31] sous sa forme naturelle à laquelle il faut ajouter environ 1 g par jour en provenance de plats industriels contenant du glutamate monosodique (GMS). Cette consommation additionnelle dépasse les 4 g par jour dans les pays asiatiques !

Le GMS est utilisé comme exhausteur de goût sous forme d'additif alimentaire (E621) dans de nombreuses préparations industrielles (plats préparés, en particulier les plats asiatiques, charcuteries/viandes, biscuits apéritifs, ou encore produits déshydratés).

Cette consommation importante de GMS est au centre d'un intense débat scientifique et sociétal [31] qui est peu fondé scientifiquement. Il existe chez certaines personnes une réaction d'hypersensibilité appelée « syndrome du restaurant chinois » qui consiste en l'apparition, quelques minutes après l'ingestion d'un repas riche en GMS, de sensations de brûlures, de pressions faciales, de maux de tête, de nausées, ainsi que de douleurs thoraciques. Certaines études ont cependant dénoncé le manque de rigueur dans les protocoles expérimentaux et l'absence de données cliniques pour tirer de telles conclusions [32].

Par ailleurs, lorsque la dose journalière est inférieure à 16 g par kg, le glutamate est considéré sans risque pour la santé par les organismes de santé publique. Le consensus actuel dans la communauté scientifique est que de nouvelles études doivent être menées pour évaluer un éventuel risque du GMS à haute dose sur l'organisme.

dans le lait maternel, indiquant que la saveur umami est l'une des premières saveurs à laquelle le bébé est exposé (voir encadré 3).

Sept milliards de gastronomes

En règle générale, nous n'apprécions pas tous un aliment de la même manière. Cette différence tire son origine de facteurs culturels et géographiques, faisant la richesse et la diversité de la cuisine mondiale avec, par exemple, la consommation d'épices en Inde ou de poissons crus et d'insectes au Japon. Au-delà de ces aspects, la complexité des espaces chimiques associés aux saveurs reste mal maîtrisée. Certaines molécules sont à l'interface de deux ou trois modalités, comme la saccharine qui est à la fois amère et sucrée. Certains composés structurellement proches procurent des perceptions différentes. Par exemple, la dihydrochalcone est perçue amère tandis que la néohespéridine dihydrochalcone est perçue sucrée. Une autre difficulté réside dans la présence de carbones asymétriques. Deux énantiomères peuvent procurer des sensations différentes. Le L-tryptophane est perçu comme un acide aminé amer alors que son homologue D est perçu comme sucré chez l'homme. Cette subtilité rend encore plus délicat l'établissement et la généralisation de relations structure-goût.

Au-delà des facteurs issus d'un apprentissage, l'étude des facteurs génétiques met en évidence que certaines préférences alimentaires sont inscrites dans notre génome. Des différences de perception entre certains individus face au phénylthiocarbamide (PTC) et au propylthiouracile (PROP) (présents notamment dans les choux de Bruxelles ou les brocolis) sont désormais bien documentées comme étant liées à notre génotype [4]. Une faible quantité de ces molécules suffit aux « super-goûteurs » pour les détecter alors que d'autres ne les perçoivent pas du tout. Les études génétiques ont montré que la modification de trois résidus d'acides aminés dans l'un des récepteurs au goût amer (TAS2R38) est à l'origine de cette différence. De manière similaire, certaines personnes aiment l'amertume du café sans sucre, tandis que d'autres ajoutent du saccharose de manière conséquente. Au-delà des facteurs culturels, il est connu que les seuils de perception de la saveur sucrée varient énormément d'un individu à un autre et pourraient en partie expliquer nos différences de comportement

alimentaire. Ainsi, une étude récente a montré que chez des enfants de 7 à 14 ans, le seuil de perception du saccharose s'étendait de 0,23 à 153,8 mM [17].

D'autre part, les différences interindividuelles peuvent avoir une origine médicale. Les effets secondaires de traitements médicamenteux, certaines pathologies ou traumas crâniens peuvent entraîner une privation totale (agueusie*) ou partielle (hypoguesie*) du sens du goût, ainsi que des perceptions erronées des saveurs (dysguesie). Enfin, les récepteurs biologiques impliqués dans la perception des saveurs ne sont pas exclusivement présents à la surface de la langue. Les récepteurs au sucré sont présents, par exemple, dans l'intestin et le pancréas en tant que senseurs de nutriments [18]. Les récepteurs à l'acide sont aussi exprimés à la surface de certaines cellules pour contrôler le pH sanguin via le tampon bicarbonate ($\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$). On perçoit bien qu'au-delà de leur étude dans le cadre de la conception de nouvelles molécules sapides, les récepteurs du goût apparaissent comme de nouvelles cibles thérapeutiques [19] et intéressent alors de près l'industrie pharmaceutique, mais restent aussi dans le giron de l'industrie alimentaire qui a fini par inventer le néologisme d'aliment !

Références

- [1] Bensafi M., Rouby C., Le goût, l'odeur et le cerveau, *Biofutur*, **2011**, 30(320), p. 29.
- [2] Faurion A., Physiologie de la gustation, *Encyclopédie Médico-Chirurgicale*, **2000**, 20-490-c-10.
- [3] Bartoshuk L.M., Duffy V.B., Miller I.J., PTC/PROP tasting: anatomy, psychophysics, and sex effects, *Physiol. Behav.*, **1994**, 56(6), p. 1165.
- [4] Kim U.K. *et al.*, Positional cloning of the human quantitative trait locus underlying taste sensitivity to phenylthiocarbamide, *Science*, **2003**, 299(5610), p. 1221.
- [5] Bushdid C., de March C.A., Topin J., Antonczak S., Bensafi M., Golebiowski J., Ces molécules qui nous mènent par le bout du nez : le codage moléculaire de la perception des odeurs, *L'Act. Chim.*, **2016**, 406, p. 21.
- [6] Ye W. *et al.*, The K^+ channel KIR2.1 functions in tandem with proton influx to mediate sour taste transduction, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2016**, 113(2), p. E229.
- [7] McLaughlin S., Margolske R.F., The sense of taste, *Am. Sci.*, **1994**, 82(6), p. 538.
- [8] Oka Y., Butnaru M., von Buchholtz L., Ryba N.J.P., Zuker C.S., High salt recruits aversive taste pathways, *Nature*, **2013**, 494(7438), p. 472.
- [9] He F.J., MacGregor G.A., Reducing population salt intake worldwide: from evidence to implementation, *Prog. Cardiovasc. Dis.*, **2010**, 52(5), p. 363.
- [10] Noort M.W.J., Bult J.H.F., Stieger M., Saltiness enhancement by taste contrast in bread prepared with encapsulated salt, *J. Cereal Sci.*, **2012**, 55(2), p. 218.
- [11] Wiener A., Shudler M., Levit A., Niv M.Y., BitterDB: a database of bitter compounds, *Nucleic Acids Res.*, **2012**, 40(Database issue), p. D413.
- [12] Drownowski A., Gomez-Carneros C., Bitter taste, phytonutrients, and the consumer: a review, *Am. J. Clin. Nutr.*, **2000**, 72(6), p. 1424.

- [13] Glendinning J.I., Is the bitter rejection response always adaptive?, *Physiol. Behav.*, **1994**, 56(6), p. 1217.
- [14] Lustig R.H., Schmidt L.A., Brindis C.D., Public health: the toxic truth about sugar, *Nature*, **2012**, 482(7383), p. 27.
- [15] Chéron J.-B., Casciuc I., Golebiowski J., Antonczak S., Fiorucci S., Sweetness prediction of natural compounds, *Food Chem.*, **2017**, 221, p. 1421.
- [16] Nofre C., Tinti J.M., Ouar F., Sweeteners derived from glycine and beta-alanine, process for sweetening various products and compositions containing such sweeteners, brevet EP 0195730 B1, **1989**.
- [17] Joseph P.V., Reed D.R., Mennella J.A., Individual differences among children in sucrose detection thresholds, *Nurs. Res.*, **2016**, 65(1), p. 3.
- [18] Laffitte A., Neiers F., Briand L., Functional roles of the sweet taste receptor in oral and extraoral tissues, *Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care*, **2014**, 17(4), p. 379.
- [19] Sigoillot M., Brockhoff A., Meyerhof W., Briand L., Sweet-taste-suppressing compounds: current knowledge and perspectives of application, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2012**, 96(3), p. 619.
- [20] Khan N.A., Besnard P., Oro-sensory perception of dietary lipids: new insights into the fat taste transduction, *Biochim. Biophys. Acta*, **2009**, 1791(3), p. 149.
- [21] Running C.A., Craig B.A., Mattes R.D., Oleogustus: the unique taste of fat, *Chem. Senses*, **2015**, 40(7), p. 507.
- [22] Ohsu T. *et al.*, Involvement of the calcium-sensing receptor in human taste perception, *J. Biol. Chem.*, **2010**, 285(2), p. 1016.
- [23] Maîtrepierrre E., Sigoillot M., Briand L., Des saveurs aux récepteurs, *Biofutur*, **2011**, 30(320), p. 24.
- [24] Nelson G. *et al.*, An amino-acid taste receptor, *Nature*, **2002**, 416(6877), p. 199.
- [25] Nelson G. *et al.*, Mammalian sweet taste receptors, *Cell*, **2001**, 106(3), p. 381.
- [26] Chandrashekar J. *et al.*, T2Rs function as bitter taste receptors, *Cell*, **2000**, 100(6), p. 703.
- [27] Huang A.L. *et al.*, The cells and logic for mammalian sour taste detection, *Nature*, **2006**, 442(7105), p. 934.
- [28] Chandrashekar J. *et al.*, The cells and peripheral representation of sodium taste in mice, *Nature*, **2010**, 464(7286), p. 297.
- [29] Bachmanov A.A., Beauchamp G.K., Taste receptor genes, *Annu. Rev. Nutr.*, **2007**, 27(1), p. 389.
- [30] Chandrashekar J. *et al.*, The taste of carbonation, *Science*, **2009**, 326(5951), p. 443.
- [31] Beyreuther K. *et al.*, Consensus meeting: monosodium glutamate - an update, *Eur. J. Clin. Nutr.*, **2007**, 61(7), p. 928.
- [32] Jinap S., Hajeb P., Glutamate: its applications in food and contribution to health, *Appetite*, **2010**, 55(1), p. 1.



J.B. Chéron



J. Golebiowski



S. Antonczak



L. Briand

Jean Baptiste Chéron est doctorant à l'Institut de Chimie de Nice, Université Côte d'Azur¹. Ses recherches sont centrées sur l'étude des relations structures-goût en prenant en compte le rôle des récepteurs gustatifs.

Jérôme Golebiowski est professeur à l'Institut de Chimie de Nice, Université Côte d'Azur¹, et professeur adjoint au département de Brain & Cognitive Science au DGIST, en Corée du Sud². Il co-anime le GdR CNRS O3 (Odorant-Odeur-Olfaction).

Serge Antonczak est professeur à l'Institut de Chimie de Nice, Université Côte d'Azur¹. Il anime l'équipe « Arôme-Parfums-Synthèse et Modélisation ».

Loïc Briand est directeur de recherche INRA au Centre des Sciences du Goût et de l'Alimentation de Dijon³. Ses études sont centrées sur les mécanismes moléculaires qui sous-tendent la perception chimiosensorielle des molécules sapides et odorantes responsables de la flaveur des aliments.

Sébastien Fiorucci (*auteur correspondant*) est maître de conférences à l'Institut de Chimie de Nice, Université Côte d'Azur¹. Ses recherches sont centrées sur l'étude des mécanismes moléculaires de la perception des odeurs et des saveurs.



S. Fiorucci

- 1 Université Côte d'Azur, CNRS, Institut de Chimie de Nice, UMR7272, F-06108 Nice.
Courriel : sebastien.fiorucci@unice.fr
- 2 Department of Brain & Cognitive Sciences, DGIST, 333 Techno JungAng Daero, HyeongPoong Myeon, Daegu (République de Corée).
- 3 Centre des Sciences du Goût et de l'Alimentation, AgroSup Dijon INRA, CNRS, Université de Bourgogne Franche-Comté, F-21000 Dijon.

INGREDIENTS

CAPTURING THE ESSENCE OF NATURE

www.mane.com

WE CAPTURE WHAT MOVES

MANE

Mesurer l'échange rapide de protons par RMN

Estel Canet, Fatiha Kateb, Takuya F. Segawa, Akansha Ashvani Sehgal, Geoffrey Bodenhausen et Philippe Pelupessy

Résumé Grâce au développement de méthodes nouvelles de résonance magnétique nucléaire (RMN), il est possible de mesurer les vitesses d'échange de protons entre des acides aminés et l'eau. Cet article décrit comment ces travaux s'insèrent dans une longue histoire et comment les auteurs ont réussi à repousser les limites des vitesses accessibles par la RMN de près de deux ordres de grandeur, jusqu'à 10^5 événements par seconde.

Mots-clés RMN, échange chimique, cinétique, effet isotopique cinétique.

Abstract **Determination of fast exchange of protons by NMR spectroscopy**

Owing to the development of new methods that exploit nuclear magnetic resonance (NMR), it has become possible to determine exchange rates of protons that hop between amino acids and water. This paper describes how these novel methods result from a long history, and how the authors have been able to push the limits in terms of exchange rates by nearly two orders of magnitude, up to 10^5 events per second.

Keywords NMR, chemical exchange, kinetics, kinetic isotope effect.

Tout étudiant en chimie, et même tout lycéen en filière scientifique, apprend que les réactions acides-bases sont extrêmement rapides. Cela tient, dit-on, au caractère furtif de l'ion H^+ qui peut diffuser très rapidement, surtout en milieu aqueux, par le truchement d'une cascade de réactions de transfert du type $H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H_3O^+$. Dès que l'étudiant se demande comment les vitesses de telles réactions peuvent être déterminées, il risque d'avoir de la peine à trouver des réponses satisfaisantes.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est surtout connue pour son utilité en synthèse, car les produits obtenus peuvent être rapidement identifiés. La RMN est aussi connue pour la détermination de la structure et de la dynamique interne de biomolécules telles que des protéines, des acides nucléiques et leurs complexes. Beaucoup moins connues sont ses applications à la mesure de vitesses de réactions, notamment d'échange de protons. Par rapport aux autres techniques, la RMN a l'avantage de donner des informations avec une résolution atomique, ce qui est particulièrement important lorsqu'il y a plusieurs sites d'échange. De telles mesures peuvent fournir des informations sur des aspects structurels et dynamiques d'une large gamme de molécules [1-2]. Ainsi, Guéron, Leroy et leurs collaborateurs ont étudié la cinétique d'ouverture de paires de bases [3] dans l'ARN de transfert [4], dans l'ADN-B [5], et dans des complexes formés par l'ADN et certains médicaments [6]. Les protons qui peuvent échanger rapidement dans une macromolécule correspondent à des régions exposées au solvant. Par contre, ceux qui n'échangent que lentement correspondent à des régions plus protégées de la macromolécule. On peut, de cette manière, mettre en évidence des « facteurs de protection » dans des complexes de protéines [7]. Ainsi, Paterson, Englander et Roder ont montré que la mesure des taux d'échange permettait de caractériser l'interaction d'un antigène protéique, le cytochrome C du cheval, avec un anticorps monoclonal [8].

Les vitesses d'échange lentes peuvent être mesurées en suivant le remplacement d'un proton H^+ par un ion deutérium D^+ en temps réel [9]. Plusieurs méthodes ont été développées pour étudier l'échange plus rapide [10-13]. Ces méthodes ne permettent de mesurer que des vitesses d'échange allant jusqu'à quelques $10^3 s^{-1}$ dans des conditions favorables ; pour les macromolécules, la limite supérieure des vitesses accessibles était de quelques dizaines de s^{-1} .

En 1960, Meiboom a montré dans un article brillant que la largeur de la raie des protons de l'eau permettait de déterminer les constantes d'échange des protons [14]. Voilà qui peut sembler surprenant ! Essayons de retracer la logique de ce travail de pionnier. Il se trouve qu'une petite fraction de 0,037 % des molécules de H_2O en abondance naturelle contient l'isotope ^{17}O pourvu d'un spin $I = 5/2$, contrairement à l'isotope ^{16}O majoritaire qui n'a aucune interaction magnétique car il n'a pas de spin ($I = 0$). Un noyau dont le nombre quantique de spin est $I = 5/2$ peut adopter $(2I + 1) =$ six nombres quantiques magnétiques $m = 5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$ et $+5/2$. Les protons des molécules $H_2^{17}O$ sont assujettis à un couplage scalaire $J(^1H, ^{17}O)$ qui est de l'ordre de 92 Hz, et donnent lieu en principe à un multiplet à six raies dont chaque ligne correspond à l'une des six valeurs possibles de m . Cependant, les populations des six états quantiques des noyaux ^{17}O ont une durée de vie très brève en raison de la relaxation très rapide due à l'interaction quadripolaire, qui est caractéristique des noyaux à spin $I > 1/2$. De ce fait, les six raies du multiplet correspondant au signal des protons des molécules $H_2^{17}O$ sont très élargies. À cause du processus d'échange $HH^{17}O + H_2^{16}O \rightarrow H_2^{17}O + HH^{16}O$, cet élargissement se propage de proche en proche et finit par toucher tous les protons de la solution.

Une quinzaine d'années plus tard, vers 1975, Waelder et Redfield ont étudié les vitesses d'échange des protons H^N de l'azote indole dans le tryptophane avec les protons de l'eau, en fonction du pH et de la température [15-17]. Ils ont utilisé

une méthode dite de saturation-récupération. Le signal du proton H^N est d'abord supprimé par une impulsion sélective de longue durée qui donne lieu à une égalisation des populations (appelée « saturation »). Cela peut se faire sans affecter les protons de l'eau de façon appréciable. Ainsi, les protons de l'eau constituent un très grand réservoir d'aimantation nucléaire. Après un délai variable qui permet la récupération partielle de l'aimantation des protons H^N , une deuxième impulsion appliquée à la fréquence de ces protons H^N permet d'exciter une aimantation transversale observable. La récupération de l'aimantation des protons H^N se produit à un taux qui est donné par la somme de leur vitesse de relaxation longitudinale $R_1 = 1/T_1$ et de leur taux d'échange chimique k avec les protons de l'eau. Ces mesures ont été complétées par la détermination des largeurs de raies ($\Delta\omega = k + R_2$). Ceci a permis de mesurer des vitesses d'échange jusqu'à quelques 10^2 s^{-1} sur une gamme de pH allant de 2,5 à 6,5.

Il a fallu attendre 1999 pour que Skrynnikov et Ernst montrent qu'un « ordre à deux spins » impliquant les noyaux 1H et ^{15}N (formellement représenté par un produit $2 H_2N_2$ de deux opérateurs de moment angulaire) se dissipe si les deux spins en question sont physiquement séparés [12]. Il en résulte une « décorrélation par l'échange » qui donne lieu à une décroissance de l'ordre à deux spins. La vitesse de cette décroissance peut être exploitée pour déterminer la vitesse d'échange, ce qui fut démontré pour le tryptophane. Cela a permis de déterminer des vitesses avec une précision plus grande. Cependant, la plage des vitesses mesurées n'a pas pu être élargie par rapport aux travaux de Waelder et Redfield.

Dans un effort de recherche qui a commencé en 2006 au sein de notre équipe à l'École normale supérieure (ENS), nous avons développé une méthode qui nous permet de mesurer des vitesses allant jusqu'à 10^5 s^{-1} . Nous avons montré dans une série de quatre articles que la RMN pouvait offrir une méthode de choix pour mesurer la vitesse d'échange des protons amides H^N d'un acide aminé, qu'il soit isolé ou qu'il soit au sein d'une protéine, avec les protons de l'eau H_2O du solvant [18-21].

Théorie

Considérons à titre d'exemple le tryptophane, l'acide aminé que nous avons utilisé dans notre première étude [18]. Un échange peut avoir lieu entre un proton H^N du cycle indole et un proton de l'eau H_2O . L'échange chimique implique que certains noyaux changent d'environnement. Comme les environnements de ces protons sont différents, leurs fréquences de résonance, en l'occurrence $\delta(H^N)$ et $\delta(H_2O)$, sont également différentes. Cela a d'importantes répercussions sur l'observation des spectres RMN où la cinétique de l'échange est déterminante. Sous un régime d'échange lent, on observe deux pics de résonance distincts à leurs fréquences caractéristiques ν_A et ν_B car le temps de résidence du proton sur chaque site est plus grand que l'inverse de la différence $\delta\nu = \nu_A - \nu_B$ des fréquences caractéristiques. Si la vitesse de l'échange augmente, la diminution de la durée de vie de chaque état provoque d'abord un élargissement des raies qui est donné par $\Delta\nu = k/\pi$, puis un rapprochement des signaux jusqu'à leur *coalescence*. La coalescence se produit lorsque $k = \pi\delta\nu/\sqrt{2} \approx 2,2 \delta\nu$. Tant que $k < 2,2 \delta\nu$, on parle d'*échange lent* et on observe deux résonances distinctes. Dès que $k > 2,2 \delta\nu$, on parle d'*échange rapide* et on n'observe qu'une seule résonance à une moyenne pondérée par les concentrations du solvant et de l'acide aminé $\delta_{\text{obs}} = p_A\delta_A + (1 - p_A)\delta_B$, où p_A et $(1 - p_A)$ sont

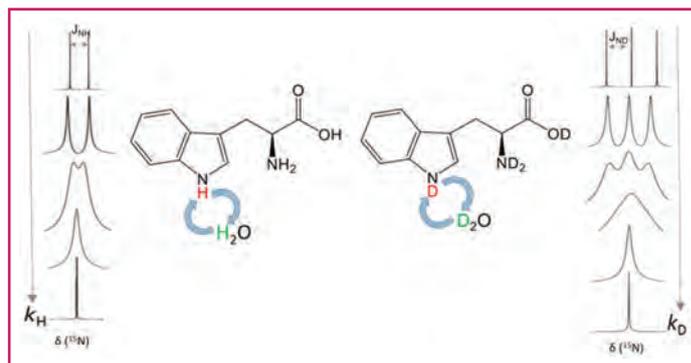


Figure 1 - Simulation de spectres de RMN du noyau ^{15}N , couplé soit à un proton 1H (spin $I = 1/2$) (à gauche), soit à un noyau deutérium 2H (spin $I = 1$) (à droite). L'hydrogène échange entre deux ou trois environnements magnétiques. De haut en bas, les vitesses d'échange augmentent et on peut voir les trois régimes d'échange : l'échange lent quand on voit le multiplet, l'échange intermédiaire quand les pics sont élargis si bien qu'on peine à distinguer le multiplet, et l'échange rapide quand on observe une raie unique. Tous les spectres ont été normalisés pour que le pic le plus intense apparaisse à la même hauteur. En réalité, les signaux élargis sont beaucoup plus faibles en intensité car les intégrales sont constantes.

les populations des deux environnements. Dans le régime d'échange rapide, il y a une contribution à la largeur de la raie moyennée $\Delta\nu = \pi(\nu_A - \nu_B)^2/2k$. Ainsi, plus la réaction est rapide, plus la raie spectrale est fine. Quand le spectre n'est pas trop encombré, l'analyse de la forme des raies permet de déterminer des vitesses d'échange k comparables à la différence $\delta\delta = \delta(H^N) - \delta(H_2O)$, soit environ 2 ppm, ou 800 Hz ($k = 800 \text{ s}^{-1}$) dans un spectromètre RMN de routine fonctionnant à 400 MHz.

Dans le cas des protons H^N de groupes amine ou amide dont l'azote est enrichi en ^{15}N , il existe un couplage $^1J(^1H, ^{15}N)$. De ce fait, si l'échange est lent, si $k \ll ^1J(^1H, ^{15}N)$, on observe un doublet sur le spectre de RMN du ^{15}N . Mais si l'échange est rapide, si $k \gg ^1J(^1H, ^{15}N)$, le proton ne séjourne pas assez longtemps sur l'atome d'azote pour qu'on puisse observer un doublet dû au couplage $^1J(^1H, ^{15}N)$ (figure 1). Si un proton de l'acide aminé échange avec une vitesse d'échange k avec un proton de l'eau, ce dernier a une probabilité de 50 % de se trouver dans un état α ($m = +1/2$) et 50 % dans un état β ($m = -1/2$). En moyenne, le proton change donc d'état une fois sur deux. Pour la résonance de l'azote, cela implique un échange entre les deux lignes du doublet avec une vitesse d'échange $k/2$. Une situation différente se présente si le proton H^+ a été remplacé par un deutérium D^+ . Dans ce cas, nous observons un triplet à la place d'un doublet car le deutérium possède une spin $I = 1$ et peut adopter trois nombres quantiques magnétiques $m = -1, 0$ ou $+1$. En fait, dans le cas d'un noyau azote-15 couplé à un proton, la situation est analogue à un échange entre deux sites, tandis que pour un noyau azote-15 couplé à un deutérium, il y a un échange entre trois sites.

La vitesse d'échange dépend de la température et du pH de la solution [22]. L'échange avec l'eau peut se faire par l'intermédiaire de H_3O^+ , de H_2O ou de OH^- , si bien que la vitesse globale est déterminée par trois constantes d'échange et trois concentrations différentes :

$$k = k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{H_2O}[H_2O] + k_{OH^-}[OH^-]$$

où $k_{H_3O^+}$, k_{H_2O} et k_{OH^-} sont des constantes de vitesse d'échange qui dépendent de la température, tandis que les concentrations dépendent du pH.

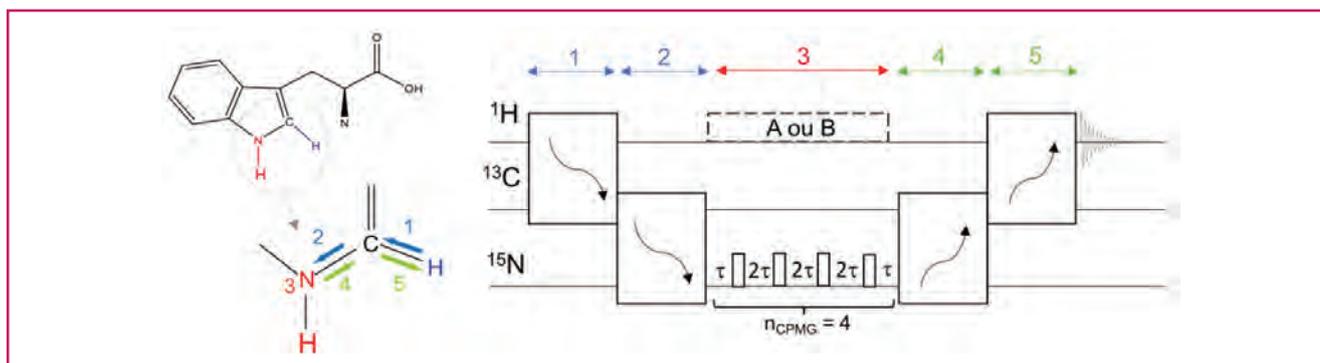


Figure 2 - Dans le tryptophane enrichi en isotopes ^{13}C et ^{15}N , l'aimantation est d'abord transférée d'un proton distant (en bleu) vers un ^{13}C intermédiaire (en noir), puis vers le ^{15}N (en rouge), avant de parcourir le trajet inverse. La séquence représentée comporte $n_{\text{CPMG}} = 4$ impulsions π appliquées aux noyaux ^{15}N , espacées par des intervalles de temps 2τ . Deux expériences complémentaires doivent être exécutées : la première (A) en irradiant les ^1H pour les découpler pendant l'intervalle CPMG, et la deuxième (B) sans découplage.

Méthodologie

Pour extraire la vitesse d'échange k , Kateb *et coll.* ont introduit une méthode basée sur l'observation de l'aimantation transversale (dite aussi « cohérence ») d'un noyau ^{15}N possédant un couplage scalaire $^nJ(^1\text{H}, ^{15}\text{N})$ avec le proton qui participe à une réaction d'échange [18]. L'aimantation des noyaux ^{15}N est d'abord excitée par deux séquences bien connues de type INEPT [23] qui donnent lieu à un double transfert de la cohérence d'un noyau ^1H distant, d'abord vers un noyau ^{13}C intermédiaire, puis vers le noyau ^{15}N proche du proton dont l'échange nous intéresse (figure 2). Nous suivons le cheminement inverse *via* le noyau ^{13}C intermédiaire vers le noyau ^1H distant afin d'observer des signaux intenses au moment de la détection. Le cœur de l'expérience consiste à observer la décroissance de l'aimantation transversale (dite « décohérence ») des noyaux ^{15}N . Afin de neutraliser les effets indésirables de petits couplages scalaires à longue distance $^nJ(^1\text{H}, ^{15}\text{N})$, où $n > 1$ est le nombre de liaisons covalentes qui séparent les noyaux ^1H et ^{15}N , nous observons la décohérence de l'aimantation transversale des noyaux ^{15}N sous l'effet d'une séquence d'impulsions qui donnent lieu à un train « d'échos de spin ». Ce train d'impulsions, inventé par Carr, Purcell, Meiboom et Gill (CPMG) [24-25], comprend n_{CPMG} impulsions, chacune avec un angle de basculement de π , espacées par des intervalles 2τ . Cette séquence permet d'éliminer les effets des couplages $^nJ(^1\text{H}, ^{15}\text{N})$ à longue distance entre le noyau ^{15}N observé et d'autres noyaux ^1H éloignés ($n > 1$) tout en conservant les effets des couplages avec les protons voisins ($n = 1$) : c'est l'une des clés de la méthode. Ensuite, la même expérience doit être répétée, mais cette fois-ci en découplant les protons pendant la séquence d'échos CPMG afin d'éliminer l'effet des protons voisins sur la décohérence de l'aimantation transversale des noyaux ^{15}N .

On ne considère que le rapport A/B des intensités des signaux observés avec ou sans découplage. La figure 3 montre ce rapport A/B en fonction de la vitesse d'échange k pour un couplage scalaire $^1J(^1\text{H}, ^{15}\text{N}) = 98,6$ Hz et une amplitude du champ de radiofréquence (ν_1) utilisée pour le découplage $\nu_1 = 6$ kHz, en fonction du nombre n d'impulsions π , pour des intervalles $2\tau = 10,6$ ms. Plus le temps τ est grand, plus la décohérence sera efficace, et de ce fait le rapport A/B sera plus petit. Pour un rapport A/B observé, deux valeurs de k sont possibles. Le spectre ^{15}N , en principe, permet de résoudre cette ambiguïté. Si on observe un multiplet, la solution correcte est celle qui correspond à l'échange lent, tandis

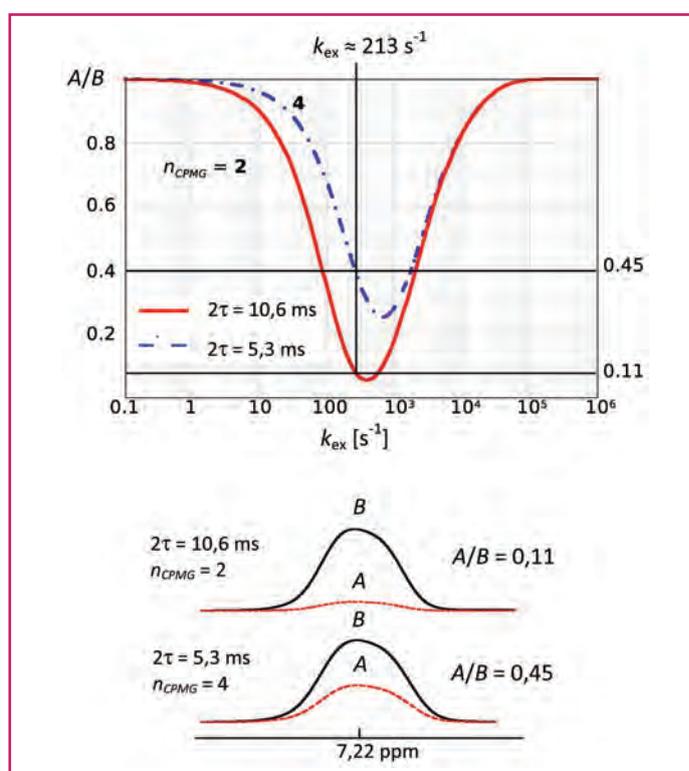


Figure 3 - Tous les signaux expérimentaux A et B à pH 8,3 et 300 K (27 °C) émanent du proton distant (en bleu, figure 2). Ils sont obtenus soit (A) sans découpler les protons pendant le train d'impulsions CPMG appliqué au noyau ^{15}N , soit (B) avec découplage des protons pendant cet intervalle. On observe un rapport des intensités des signaux $A/B = 0,11$ si $n_{\text{CPMG}} = 2$ avec un intervalle $2\tau = 10,6$ ms. Par contre, $A/B = 0,45$ si $n_{\text{CPMG}} = 4$ et $2\tau = 5,3$ ms. Ces deux rapports sont cohérents avec une vitesse $k \sim 213$ s^{-1} . À noter que le rapport $A/B = 0,11$ obtenu pour $n_{\text{CPMG}} = 2$ et $2\tau = 10,6$ ms est aussi compatible avec $k = 702$ s^{-1} , d'où la nécessité de faire deux expériences complémentaires avec des valeurs de n_{CPMG} et de 2τ différentes. Reproduit de [18].

que si l'on voit un singulet, c'est l'échange rapide qui prévaut. Lorsque le rapport A/B est proche du minimum (échange intermédiaire), il est difficile de déterminer la solution correcte. Un moyen simple d'obtenir la vitesse d'échange sans ambiguïté, et sans être contraint d'observer le spectre ^{15}N , est de diminuer les intervalles 2τ entre les impulsions π , tout en maintenant la durée totale $2n\tau$ constante. La figure 3 montre que pour $n_{\text{CPMG}} = 2$ et $2\tau = 10,6$ ms, le rapport $A/B = 0,11$

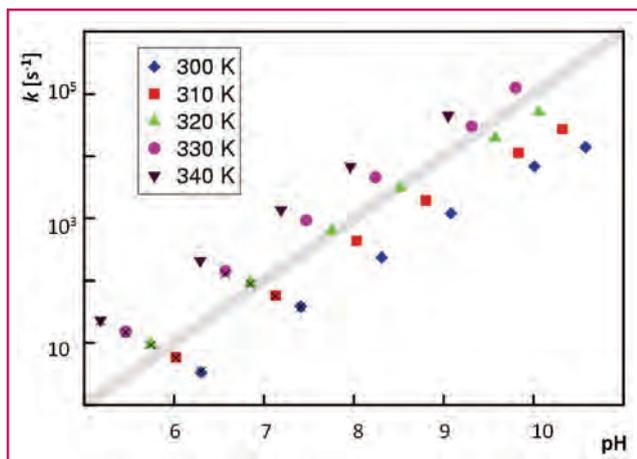


Figure 4 - Vitesses d'échange déterminées par notre méthode dans une solution à 20 mmol L⁻¹ de tryptophane en fonction du pH et de la température. Les valeurs mesurées par Skrynnikov et Ernst [12] sont indiquées par des croix. Reproduit de [18].

est compatible soit avec $k = 213 \text{ s}^{-1}$, soit avec 702 s^{-1} , tandis que pour $n_{CPMG} = 4$ et $\tau = 5,3 \text{ ms}$, le rapport $A/B = 0,45$ est en accord soit avec $k = 214 \text{ s}^{-1}$, soit avec $2\,050 \text{ s}^{-1}$. Seule la valeur inférieure $k \sim 213 \text{ s}^{-1}$ est compatible avec les deux expériences.

Résultats

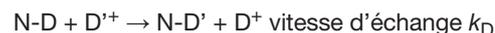
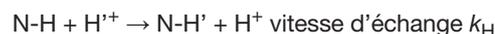
Échange de protons dans le tryptophane

Dans une solution dans H₂O à 20 mmol L⁻¹ de tryptophane enrichi en ¹³C et ¹⁵N, les vitesses d'échange k que nous avons déterminées sont indiquées sur la figure 4 pour des valeurs de pH et de températures différentes. La limite supérieure de la détection des vitesses d'échange est d'environ 10^5 s^{-1} . Nous avons ainsi pu gagner environ deux ordres de grandeur par rapport aux travaux de Waelder et Redfield [15-17] et de Skrynnikov et Ernst [12]. Selon le pH, le tryptophane peut exister sous trois formes : cationique (⁺H₃NCHR⁺COOH), zwitterionique (⁺H₃NCHR⁺COO⁻) et anionique (H₂NCHR⁻COO⁻). Chacune de ces formes a ses propres

constantes d'échange. Le fait d'avoir élargi la plage des pH nous a permis de déterminer les constantes d'échange de chaque forme.

Effets isotopiques dans le tryptophane

Récemment, nous avons adapté l'expérience décrite ci-dessus pour déterminer les vitesses d'échange de processus analogues, quand le proton est remplacé par un ion deutérium [21]. Dans ce cas, le tryptophane est dissous dans D₂O. Pour distinguer entre l'échange des protons et des noyaux deutérium, on introduit les vitesses k_H et k_D :



Si on compare k_H avec k_D , on peut déterminer un effet isotopique cinétique, k_H/k_D (KIE pour « kinetic isotope effect »). Pour extraire k_D , on détermine le rapport A/B de la même manière que pour les protons, mais en découplant les noyaux de deutérium. Le couplage scalaire est $^1J(^{15}\text{N}, ^2\text{D}) = 15,4 \text{ Hz}$, plus petit que $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 98,6 \text{ Hz}$ d'un facteur $\gamma(^2\text{D})/\gamma(^1\text{H}) \approx 0,15$. Ce couplage est encore suffisant pour agir comme véhicule efficace de la décohérence. L'amplitude ν_1^D du champ radiofréquence appliqué soit aux protons, soit aux noyaux deutérium, doit être soigneusement choisie. Plus l'amplitude est grande, plus le découplage sera efficace, mais on risque un échauffement excessif de l'échantillon. D'autre part, si l'amplitude du champ radiofréquence est trop faible, le rapport A/B est affecté d'une manière qui peut donner lieu à des mesures erronées des vitesses d'échange. À titre d'illustration, à pH 8 et $T = 300 \text{ K}$, le rapport des intensités A/B a été déterminé en fonction de l'amplitude du champ radiofréquence (figure 5). Pour les deux noyaux (¹H et ²D) dans ces conditions expérimentales, l'amplitude des champs radiofréquence peut être atténuée jusqu'à $\nu_1^H \approx 100 \text{ Hz}$ et $\nu_1^D \approx 100 \text{ Hz}$ sans fausser significativement le rapport A/B . Des amplitudes $\nu_1^H = 6\,000 \text{ Hz}$ pour les protons et $\nu_1^D = 3\,000 \text{ Hz}$ pour les noyaux deutérium sont des valeurs sûres et peuvent être utilisées pour toutes les expériences.

Le rapport A/B dépend aussi du décalage de la porteuse radiofréquence, car le découplage devient moins efficace hors résonance. Le rapport A/B atteint une valeur minimale

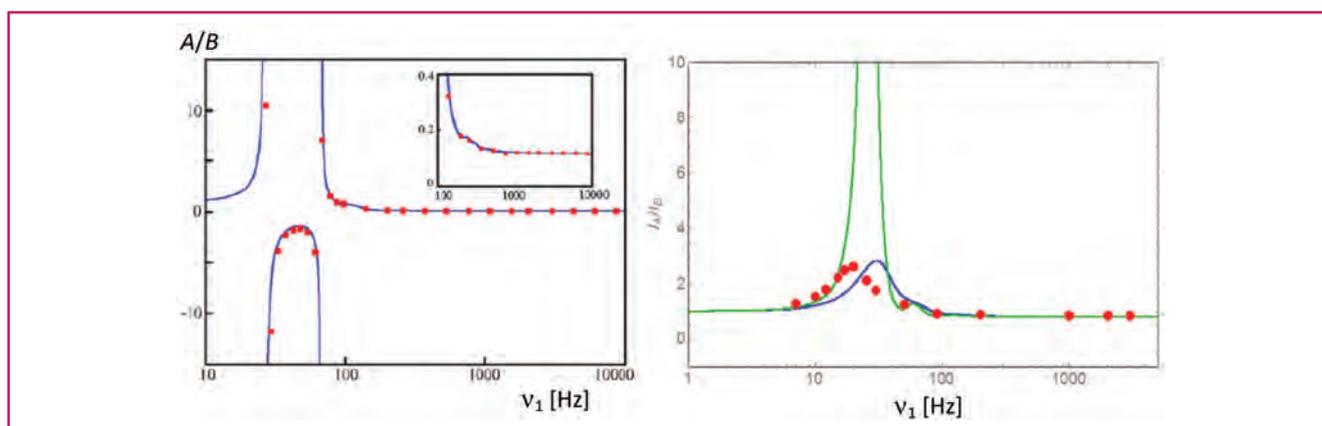


Figure 5 - Le rapport A/B des intensités observées avec et sans découplage des protons est tracé en fonction des amplitudes du champ de radiofréquence ν_1^H appliqué aux protons (à gauche) et du champ ν_1^D utilisé pour découpler les noyaux deutérium (à droite). Les points rouges représentent les valeurs expérimentales. Dans le cas des protons, la ligne théorique bleue reproduit très bien les points expérimentaux. Par contre, pour l'échange du deutérium, la relaxation est compliquée du fait de la présence de l'interaction quadripolaire. La ligne verte est basée sur une hypothèse simplifiée concernant la relaxation quadripolaire, où toutes les vitesses sont supposées égales, tandis que la ligne bleue est basée sur une hypothèse plus proche de la réalité, où les différents produits d'opérateurs de termes longitudinaux et transverses du noyau deutérium dépendent de manière caractéristique de la densité spectrale de la diffusion rotationnelle. Reproduit de [18] et [21].

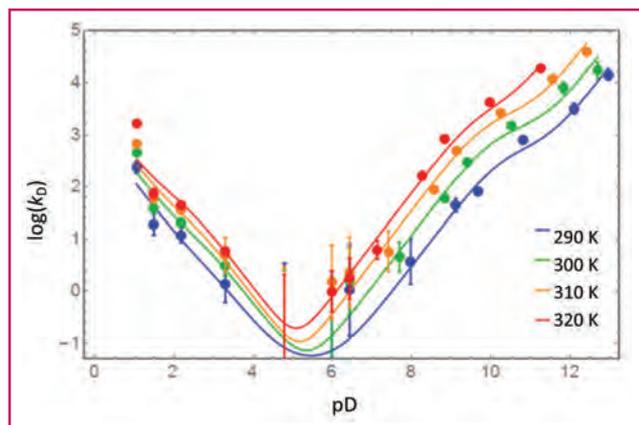


Figure 6 - Constantes de vitesse d'échange k_D en fonction de pD sur l'intervalle des températures $290 < T < 320$ K dans une solution à 20 mmol L^{-1} de tryptophane en fonction de la température. Reproduit de [21].

lorsque la porteuse ν coïncide avec le déplacement chimique des spins qui échangent, c'est-à-dire quand les offsets des porteuses radiofréquence par rapport aux déplacements chimiques sont nuls ($\Omega^H = \Omega^D = 0$). Cela permet de déterminer le déplacement chimique, même lorsque celui-ci est masqué par l'échange rapide.

Les vitesses d'échange k_D ont été déterminées en fonction du pH et de la température sur une plage $0 < k_D < 40\,000 \text{ s}^{-1}$. Le pH a été corrigé pour tenir compte du fait que le pH a été mesuré dans D_2O avec une électrode calibrée pour H_2O selon l'équation suivante : $\text{pD} = \text{pH}_{\text{apparent}} + 0,4$. Dans la figure 6, les valeurs de k_D sont représentées en fonction de pD. La courbe typique en forme de « V » révèle une catalyse acide lorsque les ions D^+ dominent, et une catalyse basique lorsque les ions OD^- sont plus concentrés.

Cette technique est idéale pour mesurer des vitesses d'échange rapides. En effet, on doit être très prudent dans l'interprétation des données si les vitesses $R_1 = 1/T_1$ ou $R_2 = 1/T_2$ des noyaux ^1H ou ^2H ne sont pas négligeables par rapport aux vitesses d'échange, ce qui risque de se produire pour des vitesses d'échange plus lentes. Pour mémoire, T_1 est le temps caractéristique de la relaxation longitudinale, c'est-à-dire le retour des populations vers la distribution de Boltzmann, tandis que T_2 est le temps caractéristique de la relaxation transversale, c'est-à-dire le temps de la décroissance de l'aimantation dans un plan perpendiculaire au champ magnétique. Si la vitesse de relaxation transversale $R_2 = 1/T_2$ des noyaux ^1H et ^{13}C impliqués dans les périodes de transfert est grande, cela affectera le rapport signal-sur-bruit mais n'introduira pas d'erreurs systématiques. Pour les vitesses d'échange du deutérium, les équations doivent être adaptées pour tenir compte du nombre quantique de spin $I = 1$ des noyaux ^2D pour lesquels la relaxation est principalement due au mécanisme quadripolaire.

Nous avons comparé les vitesses d'échange k_H du proton ^1H et k_D du deutérium ^2D . Le remplacement du ^1H par ^2D conduit à un effet isotopique défini comme le rapport des vitesses k_H/k_D . L'effet isotopique cinétique décrit l'effet sur la vitesse d'une réaction chimique lorsqu'un atome de l'un des réactifs est remplacé par l'un de ses isotopes. Cela permet de caractériser les mécanismes réactionnels. Au cours d'une réaction chimique, l'énergie vibrationnelle du système en réaction varie lors du passage de l'état initial à l'état de transition, puis à l'état final, car certaines liaisons doivent être rompues au cours de la réaction. Si la liaison N-H ou N-D n'est

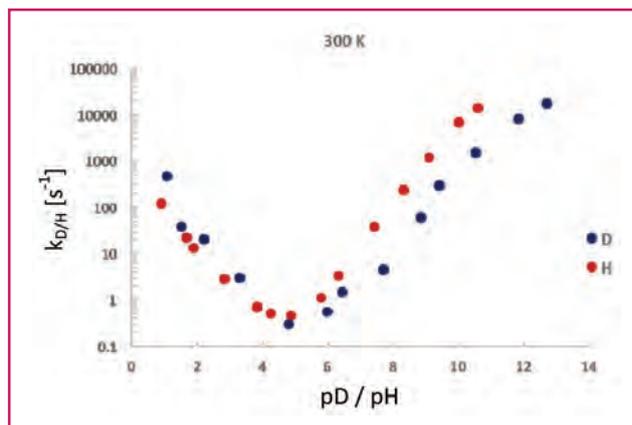


Figure 7 - Vitesses d'échange k_H (rouge) et k_D (bleu) en fonction du pH ou du pD à 300 K dans une solution à 20 mmol L^{-1} de tryptophane. Reproduit de [21].

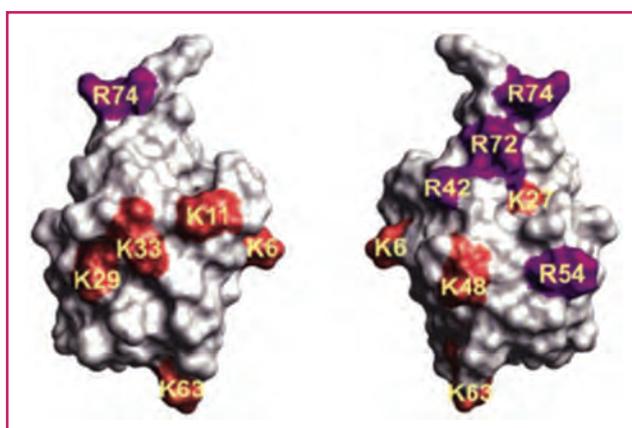


Figure 8 - Surface de la protéine ubiquitine montrant les sept lysines K (orange) et quatre arginines R (magenta) qui sont toutes exposées au solvant. Reproduit de [19].

pas affectée au cours de l'étape cinétiquement déterminante, il n'y a pas d'effet isotopique, ce qui se traduit par un rapport $k_H/k_D = 1$. *A contrario*, si la liaison est rompue durant l'étape cinétiquement déterminante, il y a un effet isotopique. Le plus souvent, on observe $k_H/k_D > 1$, car la masse plus grande du deutérium donne lieu à un ralentissement de la réaction. Le cas où $k_H/k_D < 1$ a été décrit sous le nom d'effet isotopique cinétique inverse.

Nous avons déterminé le rapport k_H/k_D expérimentalement. Dans la figure 7, on observe un effet isotopique $k_H/k_D > 1$ pour la catalyse basique, parce que l'échange d'un D^+ est plus lent que celui d'un H^+ . Par contre, en milieu acide, on observe un effet isotopique cinétique inverse, $k_H/k_D < 1$, car l'échange d'un D^+ est plus rapide que celui d'un H^+ .

Échange de protons dans une protéine

Cette méthode ne se limite pas aux acides aminés en solution et peut être généralisée aux protéines, afin de mesurer des vitesses d'échange des protons H^N du squelette, voire des protons des chaînes latérales des acides aminés, notamment des protons $\text{H}(\text{N}\epsilon)$ des arginines et des protons $\text{H}(\text{N}\zeta)$ des lysines. Il est aussi possible d'étudier les protons imino dans l'ADN ou l'ARN. Nous avons pu déterminer les vitesses d'échange des chaînes latérales de la protéine humaine ubiquitine [19]. La figure 8 montre les résidus dont nous avons pu mesurer les vitesses d'échange des protons $\text{H}(\text{N}\epsilon)$ dans

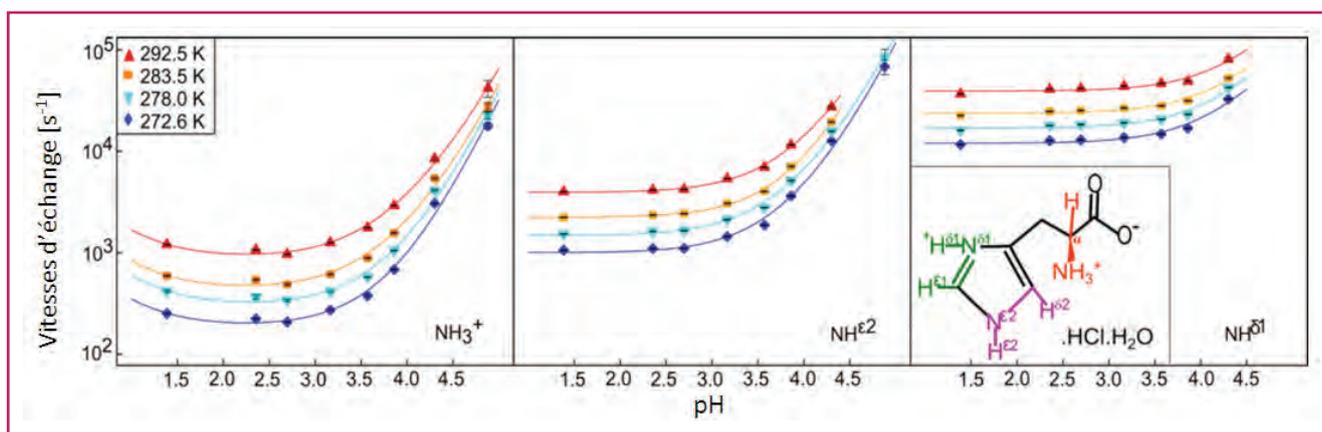


Figure 9 - Vitesses d'échange k obtenues pour les groupes NH_3^+ , $\text{NH}(\delta 1)$ et $\text{NH}(\epsilon 2)$ de l'histidine en fonction de $1,0 < \text{pH} < 4,9$ sur la plage de température $272,6 < T < 292,5 \text{ K}$. Reproduit de [20].

les chaînes latérales des quatre arginines et des protons $\text{H}(\text{N}_\epsilon)$ dans six des sept lysines, à $\text{pH} 7,5$, sur un intervalle de températures $275 < T < 305 \text{ K}$.

Les vitesses d'échange des protons des arginines se répartissent dans l'intervalle $25 < k < 2\,000 \text{ s}^{-1}$, celles des protons des lysines varient sur une plage plus vaste, $700 < k < 40\,000 \text{ s}^{-1}$. Les énergies d'activation ont été calculées grâce à l'équation d'Arrhenius, $k = A \exp\{-E_a/RT\}$. Il s'est avéré qu'elles sont comprises entre 42 et 75 kJ mol^{-1} . La mesure de ces paramètres à un pH de 7,5 devrait permettre de mieux comprendre les interactions entre les protéines et de cartographier les interfaces de contact dans des complexes de protéines. Notons que les vitesses d'échange des protons de R42, R72 et R74 sont particulièrement rapides. Cela signifie que ces acides aminés sont très exposés au solvant. L'acide aminé qui échange le plus rapidement est le K6, car les acides aminés voisins sont chargés positivement. Par contre, le proton $\text{H}(\text{N}_\epsilon)$ de R54 échange plus lentement, car il est moins exposé au solvant, et de plus cet acide aminé se trouve dans un environnement qui est chargé négativement, ce qui diminue l'efficacité du mécanisme d'échange basique par OH^- . La vitesse d'échange la plus faible est mesurée pour l'acide aminé K29. Certaines études suggèrent qu'il peut y avoir une interaction électrostatique entre K29 et D21. Les autres arginines sont soit moins exposées, soit dans un environnement moins positivement chargé.

Échange de protons dans l'histidine

Finalement, nous avons pu déterminer séparément les vitesses d'échange de trois sites distincts de l'histidine [20], un acide aminé qui pose des défis particulièrement ardues. Aucun des trois types de protons labiles NH_3^+ , $\text{NH}(\delta 1)$ et $\text{NH}(\epsilon 2)$ ne peut être observé directement, en raison de l'échange rapide. Nous avons pu déterminer indirectement non seulement les vitesses d'échange k de ces protons NH_3^+ , $\text{NH}(\delta 1)$ et $\text{NH}(\epsilon 2)$ (figure 9), mais également les déplacements chimiques de ces trois protons, et même les constantes de couplage scalaire $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ des trois sites.

Les vitesses d'échange qui ont été déterminées pour $1,0 < \text{pH} < 4,9$ vont de $k = 2,5 \times 10^2$ à $8,5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Comme l'histidine est dans un état complètement protoné sur cet intervalle de pH , la catalyse acide est inefficace et les constantes d'échange $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ sont faibles. Voilà pourquoi nous observons un plateau jusqu'à $\text{pH} 3$ pour les groupes $\text{NH}(\delta 1)$ et $\text{NH}(\epsilon 2)$ (figure 9), puis une augmentation progressive de k

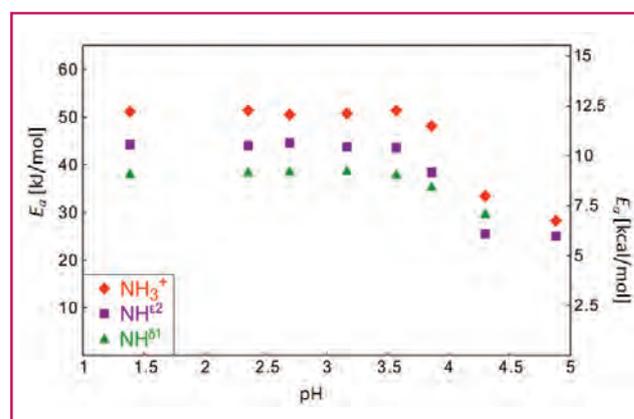


Figure 10 - Énergies d'activation des processus d'échange des protons dans les groupes NH_3^+ , $\text{NH}(\delta 1)$ et $\text{NH}(\epsilon 2)$ de l'histidine en fonction du pH , obtenues à partir des variations des vitesses d'échange avec $1/T$. Reproduit de [20].

quand le pH augmente. Cela se produit parce que l'échange implique une molécule de H_2O à pH faible, mais un ion HO^- à un pH croissant. Pour NH_3^+ , nous avons obtenu une courbe en forme de « U » en représentant k en fonction du pH , car il y a une faible contribution de la catalyse acide.

Les énergies d'activation apparentes E_a des processus d'échange des trois sites NH_3^+ , $\text{NH}(\delta 1)$ et $\text{NH}(\epsilon 2)$ ont été estimées sur la base de la dépendance des vitesses d'échange en fonction de la température. Comme on peut s'y attendre, l'échange augmente avec la température pour tous les sites. La figure 10 montre les énergies d'activation en fonction du pH . L'énergie d'activation est constante à bas pH mais diminue avec l'augmentation du pH .

Ces énergies d'activation fournissent des informations sur la hauteur des barrières énergétiques et donnent ainsi un aperçu de la force des liaisons hydrogène. Les protons des groupes NH_3^+ , $\text{NH}(\delta 1)$ et $\text{NH}(\epsilon 2)$ sont impliqués dans des liaisons hydrogène avec des partenaires H_3O^+ ou OH^- avec lesquels ils peuvent échanger un proton. Plus la liaison hydrogène est forte, plus il faut d'énergie pour briser ces liaisons. Or une barrière d'énergie plus élevée donne lieu à un échange plus lent. Comme nous pouvons le voir sur la figure 10, la barrière est la plus basse pour $\text{NH}(\delta 1)$, car les liaisons hydrogène sont plus faibles, ce qui facilite l'échange. À un pH et à une température donnés, nous constatons que $k(\text{NH}_3^+) < k[\text{NH}(\delta 1)] < k[\text{NH}(\epsilon 2)]$.

Conclusions

Nous avons présenté une méthode de mesure des vitesses d'échange des protons par RMN. Cette méthode permet de mesurer des vitesses d'échange allant jusqu'à 10^5 s^{-1} , vitesses d'échange bien plus élevées que celles accessibles par d'autres méthodes. Notre méthode est également applicable à la mesure des vitesses d'échange des ions deutérium. Nous avons déterminé l'effet isotopique cinétique en comparant les vitesses d'échange des protons avec celles des noyaux deutérium. Ce paramètre permet de mieux comprendre le mécanisme de transfert des protons. Les vitesses d'échange ont été mesurées à différentes températures et différentes valeurs de pH pour déterminer les énergies apparentes de l'activation des processus d'échange en fonction du pH. Nous avons aussi mesuré des vitesses d'échange du proton dans l'histidine, sans connaissance préalable des déplacements chimiques des protons ni des constantes de couplage scalaire $^1J(\text{N},\text{H})$. Notre approche permet de déterminer ces paramètres indirectement. La même méthode peut être appliquée aux acides aminés des protéines. Nous avons ainsi pu déterminer les vitesses d'échanges des protons $\text{H}(\text{N}_\epsilon)$ des chaînes latérales de quatre arginines et des protons $\text{H}(\text{N}_\zeta)$ des sept lysines de l'ubiquitine humaine.

Les figures 3, 4 et 5 ont été reproduites de [18] (Elsevier), les figures 5, 6 et 7 de [21] (Royal Society of Chemistry), la figure 8 de [19] (John Wiley & Sons) et les figures 9 et 10 de [20] (John Wiley & Sons) avec l'aimable permission des éditeurs que les auteurs remercient, ainsi que le CNRS et l'ERC (contrat « Dilute para-water ») pour leur soutien.

Références

- [1] Dempsey C.E., Hydrogen exchange in peptides and proteins using NMR spectroscopy, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2001**, 39, p. 135.
- [2] Russu I.M., Probing site-specific energetics in proteins and nucleic acids by hydrogen exchange and nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Methods Enzymol.*, **2004**, 379, p. 152.
- [3] Guéron M., Leroy J.L., Studies of base pair kinetics by NMR measurement of proton exchange, *Methods Enzymol.*, **1995**, 261, p. 383.
- [4] Leroy J.L., Bolo N., Figueroa N., Plateau P., Guéron M., Internal motions of transfer-RNA: a study of exchanging protons by magnetic resonance, *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **1985**, 2, p. 915.
- [5] Kochoyan M., Leroy J.L., Guéron M., Proton exchange and base-pair lifetimes in a deoxy-duplex containing a purine-pyrimidine step and in the duplex of inverse sequence, *J. Mol. Biol.*, **1987**, 196, p. 599.
- [6] Leroy J.L., Gao X., Misra V., Guéron M., Patel D.J., Proton-exchange in DNA luzopeptin and DNA echinomycin bisintercalation complexes: rates and processes of base-pair opening, *Biochemistry*, **1992**, 31, p. 1407.
- [7] Hwang T.L., Mori S., Shaka A.J., van Zijl P.C.M., Application of phase-modulated CLEAN chemical EXchange spectroscopy (CLEANEX-PM) to detect water-protein proton exchange and intermolecular NOEs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 6203.
- [8] Paterson Y., Englander S.W., Roder H., An antibody-binding site on cytochrome-C defined by hydrogen exchange and 2-dimensional NMR, *Science*, **1990**, 249, p. 755.
- [9] Wishnia A., Saunders M., Nature of slowly exchanging protons of ribonuclease, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, p. 4235.
- [10] Grunwald E., Loewenstein A., Meiboom S., Rates and mechanisms of protolysis of methylammonium ion in aqueous solution studied by proton magnetic resonance, *J. Chem. Phys.*, **1957**, 27(3), p. 630.
- [11] Forsén S., Hoffman R.A., Study of moderately rapid chemical exchange reactions by means of nuclear magnetic double resonance, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39(11), p. 2892.
- [12] Skrynnikov N.R., Ernst R.R., Detection of intermolecular chemical exchange through decorrelation of two-spin order, *J. Magn. Reson.*, **1999**, 137, p. 276.
- [13] Moonen C.T.W., van Gelderen P., Vuister G.W., van Zijl P.C.M., Gradient-enhanced exchange spectroscopy, *J. Magn. Reson.*, **1992**, 97, p. 419.
- [14] Meiboom S., Nuclear magnetic resonance study of proton transfer in water, *J. Chem. Phys.*, **1961**, 34, p. 375.
- [15] Waelder S., Lee L., Redfield A.G., Nuclear magnetic resonance studies of exchangeable protons. 1. Fourier-transform saturation-recovery and transfer of saturation of tryptophan indole nitrogen proton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97(10), p. 2927.
- [16] Waelder S.F., Redfield A.G., Nuclear magnetic resonance studies of exchangeable protons. 2. Solvent exchange rate of indole nitrogen proton of tryptophan derivatives, *Biopolymers*, **1977**, 16(3), p. 623.
- [17] Redfield A.G., Waelder S., Water solvent exchange-rates of primary amides: acid-catalyzed NMR saturation transfer as an indicator of rotation and structure of the protonated form, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101(21), p. 6151.
- [18] Kateb F., Pelulessy P., Bodenhausen G., Measuring fast hydrogen exchange rates by NMR spectroscopy, *J. Magn. Reson.*, **2007**, 184, p. 108.
- [19] Segawa T., Kateb F., Duma L., Bodenhausen G., Pelulessy P., Exchange rate constants of invisible protons in proteins determined by NMR spectroscopy, *ChemBioChem*, **2008**, 9, p. 537.
- [20] Sehgal A.A., Duma L., Bodenhausen G., Pelulessy P., Fast proton exchange in histidine: measurement of rate constants through indirect detection by NMR spectroscopy, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, p. 6332.
- [21] Canet E., Mammoli D., Kadefávek P., Bodenhausen G., Kinetic isotope effects for fast deuterium and proton exchange rates, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, p. 10144.
- [22] Bain A.D., Chemical exchange in NMR, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2003**, 43, p. 63.
- [23] Morris G.A., Freeman R., Enhancement of nuclear magnetic resonance signals by polarization transfer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101(3), p. 760.
- [24] Carr H., Purcell E., Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments, *Phys. Rev.*, **1954**, 94, p. 630.
- [25] Meiboom S., Gill D., Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times, *Rev. Sci. Instrum.*, **1958**, 29, p. 688.



E. Canet



G. Bodenhausen



P. Pelulessy



F. Kateb



T.F. Segawa

Estel Canet¹⁻³ (auteur correspondant) est doctorante, **Geoffrey Bodenhausen**¹⁻², professeur, et **Philippe Pelulessy**¹⁻², ingénieur de recherche, à l'ENS Paris. **Fatiha Kateb**⁴ est maître de conférences à l'Université Paris Descartes.



A. Ashvani Sehgal

Takuya F. Segawa⁵ est collaborateur du Laboratoire de chimie physique, École polytechnique fédérale de Zurich (Suisse).

Akansha Ashvani Sehgal⁶⁻⁷ est postdoctoral research fellow, Johns School of Medicine (MD, États-Unis).

¹ Département de Chimie, École Normale Supérieure, PSL Research University, UPMC Université Paris 6, CNRS, Laboratoire des Biomolécules (LBM), 24 rue Lhomond, F-75005 Paris.
Courriel : estel.canet@ens.fr

² Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, École Normale Supérieure, CNRS, LBM, Paris.

³ École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Laboratoire de Résonance Magnétique Biomoléculaire, Batochime, CH-1015 Lausanne (Suisse).

⁴ Laboratoire de Chimie et Biochimie Pharmacologiques et Toxicologiques, UMR 8601, Université Paris Descartes, CNRS, Université Sorbonne Paris Cité, 45 rue des Saints-Pères, F-75006 Paris.

⁵ Laboratory of Physical Chemistry, ETH Zurich, CH-8093 Zürich (Suisse).

⁶ Russell H. Morgan Department of Radiology and Radiological Science, The Johns Hopkins University School of Medicine, Baltimore, MD (États-Unis).

⁷ F.M. Kirby Research Center for Functional Brain Imaging, Kennedy Krieger Institute, Baltimore, MD (États-Unis).

La radiolyse comme outil de vieillissement accéléré des électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion

Sophie Le Caër

Résumé Les électrolytes des batteries lithium-ion se dégradent au fur et à mesure de leur utilisation. Cette dégradation entraîne une baisse de la durée de vie du système ainsi que de son efficacité, voire même des problèmes de sécurité. La compréhension des mécanismes réactionnels correspondants est donc cruciale. Or les études électrochimiques sont longues et coûteuses car elles nécessitent de répéter des cycles de charge/décharge durant plusieurs semaines/mois. Dans ce contexte, des études récentes ont montré que la radiolyse permettait d'étudier le vieillissement des électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion de manière accélérée (minutes/heures). Par ailleurs, la radiolyse permet d'étudier séparément chaque solvant d'un mélange complexe et de réaliser des études résolues en temps, donnant accès à des données cinétiques et au mécanisme.

Mots-clés Batterie lithium-ion, Li-ion, électrolyte, dégradation, radiolyse, mécanismes de réaction.

Abstract **Radiolysis as an accelerated ageing tool for electrolytes used in lithium-ion batteries**
Electrolytes of lithium-ion batteries degrade with their use. This degradation leads to a decrease of the lifetime of the device as well as of its efficiency, or even to safety problems. That is why the understanding of the corresponding reaction mechanisms is crucial. However, the electrochemical aging studies are long and costly because they require several weeks/months of charge/discharge cycles. In this context, recent studies have shown that radiolysis allowed studying the aging of the electrolytes used in lithium-ion batteries in an accelerated manner (minutes/hours). In addition, radiolysis allows studying separately each solvent of a complex mixture and performing time-resolved studies, providing thus access to kinetic data and mechanism.

Keywords Lithium-ion battery, Li-ion, electrolyte, degradation, radiolysis, reaction mechanisms.

Les batteries au lithium sont de plus en plus utilisées : électronique mobile pour les téléphones et les ordinateurs portables, équipement des véhicules hybrides et électriques, mais aussi dans les sondes spatiales comme Galileo (figure 1). Cependant, leurs performances déclinent au fur et à mesure de leur utilisation. La compréhension des phénomènes de vieillissement au sein des batteries constitue donc un défi important. Par ailleurs, afin que les systèmes futurs soient en mesure de stocker encore plus d'énergie, des problèmes majeurs dans l'évolution des batteries doivent être résolus, et le problème du vieillissement n'est pas l'un des moindres. D'autres difficultés existent actuellement : il faut augmenter la tension de fonctionnement, notamment dans les véhicules électriques, tout en prolongeant la durée de vie des systèmes. Or, la lente décomposition de l'électrolyte constitue un obstacle à ces avancées. En raison de la complexité

de l'ensemble de la batterie, de nombreux facteurs peuvent induire des problèmes de sécurité, mais un facteur clé est la stabilité de l'électrolyte, qui, souvent, ne peut être étudiée par des méthodes classiques de vieillissement thermique accéléré. Les études de vieillissement peuvent ainsi être longues, coûteuses et généralement rester seulement qualitatives. Se posent donc les questions suivantes : comment étudier un processus qui exigerait normalement des années ? Comment cribler un grand nombre de systèmes d'électrolytes potentiels (et des centaines d'entre eux sortent tous les jours) pour sélectionner celui qui présenterait les meilleures propriétés anti-vieillessement ? Dans ce contexte, l'utilisation des rayonnements ionisants permet d'apporter des réponses à ces problèmes car ils constituent un très bon outil pour simuler, et ensuite comprendre, la physico-chimie des phénomènes de vieillissement. En effet, la radiolyse [1] (voir encadré 1),



Figure 1 - Quelques systèmes fonctionnant avec des batteries lithium-ion.

Encadré 1**La radiolyse, une « électrolyse sans électrodes »**
(Marie Curie)

La radiolyse représente la décomposition de la matière par les rayonnements ionisants [1]. Ces rayonnements peuvent être soit d'origine naturelle (rayons cosmiques provenant de l'espace et du Soleil, et rayonnements provenant de radioéléments naturels), soit d'origine artificielle (venant de radioéléments produits en réacteurs nucléaires).

Un rayonnement ionisant est un rayonnement qui possède suffisamment d'énergie pour arracher des électrons à la matière. On distingue plusieurs types de rayonnement :

- Les particules α : ce sont des noyaux d'hélium. Ces particules sont très lourdes et chargées électriquement ; elles sont facilement arrêtées, par exemple par une feuille de papier.
- Les particules β : les β^- sont des électrons et les β^+ des positrons. Une feuille d'aluminium de quelques centimètres les arrête.
- Rayons X et γ : ce sont des rayonnements neutres électromagnétiques (photons), très pénétrants. Leur origine diffère. Les rayons X sont produits par des transitions électroniques et les rayonnements gamma sont générés lors de la désintégration radioactive de noyaux d'atomes (^{60}Co , ^{137}Cs ...). Pendant les expériences d'irradiation, le manipulateur s'en protège par des écrans en plomb ou en béton.

La première étape de l'interaction d'un rayonnement ionisant avec une molécule M consiste en une ionisation (avec production d'un électron e^- et d'un radical cation oxydé $M^{+\bullet}$, comme aux électrodes de la batterie), ou une excitation de la molécule en M^* :



La dose (D) correspond à l'énergie cédée par les rayonnements au milieu qu'ils traversent. Cette dose s'exprime en gray (Gy), qui correspond à l'énergie transférée au système étudié par unité de masse : $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$.

Enfin, le rendement radiolytique, exprimé en mol J^{-1} , correspond à la quantité de molécules transformées sous irradiation par unité d'énergie absorbée.

qui fait également intervenir des transferts d'électrons à température ambiante mais à intensité plus grande, permet non seulement d'obtenir en quelques minutes/heures ce qui auparavant prenait en fonctionnement de batterie des mois, voire des années, mais elle rend également possible une étude quantitative et mécanistique des processus de vieillissement. Les travaux décrits ici font partie d'un programme de recherche associant plusieurs laboratoires de radiolyse (NIMBE, CEA/Saclay ; LRMO, CEA/Saclay ; Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris Sud) et d'électrochimie (CEA/Grenoble, LITEN/DEHT/SCGE) afin de comparer les produits de vieillissement après absorption des deux types d'énergie, et de déduire les mécanismes à partir des évolutions des réactions en temps réel étudiées par les techniques impulsives. Par ailleurs, ces études permettent de connaître le vieillissement spécifique de batteries utilisées dans un environnement irradiant, notamment dans l'espace [2].

Les électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion sont généralement constitués d'un sel de lithium (LiPF_6 , à une concentration de 1 mol L^{-1}) dissous dans un mélange de solvants organiques comme les carbonates d'alkyles (figure 2) [3]. Le mélange utilisé dans les batteries comporte des carbonates linéaires (DEC, DMC, EMC), cycliques (EC) et un additif (composé présent à moins de 5 % en masse, et qui assure une fonction particulière, comme FEC qui est un carbonate fluoré). En effet, les propriétés requises de l'électrolyte, telles que la conductivité ou la viscosité, peuvent être optimisées en combinant des solvants de natures différentes.

Ces électrolytes sont théoriquement assez stables jusqu'à un potentiel élevé. Mais en pratique, l'électrolyte peut s'oxyder au contact de l'électrode positive à haut potentiel (ainsi LiFePO_4 a un potentiel de 3,45 V par rapport au couple Li^+/Li , et LiMn_2O_4 a un potentiel de 4,1 V par rapport à Li^+/Li), et également se réduire au contact de l'électrode négative si celle-ci est à bas potentiel (ainsi le graphite a un potentiel très proche de celui du couple Li^+/Li). Ces réactions parasites qui dégradent le sel de lithium et également le solvant diminuent le transport des ions lithium, et posent par ailleurs des problèmes de sécurité.

Viellissement radiolytique

Afin de valider l'utilisation de la radiolyse dans le domaine du vieillissement des électrolytes des batteries lithium-ion, il est nécessaire de comparer les molécules finalement formées sous irradiation à celles qui sont produites par électrolyse [4]. Notons qu'ici le vieillissement est accéléré, car l'irradiation est réalisée en utilisant des rayonnements gamma ou des faisceaux d'électrons accélérés, pour lesquels les doses d'irradiation utilisées (de quelques kGy à la centaine de kGy) sont atteintes en des temps caractéristiques allant de quelques minutes à quelques heures (voire une journée). Ces durées d'irradiation sont notablement plus courtes que les semaines/mois nécessaires en électrolyse pour étudier un vieillissement. Sur la figure 3 (à gauche) sont comparés les gaz détectés dans le cas de l'irradiation d'un carbonate représentatif des solvants utilisés, le carbonate de diéthyle (DEC), et les gaz reportés dans des travaux précédents effectués en cycles de charge/décharge avec des cellules de batteries. Même si les solvants couramment étudiés dans le domaine des batteries lithium-ion sont généralement composés de mélanges de carbonates linéaires et cycliques, les principaux gaz détectés dans DEC par radiolyse (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , alcanes, alcènes) sont les mêmes que ceux obtenus par électrolyse [5-6]. Par ailleurs, les résultats obtenus sous irradiation montrent aussi la présence de composés oxygénés mineurs (ester, éther...) (figure 3, à gauche) provenant, comme les composés majoritaires, de la voie réductrice (due à la formation de l'électron) ou oxydante (due à la formation du radical cation $\text{DEC}^{+\bullet}$), ou de la décomposition du carbonate de diéthyle excité. Cette observation est liée au fait que les rayonnements ionisants délivrent une quantité importante d'énergie en un intervalle de temps relativement court, ce qui permet de mettre en évidence la formation de molécules présentes en faible quantité. Ceci n'est pas facilement accessible dans les études durant lesquelles de très

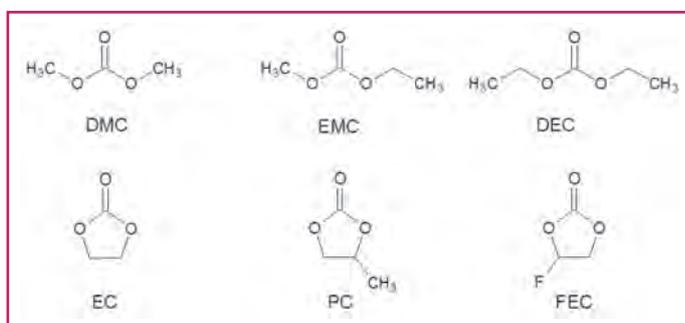


Figure 2 - Représentation des différents carbonates couramment utilisés comme électrolytes.

DMC : carbonate de diméthyle ; EMC : carbonate d'éthyle et de méthyle ; DEC : carbonate de diéthyle ; EC : carbonate d'éthylène ; PC : carbonate de propylène ; FEC : carbonate de fluoroéthylène.

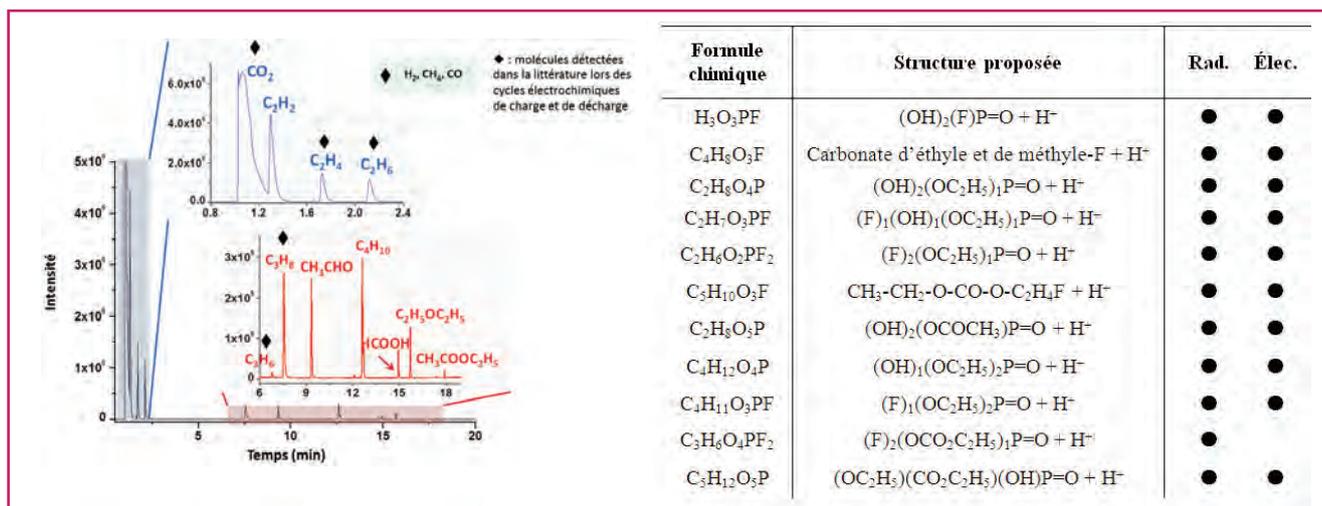


Figure 3 - À gauche : produits de décomposition en phase gazeuse du carbonate de diéthyle (DEC), mesurés par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse après irradiation. Sauf DEC lui-même, la partie en bleu correspond aux pics les plus intenses, et celle en rouge aux petits signaux. Les molécules en haut à droite (H₂, CH₄, CO) sont identifiées par des expériences de chromatographie en phase gazeuse. Les composés marqués d'un losange sont identifiés dans les travaux de Yoshida et Kumai [5-6] effectués sur des mélanges de carbonates dans les batteries. D'après [4].

À droite : tableau indiquant les principales espèces détectées, par spectrométrie de masse haute résolution avec une ionisation de type électrospray, dans le mélange DEC/LiPF₆ (1 mol L⁻¹) et spécifiquement dues à la présence du sel. Le cercle indique si les composés sont détectés par radiolyse ou par électrolyse du même mélange DEC/LiPF₆. Tableau issu de [7], reproduit avec l'autorisation de John Wiley and Sons ©.

nombreux cycles de charge et de décharge doivent être accumulés. D'autres comparaisons entre les produits formés sous radiolyse et ceux issus du vieillissement électrochimique dans les batteries lithium-ion ont été réalisées, et mettent toutes systématiquement en évidence la bonne cohérence entre les résultats obtenus [7-8]. Le tableau présenté sur la figure 3, à droite, donne les espèces formées en phase liquide après irradiation ou cyclage de DEC/LiPF₆ 1 mol L⁻¹, et dues à la présence de LiPF₆. La comparaison des espèces produites par radiolyse et par électrolyse (essentiellement divers oxydes de phosphore) fait ainsi ressortir l'excellent accord entre les deux méthodes. En effet, les processus mettent en jeu les mêmes intermédiaires redox en radiolyse et en électrolyse, comme illustré sur la figure 4. Cependant, en radiolyse, le liquide est irradié en volume (figure 4, en bas), alors qu'en électrolyse, les processus de réduction et d'oxydation sont séparés et ont lieu au niveau de chaque électrode (figure 4, en haut). Dans les deux cas, il se forme autant d'espèces par voie réductrice que par voie oxydante. Cependant, en électrolyse, les phénomènes aux interfaces jouent évidemment un rôle important, ce qui explique que, si la nature des produits formés par les deux techniques est la même, ils sont générés en quantités relatives différentes [7].

Des études résolues en temps...

La radiolyse offre également l'avantage, essentiel pour l'étude du mécanisme, de pouvoir réaliser des mesures résolues en temps : grâce aux expériences radiolyse pulsée, les étapes successives des réactions peuvent être observées (voir encadré 2). Comme l'électrolyte contient un sel à une concentration élevée (typiquement LiPF₆ à 1 mol L⁻¹), les réactions le mettant en jeu vont avoir lieu à des temps très courts. La radiolyse pulsée à l'échelle picoseconde, disponible avec l'accélérateur ELYSE du Laboratoire de Chimie Physique (Université Paris Sud, Orsay) permet la réalisation de telles expériences [9]. Ces cinétiques à de telles échelles

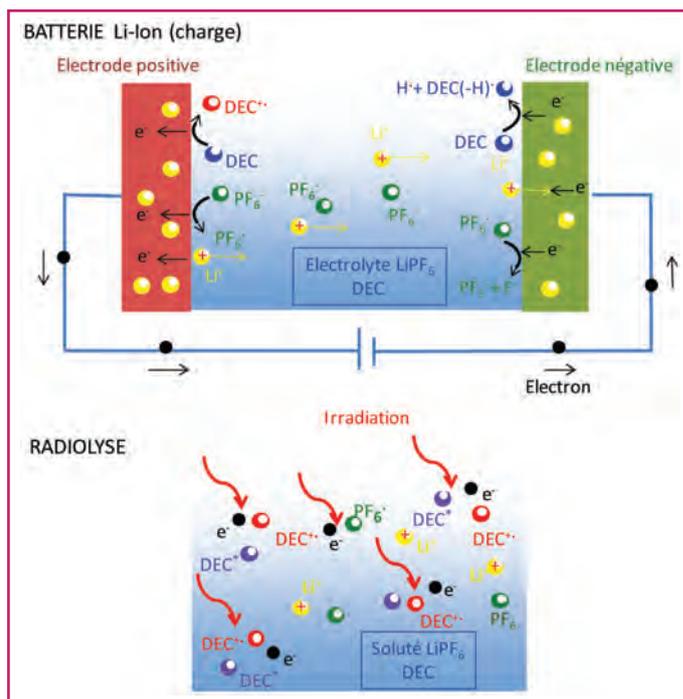


Figure 4 - Illustration des phénomènes primaires ayant lieu lorsqu'un solvant-type utilisé dans les batteries lithium-ion (ici le carbonate de diéthyle, ou DEC) et le sel LiPF₆ sont soumis à des cycles de charge/décharge aux électrodes (en haut) ou à une irradiation dans le volume (en bas).

D'après [7], figure reproduite avec l'autorisation de John Wiley and Sons ©.

de temps ne sont pas possibles dans le domaine des batteries. Cependant, elles donnent des renseignements précieux sur les mécanismes de réaction. Une comparaison des caractéristiques des expériences réalisées par électrochimie et par radiolyse est donnée dans le tableau I.

Encadré 2

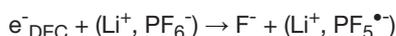
La radiolyse pulsée

La durée de vie des espèces radicalaires qui sont des intermédiaires dans les réactions chimiques peut être très courte (microseconde, nanoseconde, picoseconde...). La radiolyse pulsée permet de les produire en quantité, et en un intervalle de temps plus bref que leur durée de vie. Grâce à des détections très rapides, synchronisées avec l'impulsion, ces espèces à vie brève peuvent être identifiées en temps réel et leurs constantes de vitesse déterminées.

La source d'irradiation est un faisceau de particules accélérées, ici des électrons, issues d'un accélérateur portant leur énergie cinétique à quelques MeV, et qui sont émises au cours d'impulsions dont la durée est typiquement comprise entre quelques picosecondes et quelques nanosecondes. La méthode de détection transitoire la plus utilisée est la spectroscopie d'absorption optique, pour laquelle l'absorbance est, comme on le sait, proportionnelle à la concentration des espèces. Au cours de ce travail, la résolution temporelle est la picoseconde et les gammes spectrales des lumières sondes vont de l'ultraviolet au proche infrarouge. Les espèces radicalaires, même très fugaces, peuvent être ainsi identifiées grâce à leur spectre d'absorption optique. En outre, grâce à l'énergie absorbée connue, la variation au cours du temps de la concentration des différents radicaux successifs est mesurée quantitativement, ce qui permet d'établir les étapes du mécanisme de réaction et d'en mesurer les constantes de vitesse.

Cas d'un carbonate linéaire, le carbonate de diéthyle

La radiolyse pulsée à l'échelle picoseconde du carbonate de diéthyle (DEC), dans lequel différentes concentrations de sel LiPF_6 sont présentes, a ainsi été étudiée (figure 5). Le spectre d'absorption optique transitoire se compose principalement d'une bande dont l'intensité augmente de manière monotone jusqu'à la limite de détection (1 400 nm). Cette bande est attribuée à la formation d'électrons solvatés dans DEC, e_{DEC}^- [10]. En étudiant l'évolution de l'absorbance en fonction du temps (figure 5), la cinétique de déclin de l'électron solvaté est ainsi révélée [7]. Il apparaît clairement que le déclin des électrons devient plus rapide lorsque la concentration en sel augmente, ce qui démontre que l'électron solvaté réagit avec PF_6^- engagé dans une paire d'ions avec Li^+ , car le carbonate de diéthyle est un solvant particulièrement peu dissociant (constante diélectrique de 2,8), selon la réaction :



dont la constante de vitesse vaut $k = 3,2 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (figure 5) [7].

La formation de l'anion fluorure conduit à long terme à la formation d'une poudre blanche LiF(s) , après réaction avec les cations Li^+ présents en solution, en cohérence avec ce

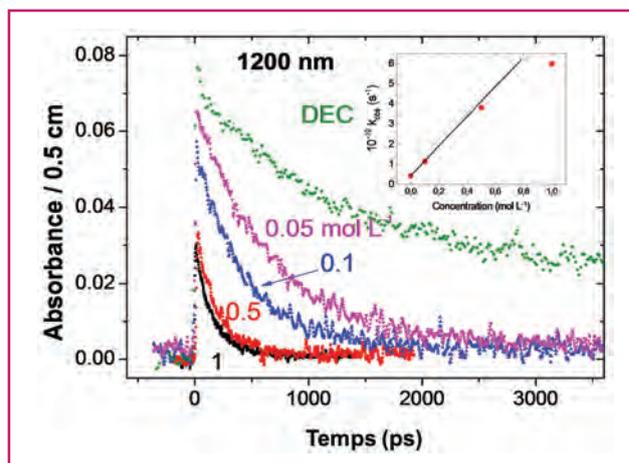


Figure 5 - Cinétique de déclin après l'impulsion de l'électron solvaté à 1 200 nm dans du carbonate de diéthyle (DEC) et dans des solutions DEC/ LiPF_6 à des concentrations croissantes de LiPF_6 . Ces expériences permettent de déterminer la constante de vitesse entre e_{DEC}^- et la paire d'ions $(\text{Li}^+, \text{PF}_6^-)$ (insert).

D'après [7], figure reproduite avec l'autorisation de John Wiley and Sons ©.

qui est connu dans le domaine des batteries (figure 6, voie verte). En présence de sel, le radical cation $\text{DEC}^{+\bullet}$ libère des atomes de fluor qui sont très réactifs et qui formeront ensuite des espèces fluorées (figure 6, voie rouge), telles que $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$, HF ... pour lesquelles des questions de sécurité se posent nécessairement [11-12]. Ces composés fluorés sont en effet bien connus comme étant des espèces dangereuses produites au cours des cycles de charge/décharge des batteries. De plus, l'espèce PF_5 (figure 6, voie violette) réagit avec les molécules d'eau présentes sous forme de traces dans le milieu pour former POF_3 . Cette dernière espèce, mise en contact avec le carbonate de diéthyle, forme $\text{POF}_2(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$. Divers oxydes de phosphine vont alors apparaître et évoluer avec le temps ; des oligomères vont également se former (figure 6, voie violette). Ces différentes réactions vont être responsables du brunissement de la solution. Par conséquent, les expériences de radiolyse pulsée apportent également un éclairage sur l'évolution à long terme des solutions du solvant DEC contenant LiPF_6 .

Cas d'un carbonate cyclique, le carbonate de propylène

Il est connu que les carbonates linéaires et cycliques présentent une réactivité différente. Il était donc intéressant de s'intéresser au comportement aux temps courts d'un carbonate cyclique, ici le carbonate de propylène, PC (constante diélectrique : 66). Des mesures de radiolyse pulsée à l'échelle de la picoseconde ont ainsi été réalisées sur ce solvant seul [13]. En fin d'impulsion, nous observons une bande d'absorption avec un maximum à 1 360 nm qui se décale à 1 310 nm

Tableau I - Comparaison entre les études menées par électrolyse et par radiolyse.

	Électrolyse	Radiolyse
Système étudié	Batterie	Mélange de solvants, électrolyte
Où se produisent les phénomènes d'intérêt ?	Au niveau des électrodes	Au sein du liquide
Temps caractéristiques de vieillissement	Semaines, mois...	Minutes, heures...
Possibilité de réaliser des études cinétiques pour étudier les premières étapes des mécanismes réactionnels	Non	Oui

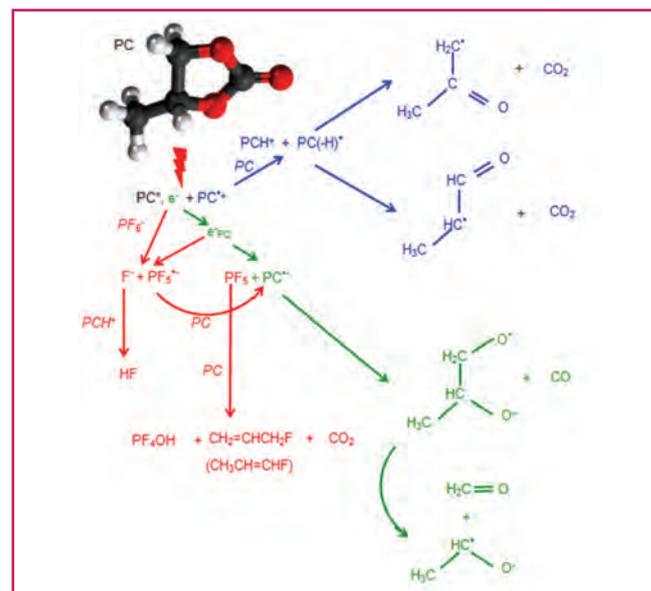
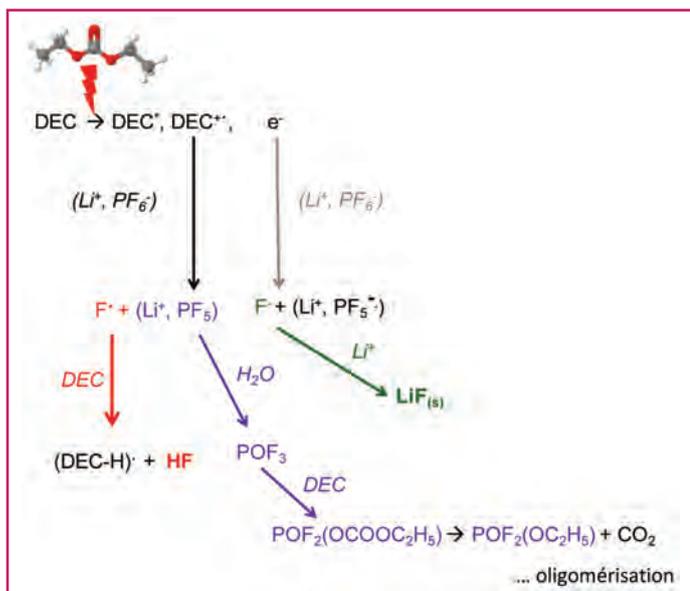


Figure 6 - Quelques réactions spécifiques à la présence de LiPF₆ ayant lieu dans le carbonate de diéthyle.

Figure 8 - Mécanismes réactionnels proposés pour rendre compte de la formation du dioxyde et du monoxyde de carbone dans PC irradié, selon la présence ou l'absence de LiPF₆. La voie oxydative est en bleu, la voie réductrice en vert. La réactivité due à LiPF₆ est représentée en rouge. En présence de LiPF₆, la quantité de dioxyde de carbone est le double de celle produite dans PC seul. D'après [8], figure reproduite avec l'autorisation de Elsevier ©.

en 50 ps (figure 7, à gauche). Ces processus sont la signature d'un électron qui finit de se solvater, e⁻_{PC}. De manière très surprenante, l'électron solvaté e⁻_{PC} disparaît ultra rapidement dans ce solvant dissociant, avec un temps de demi-vie de 360 ps. Ceci est illustré sur la figure 7 (à droite) où les cinétiques de déclin de l'électron solvaté dans PC et dans d'autres solvants sont comparées. Dans ces autres solvants, e⁻_{solv} décline par recombinaison avec le cation parent, notamment e⁻_{DEC} avec DEC^{•+} dans DEC. Mais la disparition ultra-rapide de e⁻_{PC} ne peut être attribuée qu'à une réaction d'attachement de l'électron sur le propylène carbonate afin de former le radical anion PC^{•-} (figure 8, voie verte). D'ailleurs on observe simultanément dans l'ultraviolet la formation d'une bande d'absorption attribuée à PC^{•-} pour lequel le spectre a pu être calibré en coefficient d'extinction molaire [14]. Ces résultats mettent donc en évidence la différence de réactivité qui existe entre carbonates linéaires et cycliques dès les premières étapes [13].

Influence de la nature du sel

L'influence de la nature et de la présence du sel dans des mélanges sel/propylène carbonate a pu être étudiée grâce aux outils de la radiolyse, pour laquelle la présence du sel n'est pas indispensable. Les expériences réalisées sans et avec différents sels montrent clairement que LiPF₆ a une forte influence sur la réactivité sous irradiation, puisqu'il double la quantité de dioxyde de carbone produite par rapport à celle formée dans PC seul, ce que les autres sels étudiés (LiClO₄, LiBF₄...) ne font pas. Ce comportement spécifique de LiPF₆ est démontré aux échelles de temps picoseconde, puisque l'électron réagit rapidement avec LiPF₆, alors que les autres sels étudiés sont connus pour être inertes vis-à-vis des

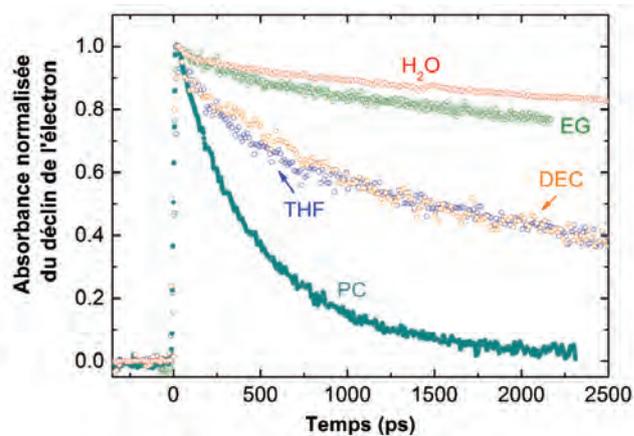
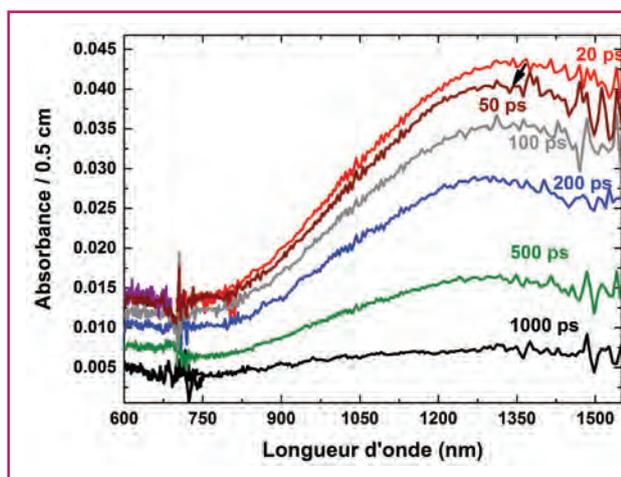


Figure 7 - À gauche, spectres de l'électron solvaté dans le carbonate de propylène à différents temps après l'impulsion d'irradiation. À droite, comparaison de la cinétique de déclin de l'électron solvaté dans PC et dans d'autres solvants : eau, éthylène glycol (EG), carbonate de diéthyle (DEC) et tétrahydrofurane (THF). Le déclin de l'électron dans PC est clairement beaucoup plus rapide que dans les autres solvants. D'après [13], figure reproduite avec l'autorisation de l'American Chemical Society ©.

électrons solvatés [8]. Des mécanismes de réaction rendant compte des rendements de formation en dioxyde de carbone et en monoxyde de carbone (le premier étant doublé en présence de LiPF_6) peuvent ainsi être proposés (figure 8) [8]. En effet, l'espèce PF_5^+ réagit avec PC pour former PF_5 et PC^+ . Une voie supplémentaire de formation du dioxyde de carbone apparait donc (figure 8, voie rouge).

La radiolyse peut ainsi être utilisée pour reproduire rapidement les effets de l'électrolyse. Comme les réactions redox jouent un rôle important dans les deux types de dégradation, elles conduisent à des ensembles similaires de molécules. En outre, la méthode par radiolyse comporte trois avantages importants :

- La durée nécessaire pour dégrader le solvant ou l'électrolyte est notablement raccourcie par rapport aux cycles de charge/décharge dans les batteries grâce à de plus grands débits d'énergie absorbée. De plus, des molécules présentes en quantités mineures peuvent être détectées.
- Les processus peuvent être étudiés à la fois après des impulsions d'irradiation très courtes (ps- μ s) et des durées longues (seconde, minute, journée), offrant ainsi une meilleure compréhension de la réactivité et des mécanismes sur des échelles temporelles variant sur une douzaine d'ordres de grandeur.
- La possibilité d'étudier séparément la réactivité de chaque solvant, avec et sans sel (la présence du sel étant nécessaire dans le fonctionnement d'une batterie), permettant ainsi de comprendre à la fois le rôle du solvant seul et de celui du sel dans les mécanismes de dégradation.

Cela signifie également que les électrolytes résistant le mieux aux rayonnements ionisants peuvent présenter de meilleures performances à long terme dans les batteries. Cette méthode ouvre donc la voie à un criblage massif des électrolytes émergents dans le domaine des batteries.

Références

- [1] Belloni J., Mostafavi M., Douki T., Spothem-Maurizot M., Dossier - La chimie sous rayonnement : des aspects fondamentaux aux applications dans les sciences des matériaux et les sciences de la vie, *L'Act. Chim.*, **2008**, 316, p. 1.
- [2] Caillon-Caravanié M., Jones J., Anouti M., Montigny F., Willmann P., David J.-P., Soonckindt S., Lemordant D., Gamma ray degradation of electrolytes containing alkylcarbonate solvents and a lithium salt, *J. Power Sources*, **2010**, 195, p. 614.

- [3] Vriet C., Mouloungui Z., Les carbonates organiques : une famille de composés méconnue, *L'Act. Chim.*, **2008**, 315, p. 19.
- [4] Ortiz D., Steinmetz V., Durand D., Legand S., Dauvois V., Maître P., Le Caër S., Radiolysis as a solution for accelerated ageing studies of electrolytes in lithium-ion batteries, *Nature Comm.*, **2015**, 6, p. 6950.
- [5] Yoshida H., Fukunaga T., Hazama T., Terasaki M., Mizutani M., Yamachi M., Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging, *J. Power Sources*, **1997**, 68, p. 311.
- [6] Kumai K., Miyashiro H., Kobayashi Y., Takei K., Ishikawa R., Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell, *J. Power Sources*, **1999**, 81, p. 715.
- [7] Ortiz D., Jimenez Gordon I., Baltaze J.-P., Hernandez-Alba O., Legand S., Dauvois V., Si Larbi G., Schmidhammer U., Marignier J.-L., Martin J.-F., Belloni J., Mostafavi M., Le Caër S., Electrolytes ageing in lithium-ion batteries: a mechanistic study from picosecond to long timescales, *ChemSusChem*, **2015**, 8, p. 3605.
- [8] Ortiz D., Jimenez Gordon I., Legand S., Dauvois V., Baltaze J.-P., Marignier J.-L., Martin J.-F., Belloni J., Mostafavi M., Le Caër S., Role of PF_6^- in the radiolytical and electrochemical degradation of propylene carbonate solutions, *J. Power Sources*, **2016**, 326, p. 285.
- [9] Belloni J., Monard H., Gobert F., Larbre J.-P., Demarque A., De Waele V., Lampre I., Marignier J.-L., Mostafavi M., Bourdon J.-C., Bernard M., Borie H., Garvey T., Jacquemard B., Leblond B., Laperce P., Omeich M., Roch M., Rodier J., Roux R., ELYSE: a picosecond electron accelerator for pulse radiolysis research, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **2005**, 539, p. 527.
- [10] Torche F., El Omar A.K., Babilotte P., Sorgues S., Schmidhammer U., Marignier J.-L., Mostafavi M., Belloni J., Picosecond pulse radiolysis of the liquid diethyl carbonate, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, p. 10801.
- [11] Sloop S.E., Pugh J.K., Wang S., Kerr J.B., Kinoshita K., Chemical reactivity of PF_5 and LiPF_6 in ethylene carbonate/dimethyl carbonate solutions, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2001**, 4, p. A42.
- [12] Botte G.G., White R.E., Zhang Z., Thermal stability of LiPF_6 -EC-EMC electrolyte for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **2001**, 97-98, p. 570.
- [13] Le Caër S., Ortiz D., Marignier J.-L., Schmidhammer U., Belloni J., Mostafavi M., Ultrafast decay of the solvated electron in a neat polar solvent: the unusual case of propylene carbonate, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7, p. 186.
- [14] Marignier J.-L., Torche F., Le Caër S., Mostafavi M., Belloni J., Picosecond pulse radiolysis of propylene carbonate as a solute in water and as a solvent, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120, p. 2388.



Sophie Le Caër

est chargée de recherche CNRS au NIMBE, CEA, Université Paris-Saclay*.

Elle a reçu en 2016 le prix Jeune Chercheur de la division de Chimie Physique de la SCF/SFP.

* LIONS, NIMBE, UMR 3685, CNRS, CEA, Bât. 546, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : sophie.le-caer@cea.fr

CHIMIE ET...

une collection intelligente à vocation pédagogique à mettre en toutes les mains !!

Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

Développement d'un nouveau procédé Vegan™ de transformation de charges renouvelables en carburants gazoles et kérosènes

Thierry Chapus

Résumé	Cet article décrit le procédé Vegan™ de transformation de charges renouvelables en bases gazoles et/ou kérosènes ainsi que la méthodologie suivie pour son développement. Ce procédé est flexible en charges puisqu'il est capable de convertir une large palette de charges renouvelables telles que les huiles végétales, les graisses animales ou encore les huiles de friture usagées. Il est également flexible en produits puisqu'il permet de produire à la fois des gazoles ou kérosènes incorporables en toutes proportions avec les gazoles et kérosènes fossiles. Les rendements obtenus sont très satisfaisants, ce qui est un avantage déterminant compte tenu du fait que le coût de production est majoritairement lié au coût de la charge. Enfin, les produits obtenus sont d'excellente qualité (propriétés à froid et indice de cétane, notamment pour l'application diesel). La première industrielle de cette technologie Vegan™ est prévue de démarrer début 2018 sur le site de la raffinerie Total de La Mède (Bouches-du-Rhône). Cette unité sera capable de produire 500 000 tonnes/an de diesel renouvelable et pourra produire également du biokérosène.
Mots-clés	Ressources renouvelables, huiles végétales, graisses animales, huiles de friture usées, hydrotraitement, hydrodésoxygénation, gazole, kérosène.
Abstract	Development of new Vegan™ process for converting renewable feedstocks into biodiesel and jet fuels This article gives an outlook of the Vegan™ process that converts renewable feedstocks into diesel fuels and/or kerosene-type jet fuels, and the overall methodology used to develop the process. This process is capable to convert a wide range of renewable feedstocks like vegetable oils, animal fats or used cooking oils, producing both 100% drop-in biojet and biodiesel fuels. Overall mass yield is very good (up to 80% based on feed), which is a clear advantage since production costs are mainly due to the price of feedstocks. Diesel and jet fuels produced are isoparaffinic and present excellent qualities (cold flow properties and cetane index for diesel fuels). The first industrial application of Vegan™ technology is scheduled to start early 2018 in Total La Mède refinery (Bouches-du-Rhône, France). This unit will have a capacity of 500.000 tons/year diesel fuel, and will be capable to produce biojet fuel as well.
Keywords	Renewable feedstocks, vegetable oils, animal fats, used cooking oils, hydrotreatment, hydrodeoxygenation, diesel fuel, jet fuel

Objectifs et contexte général

La conversion catalytique de charges d'origine renouvelable en bases carburants est l'un des défis majeurs actuels. En effet, alors que le secteur du transport représente une part importante de l'accroissement des émissions de CO₂, il est essentiel de développer des procédés permettant de réduire à la fois le recours aux ressources fossiles et la production de gaz à effet de serre (GES, en anglais GHG pour « green house gases ») tels que le CO₂.

Les pouvoirs publics ont fixé ces dernières années des cibles en ce qui concerne les taux d'incorporation des biocarburants. La directive européenne RED (« Renewable Energy Directive ») 2009/28/EC fixe ainsi un taux d'incorporation d'énergie renouvelable dans le transport de 10 % en 2020. Ce taux est calculé comme étant le rapport entre i) l'énergie issue de sources renouvelables de tous types consommée dans les transports (route, rail, maritime,

aviation), et ii) les carburants et l'énergie consommés par le transport routier et ferroviaire.

Par ailleurs, des critères de durabilité ont été instaurés afin que les carburants puissent être qualifiés de biocarburants. Ces critères sont basés sur les économies d'émissions de GES par rapport aux carburants fossiles. Pour les installations existantes, les objectifs de réduction de GES par rapport au cas de référence carburants fossiles sont de 35 % en 2017 et de 50 % à partir de 2018. Pour les nouvelles installations (démarrées depuis le 1^{er} octobre 2015), l'objectif de réduction de GES est de 60 %. Les seuils de plus en plus exigeants ont vocation à favoriser la transition vers les procédés de seconde génération. De plus, d'autres critères sont mis en place dans la législation européenne, de façon à favoriser le choix de ressources n'entrant pas en concurrence avec la filière alimentaire et à éviter des effets pervers tels que la déforestation ou l'atteinte à des sols écologiquement sensibles (iLUC, pour « indirect land use change »).

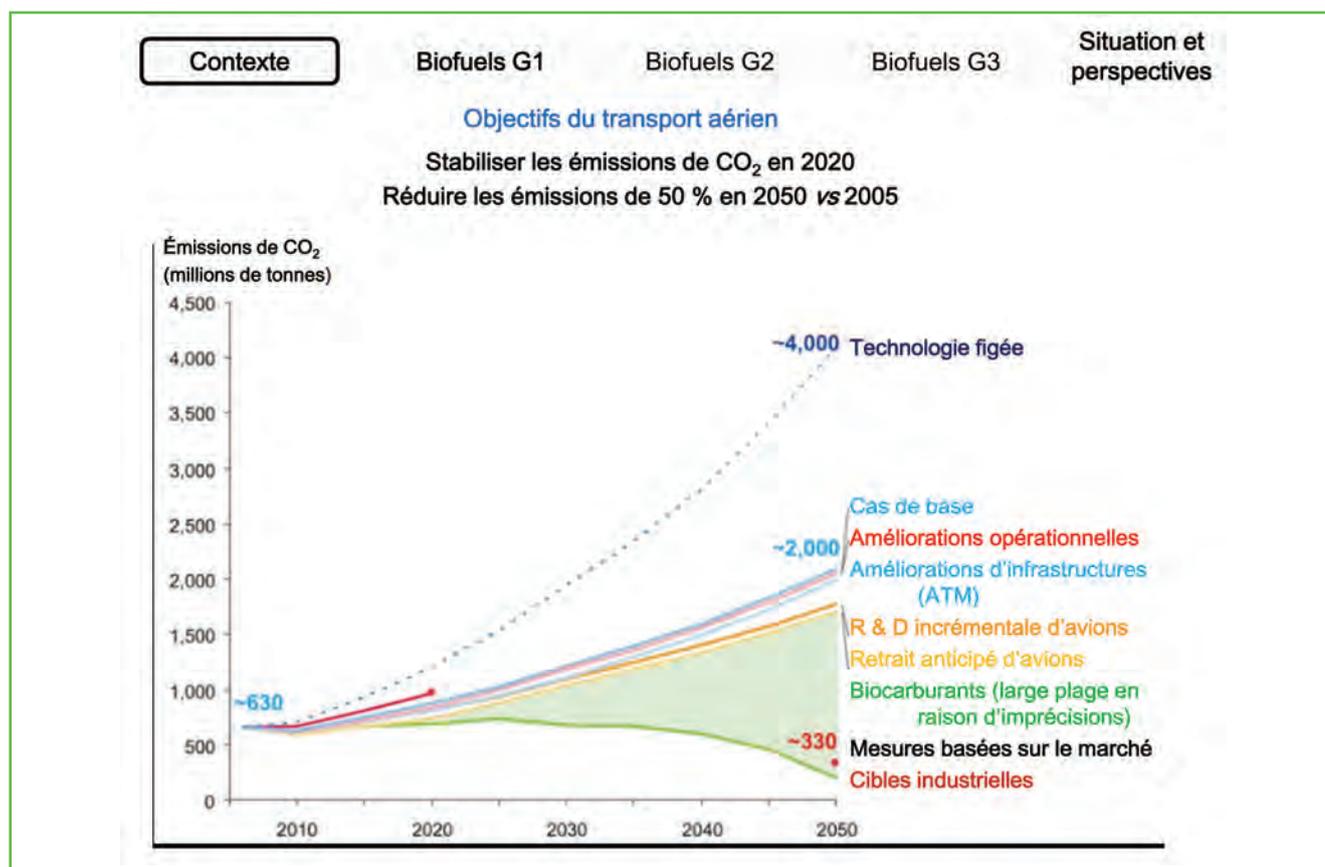


Figure 1 - Impact de différents scénarios sur la limitation des émissions de CO₂ par le transport aérien.

Dans le secteur aérien, le transport aérien mondial connaît depuis plusieurs années une croissance de 4 à 5 % par an. La contribution du secteur aéronautique aux émissions globales de CO₂ est estimée à 2-3 % seulement environ, mais les perspectives de forte croissance du trafic aérien dans le futur ont conduit en 2012 à inclure le secteur aéronautique dans le système EU-ETS (« European Union greenhouse gas emission trading scheme »). L'Association internationale du transport aérien (IATA, pour « International Air Transport Association ») a affiché un objectif ambitieux de réduction des émissions de CO₂ de 50 % en 2050 par rapport au niveau de 2005. L'atteinte de cet objectif impliquera nécessairement la mise en place de diverses mesures : amélioration des moteurs, y compris de propulsion auxiliaire, amélioration de l'aérodynamique des avions – par exemple mise en place de winglets (ailettes verticales marginales à l'extrémité des ailes) –, amélioration de la gestion du trafic en vol et au sol. Mais ces mesures ne seront pas suffisantes et il sera également nécessaire d'incorporer du biokérosène (figure 1).

Les huiles végétales sont des ressources de choix pour alimenter le pool carburant gazole : en effet, la structure chimique des chaînes grasses est similaire à celle des hydrocarbures d'origine fossile, puisqu'il s'agit d'une structure hydrocarbonée ayant une longueur de chaîne compatible avec celle rencontrée dans les carburants diesel et kérosène (jet fuel).

Une première voie de transformation consiste à réaliser la transestérification par un alcool comme le méthanol ou l'éthanol, de façon à synthétiser des esters méthyliques ou éthyliques d'huiles végétales (EMHV ou EEHV). Cette voie conduit à des bases gazoles contenant de l'oxygène, dont la qualité

est en conséquence fortement dépendante de la charge de départ (propriétés à froid et stabilité à l'oxydation, cétane dans une moindre mesure). Ces inconvénients limitent le taux d'incorporation de ces produits dans le pool gazoles, particulièrement pour une utilisation dans les régions à climat froid. L'utilisation de ces produits est en revanche totalement exclue en tant que bases carburéacteurs.

Une autre voie consiste à hydrogéner totalement les charges d'origine renouvelable telles que les huiles végétales, afin de produire des bases carburants, gazoles ou kérosènes complètement exemptes d'oxygène, et donc de très haute qualité (combustion, stabilité à l'oxydation, propriétés à froid). Ces bases sont ainsi composées d'hydrocarbures totalement compatibles avec les bases gazoles et kérosènes d'origine fossile.

Cet article est consacré exclusivement à cette deuxième voie dite HVO (pour « hydrotreated vegetable oil ») ou HEFA (« hydroprocessed esters and fatty acids »). Il décrit les ressources utilisables, le mécanisme de transformation, et indique dans les grandes lignes la méthodologie de développement du procédé Vegan™ développé conjointement par IFPEN et Axens (et commercialisé depuis 2011).

Ressources utilisables

Les ressources utilisables peuvent être des huiles végétales de diverses origines, comme les huiles de colza, de tournesol ou de soja. Les graisses animales sont également des ressources très intéressantes, tout comme les huiles de friture usagées (appelées également UCO selon la terminologie anglo-saxonne pour « used cooking oils ») (figure 2). En effet, le prix de ces ressources est moins élevé que celui



Figure 2 - Différentes ressources utilisables.

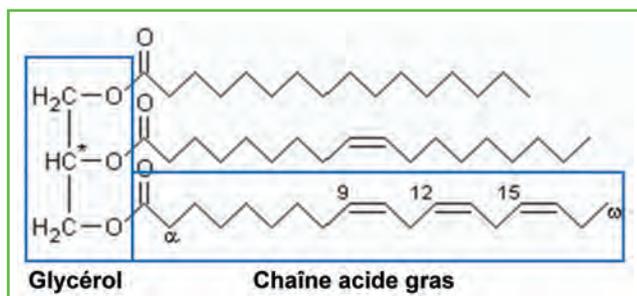


Figure 3 - Structure d'un triglycéride, composant majoritaire d'une huile végétale.

des huiles végétales. De plus, ces ressources bénéficient de la double comptabilisation pour le calcul du taux d'incorporation d'énergie renouvelable dans les transports, du fait que leur production n'entre pas en concurrence avec les surfaces agricoles. En revanche, leur disponibilité en volume reste limitée par rapport aux volumes nécessaires pour une application carburants.

Toutes ces charges potentielles sont composées essentiellement, à 97-99 % poids, de triglycérides, qui sont des triesters formés à partir d'acides gras et de glycérol. Leur structure peut être schématisée comme le montre la figure 3. La chaîne acides gras comporte généralement de 6 à 24 atomes de carbone, le plus souvent un nombre pair, et peut être plus ou moins insaturée selon son origine. Peuvent également être présents dans les huiles végétales des acides gras libres, des monoglycérides et des diglycérides, qui peuvent résulter d'une hydrolyse partielle de l'huile végétale.

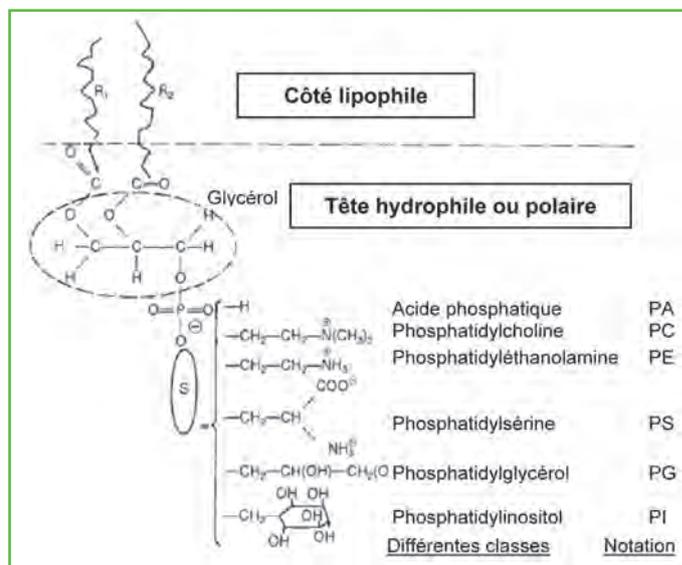


Figure 4 - Phospholipides.

Des phospholipides sont également généralement présents dans ces charges, en particulier l'acide phosphatidique, la phosphatidyléthanolamine et la phosphatidylcholine, le plus souvent associés à des métaux comme le magnésium et le calcium (figure 4).

Le tableau 1 fournit la distribution en acides gras d'huiles végétales comme l'huile de palme, le colza, le soja et le tournesol. La distribution en nombre de carbones ainsi que le degré d'insaturation sont variables selon l'origine des huiles.

% poids	Palme	Colza	Soja	Tournesol	Jatropha
C14:0	1,0				0,1
C16:0	44,0	5,0	10,0	6,0	15,6
C16:1					1,0
C17:0					0,1
C18:0	6,0	2,5	4,0	5,0	6,3
C18:1	38,0	59,0	23,0	18,0	39,7
C18:2	10,0	21,0	53,0	69,0	36,5
C18:3	0,5	9,0	8,0	0,5	0,2
C20:0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2
C20:1		1,0	0,5	0,5	0,1
C22:0		0,5	0,5	1,0	
C22:1		1,0			
non identifié					0,2
Masse molaire (g/mol)	847,5	882,2	874,5	878,7	880,0
Nombre d'insaturations par mole	1,71	3,92	4,6	4,71	3,40



Figure 5 - Évolution des prix de quelques huiles végétales en Europe sur la période 2013-2015 : colza, soja, palme. Comparaison avec le pétrole Brent.

Par exemple, l'huile de palme se distingue de l'huile de colza par une plus forte proportion de chaînes en C16 au détriment des chaînes en C18 et par une plus grande saturation des chaînes.

La figure 5 montre l'évolution du prix de quelques huiles végétales dans la période 2013-2015, avec comparaison au pétrole Brent. On constate que le prix des huiles reste indexé sur celui du pétrole. Le prix des huiles de colza et de soja se situe à environ 700 €/tonne en 2015, contre 500 €/tonne environ pour l'huile de palme.

Mécanisme de transformation

Le procédé de transformation des huiles végétales par hydrotraitement consiste en un traitement sous pression d'hydrogène, qui aboutit à l'hydrodésoxygénation totale de l'huile, pour former des paraffines linéaires. Deux voies de transformation coexistent [1-2] :

- une voie hydrogénation/hydrogénolyse, notée HDO, qui préserve le nombre de carbones des chaînes grasses ; cette voie s'accompagne de la formation d'eau ;
- une voie décarboxylation, notée DCO, qui s'accompagne de la formation de CO₂ et aboutit à des hydrocarbures comportant un atome de carbone de moins que la chaîne grasse initiale.

Dans tous les cas, les insaturations des chaînes grasses sont totalement hydrogénées. Les deux voies conduisent également à la formation de propane. Par ailleurs, les réactions de shift conduisent à la formation de monoxyde de carbone (CO) et de méthane (CH₄).

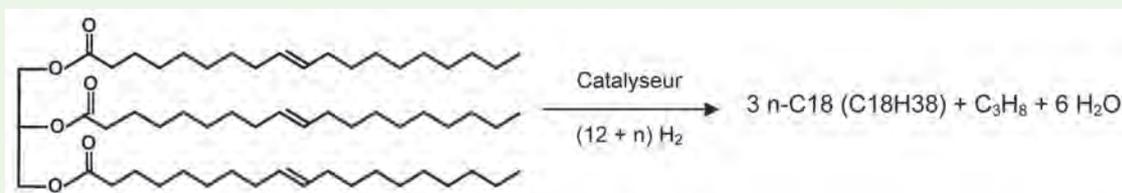
Les principales réactions sont schématiquement indiquées dans l'encadré ci-dessous.

Description du procédé de transformation et méthodologie de développement du procédé

Le procédé de transformation des huiles végétales en bases carburants gazoles et/ou kérosènes a été développé conjointement par IFPEN et Axens. La méthodologie de développement du procédé a consisté à étudier différents aspects qui sont explicités ci-après.

Mécanisme global de transformation des triglycérides par hydrotraitement

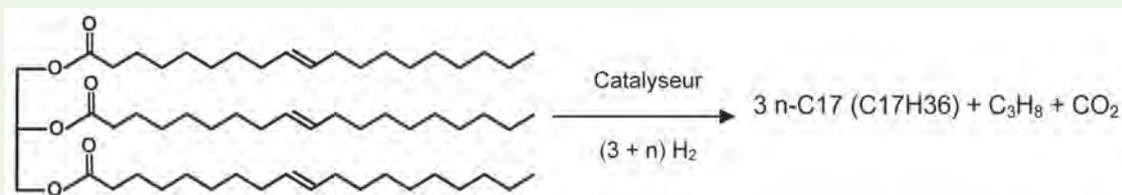
a) Par voie hydrogénation/hydrogénolyse (HDO)



(n est le nombre d'insaturations par mole de triglycéride)

Cette voie HDO conduit à la formation d'une paraffine linéaire (n-paraffine) de même nombre de carbones que la chaîne grasse de départ. L'oxygène est éliminé intégralement sous forme d'eau.

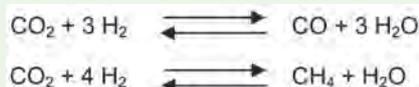
b) Par voie décarboxylation (DCO)



(n est le nombre d'insaturations par mole de triglycéride)

Cette voie DCO conduit à la formation d'une paraffine linéaire (n-paraffine) comportant un atome de carbone de moins que la chaîne grasse de départ. L'oxygène est éliminé intégralement sous forme de CO₂.

c) Réactions de shift et de méthanation



Les deux voies HDO et DCO s'accompagnent des réactions de shift (hydrogénation du CO₂ en CO) et de méthanation.

Tableau II - Rendements et consommations d'hydrogène théoriques selon l'huile de départ (colza, palme, soja) et la voie de transformation (HDO ou DCO).

Nature de l'huile	Colza		Palme		Soja	
	HDO	DCO	HDO	DCO	HDO	DCO
Voie de transformation						
Consommation en H₂ (% pds/charge)	3,6	1,5	3,2	1,2	3,8	1,7
Rendement (rdt) en paraffines (% pds/charge)	86,3	81,5	85,3	80,4	86,4	81,6
Rdt en propane (% pds/charge)	5,0	5,0	5,2	5,2	5,0	5,0
Rdt en H₂O (% pds/charge)	12,3	-	12,7	-	12,4	-
Rdt en CO₂ (% pds/charge)	-	15,0	-	15,6	-	15,1

Connaissance des charges de départ

La connaissance des charges de départ est essentielle. Différentes ressources possibles ont été caractérisées : huiles végétales de différentes origines (colza, soja, tournesol, palme, cameline, jatropha), graisses animales, huiles de friture usagées. Les analyses renseignent en particulier sur la distribution des acides gras par nombre de carbones, le degré d'insaturation, les contaminants présents (métaux notamment), la stabilité à l'oxydation. La disponibilité et le prix de ces diverses ressources sont des critères supplémentaires qui permettent de privilégier le choix de certaines ressources par rapport à d'autres.

La connaissance des différentes charges permet de calculer les rendements théoriques de l'étape d'hydrotraitement consistant à éliminer l'oxygène par traitement à l'hydrogène sous pression, selon que la voie de transformation procède par hydrogénolyse (HDO) ou par décarboxylation (DCO). Le *tableau II* fournit pour trois huiles végétales différentes (colza, palme, soja) les rendements en n-paraffines et les consommations d'hydrogène selon les deux voies de transformation HDO et DCO.

La voie HDO élimine l'oxygène sous forme d'eau, tandis que la voie DCO l'élimine sous forme de CO₂. Quelles que soient l'huile de départ et la voie de transformation, la décomposition de la structure glycérol des triglycérides conduit à la formation de propane, avec un rendement de l'ordre de 5 % poids.

Pour une huile donnée, la voie HDO conduit systématiquement à des rendements en hydrocarbures de type n-paraffines plus élevés que la voie DCO, du fait de la préservation du nombre de carbones de la chaîne acide gras : environ + 5 points pour la voie HDO par rapport à la voie DCO. Ce gain en rendement pour la voie HDO est obtenu au prix d'une consommation supplémentaire significative d'hydrogène.

Enfin, pour une voie de transformation donnée, la consommation d'hydrogène est également impactée par le degré d'insaturation de l'huile. L'huile de palme, la moins insaturée, conduit à la consommation d'hydrogène la plus faible, tandis que l'huile de soja, la plus insaturée, conduit aux consommations d'hydrogène les plus élevées.



Figure 6 - Illustration de la gamme d'unités pilotes utilisables à IFPEN pour les études expérimentales.

Taille 16 x 0,5 cc et 4 x 4 cc : screening et choix des catalyseurs ; taille 100-200 cc : étude des conditions opératoires, bilans matière complets ; taille 0,5-20 L : production de bases carburants.

Choix du catalyseur pour l'étape d'hydrotraitement HDT

Le choix du catalyseur pour l'étape d'hydrotraitement HDT (élimination de l'oxygène et obtention d'hydrocarbures de type n-paraffines) a fait l'objet d'études de screening de différentes formulations catalytiques.

Les catalyseurs de type sulfure, employés en hydrotraitement classique de gazoles, sont actifs pour réaliser l'hydrodésoxygénation complète. IFPEN dispose d'une large gamme d'unités pilotes de différentes tailles (*figure 6*). Les expérimentations conduites sur des unités pilotes de petite taille (volume de catalyseur de 0,5 à 5 cm³) ont permis de comparer diverses formulations catalytiques et ainsi de choisir le catalyseur présentant la meilleure activité et la meilleure sélectivité, en privilégiant la voie de transformation HDO par rapport à la voie DCO de façon à obtenir les meilleurs rendements en hydrocarbures n-paraffines. Des expérimentations complémentaires sur unités pilotes de plus grande taille ont permis d'affiner la plage de conditions opératoires (pression, température), et d'obtenir des bilans matière complets. Enfin, des outils pilotes comportant des réacteurs de un à plusieurs litres permettent de produire des grandes quantités de bases carburants.

Gestion de l'exothermie des réactions d'hydrodésoxygénation

La gestion de l'exothermie des réactions d'hydrodésoxygénation ayant lieu dans l'étape HDT est un autre défi qui a dû être relevé durant le développement du procédé. Le *tableau III* indique, dans le cas d'une huile de colza, les

Tableau III - Valeurs des enthalpies de diverses réactions : hydrogénation des insaturations, HDO et DCO.

	ΔrH° (kJ/kg)
Hydrogénation des insaturations (colza)	518
Hydrogénolyse/hydrogénation (HDO)	801
Décarboxylation (DCO)	353

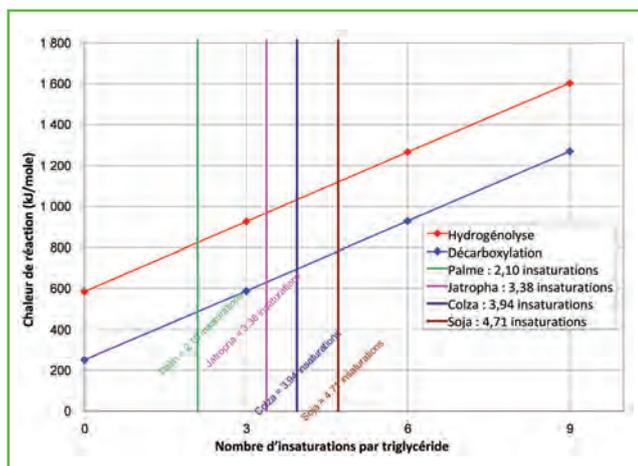


Figure 7 - Chaleurs de réaction calculées selon la voie de transformation (HDO ou DCO) et le nombre moyen d'insaturations par mole de triglycéride.

valeurs des enthalpies des différentes réactions qui ont lieu dans la zone réactionnelle HDT et qui sont toutes exothermiques : hydrogénolyse (voie HDO), décarboxylation (voie DCO), hydrogénation des insaturations. L'enthalpie d'hydrogénation des insaturations est très dépendante de la nature de la charge traitée en raison des degrés d'insaturation variables des charges selon leur origine.

La figure 7 donne les chaleurs de réaction en fonction de l'origine de l'huile et de la voie de transformation suivie, 100 % HDO ou 100 % DCO. Elle montre que le nombre moyen d'insaturations par mole de triglycéride est de 1,8 pour l'huile de palme, contre près de 4,0 pour l'huile de colza et 4,7 pour l'huile de soja. La voie de transformation par hydrogénolyse (HDO) est également plus exothermique que celle procédant par décarboxylation (DCO).

Afin de gérer cette exothermie sur une large gamme de charges, un agencement particulier de la zone réactionnelle HDT a été mis au point, faisant appel à des dispositifs de quench⁽¹⁾ entre les lits catalytiques, ce qui permet d'optimiser le profil de température le long du réacteur et de limiter ainsi la désactivation du catalyseur.

Mise au point de la section hydroisomérisation (HIS)

Les hydrocarbures produits à l'issue de la zone réactionnelle HDT sont des hydrocarbures de type paraffines linéaires (nommés n-paraffines), dotés d'excellentes propriétés de combustion (indice de cétane⁽²⁾), mais de très mauvaises propriétés à froid [3], avec des points de fusion de + 18 °C pour le n-C16 et de + 28 °C pour le n-C18. Or la norme européenne de qualité des gazoles en Europe (EN590) fixe des spécifications en TLF (température limite de filtrabilité) variant de + 5 à - 45 °C selon les pays et la saison. Ces n-paraffines ne peuvent donc être incorporées en l'état au pool gazole qu'à de très faibles teneurs pour une application diesel et sont totalement inutilisables pour une application kérosène.

Afin de produire une coupe gazole avec des propriétés à froid appropriées, il est nécessaire de transformer cette coupe diesel 100 % paraffinique en isoparaffines, qui sont des hydrocarbures de même composition mais avec une structure ramifiée qui leur confère de bonnes propriétés à froid. C'est l'objectif de la section hydroisomérisation (HIS) de réaliser la transformation de n-paraffines en isoparaffines.

Plus la structure de l'isoparaffine est ramifiée, meilleures sont les propriétés à froid, mais ceci s'accompagne de la dégradation de l'indice de cétane. Tout l'enjeu de cette étape de transformation est donc d'aboutir aux meilleures propriétés à froid tout en minimisant la pénalité en indice de cétane. Par ailleurs, aller vers de forts taux d'isomérisation conduit à des réactions d'hydrocraquage par rupture de la chaîne hydrocarbonée, ce qui convertit progressivement les chaînes hydrocarbonées de la coupe diesel vers des chaînes carbonées dans le domaine du kérosène (180-260 °C) puis de l'essence (moins de 180 °C).

La figure 8 illustre que pour un même nombre de carbones, les paraffines les plus ramifiées ont les points de fusion les plus bas (et donc les meilleures propriétés à froid), mais aussi les indices de cétane les plus bas.

Le développement du procédé a consisté pour cette étape à tester différentes formulations catalytiques et à sélectionner le catalyseur conduisant, pour une cible propriété à froid donnée :

- pour une application diesel : au meilleur compromis entre rendement en diesel et valeur de l'indice de cétane ;
- pour une application kérosène : au meilleur rendement en kérosène.

Le catalyseur est bifonctionnel, c'est-à-dire qu'il comprend à la fois une fonction hydrogénante et une fonction acide.

Les conditions opératoires de la section hydroisomérisation doivent quant à elles être optimisées de façon à conduire au meilleur rendement en bases gazoles et/ou kérosènes pour une cible donnée de propriétés à froid.

Autres points importants

Parmi les autres points importants pris en compte au cours du développement du procédé, on peut citer :

- la gestion des phénomènes de corrosion qui peuvent résulter de la présence de CO₂ et d'eau dans le milieu réactionnel ;
- la gestion de la pureté du gaz riche en hydrogène utilisé pour la réaction, afin d'éviter l'accumulation de propane et de CO₂.

Finalement, le procédé Vegan™ peut être schématisé tel qu'illustré sur la figure 9, avec les étapes successives suivantes :

- traitement éventuel en amont de la section HDT afin d'éliminer les impuretés éventuellement présentes ;

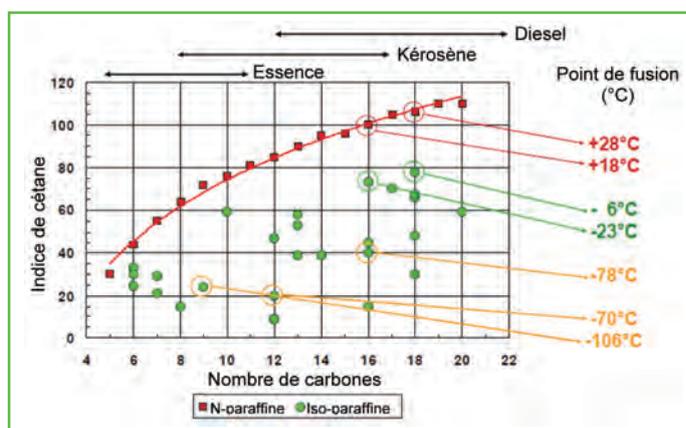


Figure 8 - Indice de cétane et point de fusion de n-paraffines et isoparaffines selon le nombre de carbones.

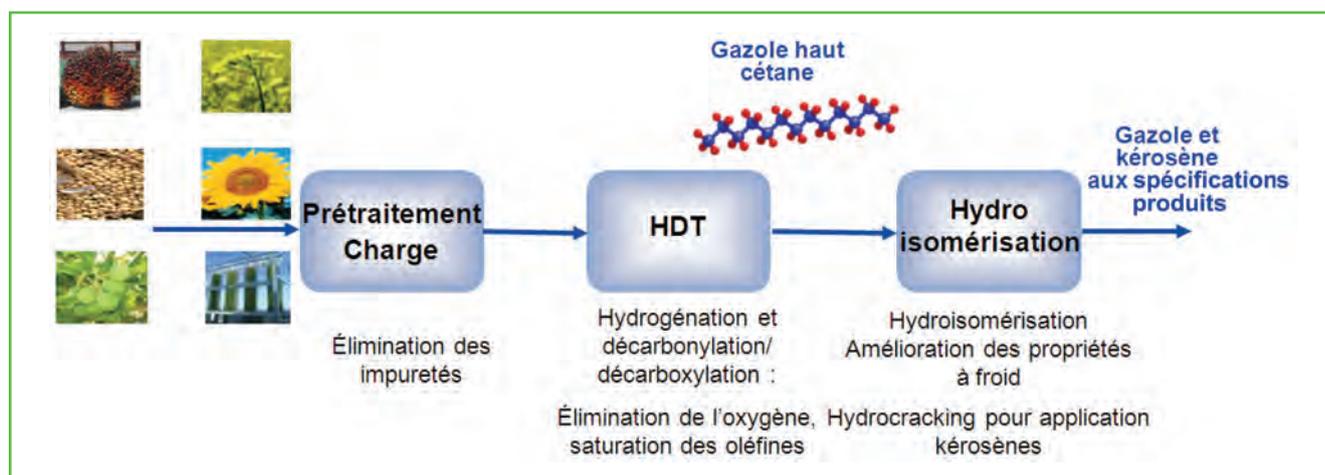


Figure 9 - Représentation simplifiée du schéma de procédé Vegan™.

- hydrotraitement afin d'éliminer totalement l'oxygène et production d'une coupe gazole intégralement composée de n-paraffines ;
- hydroisomérisation afin de produire une coupe isoparaffinique totalement compatible avec les hydrocarbures fossiles et pouvant être incorporée au pool gazole ou carburacteur.

Performances du procédé Vegan™

Le procédé d'hydrotraitement des huiles végétales et graisses animales présente un certain nombre d'avantages par rapport à d'autres voies telles que la transestérification :

- l'indice de cétane des bases produites est plus élevé ;
- il s'agit d'un procédé compatible avec les infrastructures existantes de raffinage ;
- les qualités de produits permettent d'une part la compatibilité avec les moteurs actuels, et d'autre part la flexibilité nécessaire pour l'incorporation au gazole conventionnel (teneur en soufre inférieure à 5 ppm, indice de cétane, pouvoir calorifique) ;
- les produits ne présentent aucun problème de stabilité à l'oxydation ; en conséquence aucun problème de stabilité au stockage n'est à craindre, ce qui supprime tout risque d'encrassement des injecteurs ;
- les rendements massiques peuvent aller jusqu'à 80 % poids par rapport à la charge de départ ;
- le procédé est flexible ; il permet de produire aussi bien du diesel été que du diesel hiver ou du kérosène (jet fuel) satisfaisant aux spécifications de la norme biokérosène ASTM D7566 ;
- les produits sont directement incorporables aux pools carburants : incorporation possible en toutes proportions concernant le diesel, et jusqu'à un maximum de 50 % pour l'application kérosène afin de respecter la norme ASTM D7566 du biokérosène.

Le tableau IV fournit quelques caractéristiques du produit diesel ex-Vegan™, par comparaison avec du biodiesel produit par la voie transestérification.

Projet Total de transformation de la raffinerie de La Mède en bioraffinerie

Total a annoncé en avril 2015 sa décision de transformer sa raffinerie de La Mède (Bouches-du-Rhône) en bioraffinerie et a choisi pour cela la technologie Vegan™.

Il s'agit d'une première industrielle pour cette technologie. L'unité sera capable de produire 500 000 t/an de diesel renouvelable. Elle bénéficiera de la flexibilité de la technologie et sera ainsi capable de produire également du biokérosène.

Le projet consiste en la transformation de deux unités d'hydrotraitement de diesel fossile, ce qui représente un investissement global de 200 M€. Le démarrage de l'unité est prévu début 2018.

Total va ainsi disposer d'une unité flexible en charge, capable de produire du gazole renouvelable d'excellente qualité, tout en créant l'opportunité de produire du biokérosène si les conditions de marché le permettent.

Conclusions

Le procédé de transformation de charges renouvelables en bases gazoles et/ou kérosènes par la voie dite HVO présente de nombreux avantages : produits d'excellente qualité (propriétés à froid, stabilité à l'oxydation, indice de cétane pour l'application diesel) quelle que soit la charge de départ, compatibilité avec les infrastructures existantes de raffinage, rendements intéressants, produits directement incorporables aux pools diesel ou kérosène.

Par ailleurs, il faut souligner qu'il s'agit du seul procédé industriel à ce jour capable de produire des carburants de deuxième génération (charges huiles de friture usagées ou graisses animales).

Tableau IV - Comparatif des propriétés carburants entre un gazole conventionnel et les produits obtenus par la filière huile végétale (EMHV – esters méthyliques d'huiles végétales, équivalent à l'acronyme anglais FAME, pour « fatty acid methyl esters » – et hydrotraitement). Caractéristiques comparées : diesel norme EN590, biodiesel ex-EMHV et gazole ex-Vegan™.

Propriétés	Gazole EN590 conventionnel	Biodiesel (EMHV)	Gazole ex-procédé Vegan™ HDT
Teneur en O (% pds)	0	11	0
Teneur en S (ppm pds)	< 10	< 10	< 0,3
Densité	820-845	880-890	765-800
PCI (MJ/kg)	44	38	44
Indice de cétane	> 51	50-65	70-90
Teneur en aromatiques (% pds)	< 11	0	0
TLF (°C)	+ 5 à - 45	- 5 à + 15	+ 5 à - 45

Notes et références

- (1) *Quench* : brusque refroidissement d'un produit pétrolier au cours d'un procédé de raffinage, ayant pour but de contrôler l'exothermicité de la réaction.
- (2) *Indice de cétane* : caractéristique d'un hydrocarbure mesurant son aptitude à l'auto-inflammation.
- [1] Daudin A., Chapus T., New insight into selectivity of deoxygenation reaction over sulfide catalysts for the production of renewable diesel from biomass, *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Petr. Chem.*, **2009**, 54, p. 122.
- [2] Huber G., O'Connor P., Corma A., Processing of biomass in conventional refineries, *Appl. Catal. A*, **2007**, 329, p. 120.
- [3] NIST Database, disponible sur <http://webbook.nist.gov/chemistry>.



Thierry Chapus

est ingénieur de recherches IFPEN, chef de différents projets dans le domaine de la production de gazoles et de kérosènes aux spécifications marché par hydrotraitement de diverses charges fossiles et renouvelables*.

* IFP Energies nouvelles, BP 3, F-69360 Solaize.
Courriel : thierry.chapus@ifpen.fr



LHOIST is a mining company, world leader in calcium carbonates, involved in quasi all industrial markets (Non-Ferrous Mining, Steel, Civil Engineering, Construction, Glass, Environment, Chemistry, Paper, Agriculture...).

LHOIST from its origin (year 1889) has consistently striven and pushed for innovative products and solutions. To ensure such innovation, LHOIST has a global Business Innovation Centre based in Nivelles, Belgium.

The Business Innovation Center of LHOIST located in Nivelles, Belgium, is looking at offering internship opportunities to Chemical Engineering students of all nationalities to join our multicultural teams. English must be fluent; French and German are an asset.

Interested ?

All cvs should be addressed to: marie-france.weichselbaum@lhoist.com

You will find more information on the group on www.lhoist.com



Continuing urban development with sustainable buildings

Valerie Gramond and Marie-Danielle Vazquez-Duchêne

Résumé

Poursuivre le développement urbain avec des bâtiments durables

Nous vivons la plus grande vague de croissance urbaine de l'histoire. Dans les mégapoles, les citoyens passent 90 % de leur temps à l'intérieur des bâtiments. Plus de la moitié de la population mondiale vit maintenant dans les villes, et cette part devrait atteindre plus de 70 % d'ici 2050, comme c'est déjà le cas aujourd'hui en Europe. La densification de la population européenne dans les villes fait face à de sérieux défis. Selon Ralf Spettmann, président de Construction Chemicals, « *BASF maîtrise la capacité de réfléchir en termes de solutions de systèmes intégrés. Il peut donc apporter des contributions précieuses pour permettre à la vie urbaine d'être saine à façon et valorisante pour l'avenir, en Europe et à travers le monde.* » Cet article expose des moyens pour optimiser les petits espaces et les conditions environnementales extrêmes développés par BASF afin de répondre aux défis de la ville par l'utilisation d'un isolant thermique mince intelligente et d'un design pratique. Après sept années de recherche, le chimiste Marc Fricke de BASF et son équipe ont notamment développé un matériau isolant à haute performance, mince et léger, basé sur un aérogel organique qui se compose de 90 % d'air et qui sera bientôt disponible sur le marché.

Mots-clés

Isolation, aérogel, polyuréthane, porosité, centre posdoctoral JONAS, BASF.

Abstract

We are living the largest wave of urban growth in history. In megacities, urban-dwellers spend 90% of their time inside buildings. More than half of the world's population now lives in towns, and it is estimated that by the year 2050 more than 70% of this population will live in urban areas while nowadays is the case for the European population. The densification of the European population in cities is facing serious challenges. According to Ralf Spettmann, President of Construction Chemicals, "*BASF has mastered the ability to think in terms of integrated system solutions. It can therefore make valuable contributions to enable urban life to be shaped in healthy and life-enhancing ways in the future, in Europe and throughout the world.*" This article exhibits ways to optimize small spaces and extreme environmental conditions developed by BASF in order to answer the city challenges by the uses of intelligent thin thermal insulation and smart design. For instance, after seven years of research, BASF chemist Marc Fricke and his team have developed a high-performance insulating material, thin and light, based on an organic aerogel that consists of 90% air which will be soon available in the market.

Keywords

Insulation, aerogel, polyurethane, porosity, postdoc center JONAS, BASF.

BASF strategy for climate change

Through research and innovation, BASF supports his customers in nearly every industry in meeting current and future needs of society. The energetic transition implies a technological break to move on. Chemistry is a central actor of innovations such as new materials for energy efficiency, renewable energies or conversion and storage of energy.

All aspects are relevant to us – we look at the full lifecycle. When calculating the greenhouse gas (GHG) emissions linked to our activities, we consider the entire value chain (figure 1).

Energy Verbund

Historically, BASF is involved in the rationalization of resources especially with the Verbund concept. This system (applied at all major production sites) is a significant component of our energy efficiency concept: waste heat from one plant's production is used as energy in other plants. In this way, we saved around 17.6 million MWh in 2015 which

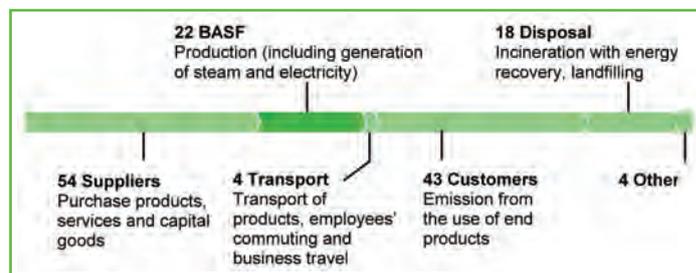


Figure 1 - Greenhouse gas emissions along the BASF value chain in 2015 (in million metric tons of CO₂ equivalents).

correspond to 3.5 million metric tons of prevented carbon emissions.

It therefore offers us a crucial competitive advantage, while also having a positive impact on the environment. With our combined heat and power plants, we can meet 70% of the electricity demand of the BASF Group. We are exploring the use of renewable energies, and these can become a permanent part of our energy mix.

We take a holistic view: reducing emissions along the value chain

How can we reduce GHG emissions in our production and along the entire value chain? To this end, we have especially taken measures to reduce nitrous oxide in our production processes, and have been able to lower these emissions by 95% since 1997.

Cooperation with suppliers and use of intermodal transport is also key to save GHG emissions [1].

All operating divisions are engaged in this approach, including especially procurement, logistics, and production, R&D and Environment Hygiene and Safety. We offer our customers solutions that help reducing GHG emissions and improving energy efficiency.

Our goal is to continually increase the contribution of our current products and technologies for climate protection, as well as new products and solutions. We spend around one third of our annual expenditures for R&D on product and process innovations where the R&D target is related to resource efficiency and climate protection.

Our goals in climate protection

The BASF 2020 climate change goals are to reduce his GHG emissions per metric ton of sales product of 40% (BASF operations excluding oil and gas, baseline 2002). We achieved a reduction of 34.6% in 2015 (figure 2).

Corporate carbon footprint

BASF has been publishing a comprehensive corporate carbon footprint since as early as 2008. This report on all emissions along the value chain shows the volume of emissions prevented through the use of his climate protection products. We plan our climate protection activities along the value chain based on our carbon footprint.

The use of BASF products for climate protection purchased in 2015 is reducing our customers' emissions from 1210 to 680 million metric tons of CO₂, thus preventing 530 million metric tons of CO₂ emissions. Every product makes an individual contribution in the value chain. Assessing the value chains in terms of BASF's economic share of the respective climate protection product leads to the conclusion that on average, 11% of the emissions avoided were directly attributable to BASF's solutions in 2015 (the rest are indirect contributions) [1].

Our solutions: products for climate protection in construction

BASF products are involved in a large number of climate protection technologies. Therewith we enable energy efficiency and climate protection in a variety of sectors: transportation, energy storage and production, and construction such as building insulation materials.

Building and living

In line of our 2020 goals, we develop efficient and environmentally friendly insulation materials.

In our wide range of products, EPS board made of Neopor® is used as energy-efficient facade insulation and our chemistry research enables new products which are increasingly efficient as SLENTITE® which is a new PU aerogel (figure 3).

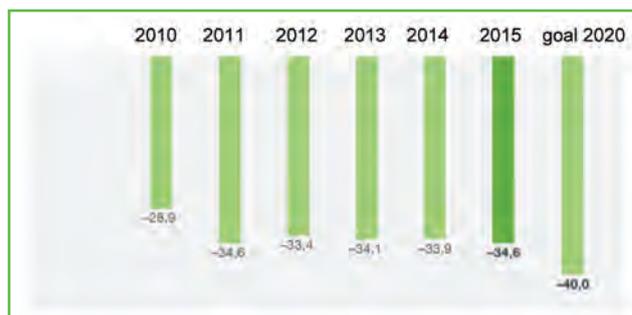


Figure 2 - Reduction of GHG emissions per metric ton of sales product in BASF operations excluding oil and gas (in %), baseline year 2002.



Figure 3 - SLENTITE® balanced on one finger.

Our products are used in several projects and we develop reference buildings to prove that it works. BASF has also developed his own energetic expertise as project owner. The BASF has its own real estate subsidiary that manages a fleet of 8.000 social housing at moderate costs for its workers based at BASF headquarters in Germany. From 2003 to 2006, 46 homes have been renovated to the "zero energy building" standards.

So we have built an integrated expertise in energy efficiency sector which allows us to intervene during the construction phase. And, with a feedback for ten years now, BASF increases the skills of French building professionals into "zero energy building" constructions and participates

in ten projects in different places in France both in new constructions and in renovation buildings [2-4]. The main aim is to create a new buildings generation of collective living which is accessible to everybody associating: good energetic performance, good cost rate/efficiency, and an architecture of quality with the famous architect Nicolas Michelin.

SLENTITE[®] material from BASF R&D

BASF provides a variety of smart products for perfect insulation. For various applications in the house building sector, BASF offers, for example, the time-proven, super-functional all-rounders Styrodur[®] and Neopor[®]. The Elast-ospray[®] system or insulating elements with flexible covering layers of Elastopor[®] and Elastopir[®] are especially suitable for pitched roofs, flat roofs and floor insulation. The excellent mechanical properties of these systems also allow them to be applied in areas with heavy compressive stress such as parking levels, patios or green roofs. BASF sets standards wherever there's a need for durable, economical and at the same time efficient installation for insulation of walls, roofs and floors.

Let's focus on the last innovation which is in the pipe of BASF: SLENTITE[®].

Air provides excellent protection from the cold – which anyone can confirm when putting on his or her down jacket in the first days of winter. The tiny air pockets between the thousands of down fibers help the body to retain its heat. Like a down jacket, it has to be thicker to insulate better. But is it possible for insulation to be made slimmer without compromising on performance?

The innovation history

Just to identify the starting point of the innovation story, Marc Fricke began his work on this new material at the Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS) at Strasbourg University (France), which is now part of the postdoc center JONAS (Joint Research Network on Advanced Materials and Systems) of BASF. This postdoc center incorporates four European partners: the ISIS-Institute, Freiburg University (Germany) and ETH Zurich (Switzerland) as academic partners, and BASF SE as the industrial partner. The close cooperation of three leading European universities with BASF enables all partners jointly to strengthen the research base of futuristic materials and systems and to expand it to the international research network.

"Functional materials with new combinations of properties offer vast innovative potential. To realize that potential, we need both wide-ranging expertise and a creative interdisciplinary network to facilitate the development of inspiration and ideas and joint exploration of new themes. That is precisely what we hope to achieve through close cooperation with these top universities" said Dr. Christian Fischer, now head of Performance Chemicals at BASF [5].

The cooperation will create approximately twenty new postdoc positions at the three universities with five main topics: monomers, polymers and materials, hybrid material systems, nanostructured systems, biobased polymeric materials and bioinspired systems. *"The diversity of the potential material innovations from this cooperation is immense, and the potential applications are equally wide-ranging"* commented Dr. Bernd Bruchmann, BASF Vice-President and

head of the European JONAS center, adding that system solutions in thermal management, lightweight design and sustainable packaging are areas of interest.

Bionics is to be enlisted in the search for interesting materials and systems. *"We take a close look at the strategies Nature has developed to achieve certain effects, try to learn from those examples and put them to work in innovative technologies"*, Bernd Bruchmann said.

Since 2003, BASF has been cooperating closely with the ISIS Institut, which was founded by Nobel laureate Professor Jean-Marie Lehn. The initiative created new opportunities in terms of collaborative research between university and industry.

For example, in 2015, the former postdoctoral candidate Nabarun Roy, now working with BASF Polyurethanes GmbH, has published an article together with Prof. J.-M. Lehn and Dr B. Bruchmann about dynamers (dynamic polymers) and adaptamers (adaptive polymers) for self-healing materials development and health care applications [6].

From the JONAS postdoc center to the R&D BASF, Marc Fricke started investigating highly porous, fine-pored materials over seven years ago. The finished product was a long way off. *"This was when BASF brought postdocs from all over the world together in the JONAS laboratory in Strasbourg. Equipped with all the necessary means, our job was to work on highly complex subjects. It was a question of developing new out-of-the-box chemical strategies or applying familiar strategies to new areas"*, says Marc Fricke explaining the launch of the project culminating in SLENTITE[®], the aerogel-based high-performance insulating material. *"At the beginning, we had no idea which direction we would ultimately take"* he adds.

What was already widely known at the time was that aerogels display extremely low thermal conductivity. What had yet to be developed was a process for bringing this extremely brittle material into a stable form. Aerogels in insulation were not new, but so far they had only been used as powders applied to a carrier material. The idea of Fricke and his team was to develop a pure polyurethane aerogel that can be produced as a sturdy panel, and that has more to offer than just insulation performance. *"That was a pretty tall order"*, Marc Fricke recalls – and it still is, long after its achievement on the laboratory scale.

To understand the challenge facing the team, let's take a brief excursion into the world of chemistry. *"Imagine you're at home in your kitchen and you've made a jelly. The jelly has about the same consistency as our gel at the beginning of the process"*, explains Nicholas Leventis, Professor of Chemistry at the Missouri University of Science and Technology and BASF cooperation partner. *"The task now involves replacing all the liquid in the jelly with air, and without the whole thing collapsing."* This is achieved with a process known as supercritical drying – something that gave Fricke and his colleagues plenty of headaches. *"It's essential that the material doesn't shrink and retains its shape and porosity"* stresses Marc Fricke, the only member of the team to have worked continuously on the project. *"Throughout the process that was just about the biggest obstacle we had to negotiate."* Together with process experts of Hamburg University of Technology, they slowly inched toward the solution. The outcome is a PU panel consisting of an incredible 90% of air. It is trapped in myriad pores in the hundred-nanometer range and is very restricted in its movement – thus making the new aerogel panel one of the best insulating materials of the future.

The panel and its properties

SLENTITE® is therefore a real lightweight – heavier than polystyrene, but lighter than drywall. In addition it is extremely compression-resistant and easy to process: the insulating panels can be sawn, milled, drilled and bonded. Thanks to its open-porous structure, the material is also capable of absorbing and releasing atmospheric moisture – which is essential for a good indoor climate [7]. “Because we can additionally reduce insulation thickness by 25 to 50%, we’re opening up new opportunities particularly in architecture” says Fricke, who is enthusiastic about his material. “We can therefore address such urgent issues as the modernization of old buildings. And elaborate design solutions can be realized more flexibly with slimmer insulation.”

What is a nanostructured material?

The new material SLENTITE® is a polyurethanes that possesses 150 nm large pores, which are formed by a newly developed aerogel production process [7]. The pores trap air molecules and thus reduce the transfer of heat. As the pores are open, the material can take up and release moisture. This produces a pleasant room climate.

Knudsen effect inside aerogel (figure 4)

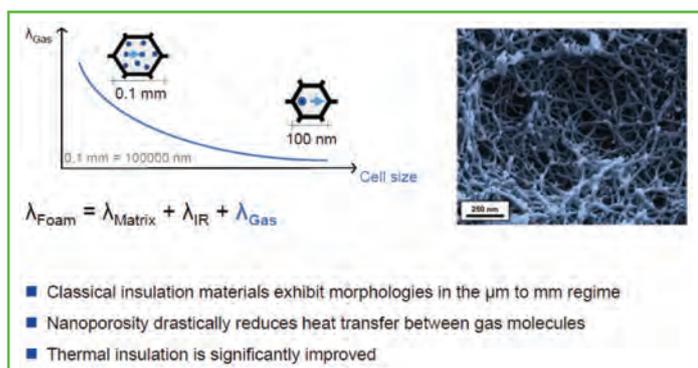


Figure 4 - The Knudsen effect.

BASF has started production of sample quantities in its pilot plant in Lemförde close to Osnabrück, Germany [8]. Potential applications will be in the construction and refrigeration sectors.

Open innovation

During the 150th anniversary of BASF, we have made efforts to communicate around a virtual platform Creator Space online with three challenges: food, smart energies and urban living. This platform is open to everyone who chooses to subscribe freely and share some commentaries on a specific topic or question.

In the same time of the BASF anniversary, three scientific symposia on food, smart energies and urban living took place respectively in Chicago, Ludwigshafen and Shanghai [9] (figure 5).

We would like to continue by finding a positive room to the open innovation. This could be with chosen temporary jamming session or specific open workshop with various

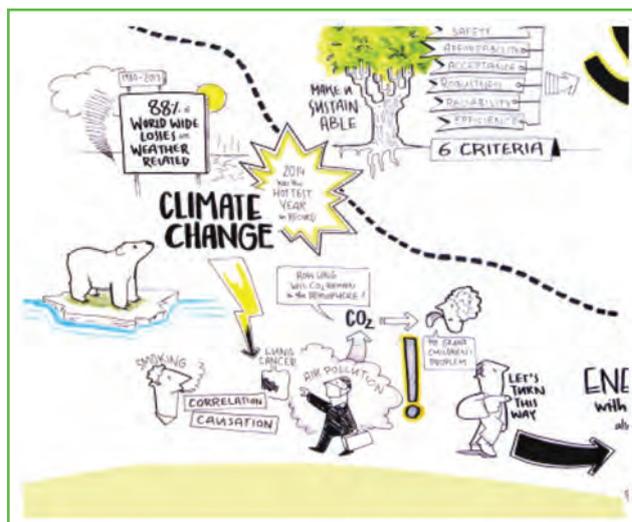


Figure 5 - From BASF Science Symposium, 2015.

skills as business manager, scientific expert and humanist or essayist...

Conclusion

Our strategy and these examples illustrate our responsible approach to energy and climate with respect to our suppliers, transportation, production and our customers. We have high standards and demand the same of our suppliers. That's why we combine economic success with environmental protection and social responsibility.

References

- [1] BASF Corporate, Annual report, 2015.
- [2] L'invention d'un habitat à haute performance énergétique, Press release, June 2015, https://www.basf.com/documents/fr/Fran%C3%A7ais/47-BASF_DPPhabitat_BD-05.06.2015.pdf
- [3] La croissance autrement, de nouvelles offres, *Environnement Magazine*, Oct. 2015, p. 54.
- [4] Tophoven J., Une approche PassivHaus que ça, *Bâti & Isolation*, Aug.-Sept. 2015, p. 26.
- [5] <https://www.basf.com/en/company/research/collaborations/academia/JONAS.html>
- [6] Roy N., Bruchmann B., Lehn J.-M., Dynamers: dynamic polymers as self-healing materials, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, p. 3786.
- [7] Koester V., Insulation through an organic polyurethane-based aerogel, *ChemViews Mag.*, 2014, DOI: 10.1002/chemv.201400093.
- [8] SLENTITE®: successful piloting of new high-performance insulation material for customized climate management, Press release, July 2016, www.basf.com/en/company/news-and-media/news-releases/2016/07/p-16-248.html
- [9] <https://creator-space.basf.com/content/basf/creatorspace/en.html>



V. Gramond

Valerie Gramond

is Governmental Affairs Manager - Urban Sustainability, BASF France*.
Marie-Danielle Vazquez-Duchêne
 (corresponding author)
 is Project Manager in Innovation and Sciences Relations-France*.



M.-D. Vazquez-Duchêne

* BASF France SAS, 49 avenue Georges Pompidou, F-92593 Levallois-Perret (France).
 Email: marie-danielle.vazquez-duchene@basf.com

Meusnier de La Place (1754-1793), officier du Génie, partenaire de Lavoisier

Josette Fournier

Résumé Bien que de nombreux articles de journaux et revues lui aient été consacrés, Meusnier de La Place, officier du Génie, est mal connu. Sans doute parce que son nom, associé à ceux de Gaspard Monge et de Lavoisier, a été occulté par ces prestigieux savants. Il fut pourtant bien plus qu'un collaborateur pour Lavoisier dans la conception de la grande expérience de décomposition et synthèse de l'eau ainsi que dans son exploitation et sa diffusion.

Mots-clés **Aérostat, charlière, gazomètre, analyse et synthèse de l'eau.**

Abstract **Meusnier de Laplace (1754-1793), officer of the Engineer Corps, Lavoisier's partner** Although many articles have been published about Meusnier de La Place, officer of the engineer Corps, he remains widely unknown. As he was associated with Gaspard Monge and Lavoisier, probably his name was cut off by the high reputation of these scientists. He was however more than an inventive and convincing partner of Lavoisier to conceive and operate their famous experiment of analysis and synthesis of water.

Keywords **Aerostat, Charles's balloon, gasometer, analysis and synthesis of water.**



Portrait présumé du Général Meusnier de La Place, bibliothèque municipale de Tours.

Le dossier de Jean-Baptiste Meusnier de La Place aux archives de l'Académie des sciences (qui contient les copies des archives du musée de l'air) est étiqueté « chimiste physicien, mathématicien, Général de division », dans cet

ordre (figure 1). Sa contribution aux sciences chimiques est en effet grande et multiple. Meusnier, né à Tours le 19 juin 1754 [1], était contemporain de Lavoisier (1743-1794), son aîné de onze ans ; il vit donc à l'époque de la révolution chimique, quand on identifie plusieurs sortes de gaz, quand Lavoisier renverse la théorie de Stahl – selon laquelle les métaux sont constitués d'une terre unie au principe du feu appelé phlogistique et libèreraient par calcination ce phlogistique en laissant une chaux (nos oxydes) – et la doctrine des quatre éléments indécomposables – l'air, l'eau, le feu et la terre. C'est aussi l'époque où Lavoisier, avec ses amis Guyton de Morveau, Fourcroy et Berthollet, élabore une langue de la chimie. Comme ingénieur (1775) du corps royal du Génie de Mézières [2], Meusnier avait une formation en mathématique et en mécanique, mais aussi en chimie (art des mines).

L'aventure des soudières nantaises

La chimie est science, industrie, technique, langage et philosophie de la matière ; Meusnier s'est donc intéressé aussi à l'industrie chimique.

En 1779, il était affecté aux grands travaux de la rade de Cherbourg. Parrainé par Monge (1746-1818) et déjà connu par un important mémoire mathématique à l'Académie sur la courbure des sections obliques (14 et 21 février 1776) qui lui avait valu d'être nommé correspondant de Vandermonde (12 juin 1776) à l'Académie des sciences, il obtenait dès 1777 un congé annuel de six mois pour lui permettre de poursuivre des travaux pour l'Académie.

Meusnier avait fait à Cherbourg la connaissance d'un Alsacien, François Joseph Antoine Hollenweger. Celui-ci avait acquis une expérience en chimie à la manufacture de Saint-Gobain, sans doute à la Glacerie de Tourlaville près de

MEUSNIER DE LA PLACE (Jean-Baptiste-Marie-Charles), né à Tours, le 19 juin 1754; — nommé correspondant de Vandermonde, le 12 juin 1776; — adjoint géomètre, le 31 janvier 1784, en remplacement de Cousin, promu associé; — associé de la classe de géométrie, lors de la réorganisation du 23 avril 1785; — mort à Mayence, le 13 juin 1793. — *Chimiste physicien, mathématicien. Général de division.* — Notice par Gaston Darboux, lue le 20 décembre 1909.
AP

Figure 1 - Étiquette du dossier de Meusnier de La Place aux archives de l'Académie des sciences.

Cherbourg [3], et cherchait des collaborations scientifiques et financières pour fonder une fabrique de soude « factice ». Longtemps confondus, les carbonates de potassium et de sodium, dénommés potasse ou alkali végétal (présent dans les cendres de végétaux) et soude ou alkali minéral (cendres de plantes marines, efflorescences de murs calcaires), distingués par la couleur de flamme (jaune ou rouge), la solubilité et le système cristallographique de leurs sels (Margraff), ont des applications distinctes : la saponification par la soude conduit à des savons durs, la potasse donne des savons mous.

En 1783, Meusnier sortait d'expériences à ses frais et essais de distillation de l'eau de mer dans le vide destinés à alimenter en eau douce les habitants de l'île Pelée, qui défend une passe de la rade de Cherbourg. Monge nous dit : « Ces travaux l'avaient constitué en frais, qui l'avaient forcé de contracter une dette d'environ 15 000 francs, et je sais que cette dette l'a gêné pendant une grande partie de sa vie » [4]. La perspective de gagner quelque argent dans une manufacture venait à point.

La soude est nécessaire au blanchissage textile, aux verreries, faïenceries et savonneries. On connaît des soudes « naturelles », natron et trona d'Égypte et d'Arabie, barille ou cendres de plantes marines. La soude « naturelle » utilisée en France venait d'Espagne, ce qui affectait le budget des importations françaises. Les besoins provoqués par la guerre d'indépendance américaine et l'incitation des physiocrates qui cherchaient à promouvoir l'innovation technique incitèrent l'Académie royale des sciences en 1775 à ouvrir un concours doté d'un prix de 2 400 francs pour trouver un nouveau procédé propre à extraire l'alkali minéral du sel commun.

En 1736, Duhamel (1700-1782) avait confirmé une découverte de Joachim Becher (1635-1682) : on obtenait du sel de Glauber (sulfate de sodium) par réaction de l'acide sulfurique (vitriol) sur le sel marin (chlorure de sodium), puis on réduisait le sulfate par calcination avec du charbon en sulfure et carbonate ; le vinaigre précipitait de ce mélange le carbonate recherché. En 1777, Malherbe, moine bénédictin de l'abbaye de Saint-Germain des Près, mit au point en laboratoire un procédé pour transformer le sulfate en carbonate fondé sur l'affinité du fer pour le soufre. Il confia à un élève apothicaire, Athénas, le soin de confirmer ses résultats par des essais en grand au Croisic [5]. Athénas substitua à l'acide sulfurique, produit cher, le sulfate de fer(II), et s'emploie à obtenir un privilège royal qui protégera sa manufacture de la concurrence sur un rayon de quinze lieues. Il y parvient en 1782 et installe sa soude à Bouguenais, près du port de Nantes.

L'Académie des sciences retient deux propositions, assorties d'une demande de privilège, sur trois réponses à son concours : l'une de Guyton de Morveau, avocat de Dijon, qui s'installe au Croisic en septembre 1783, l'autre de Hollenweger, venant de Normandie, qui obtient un privilège exclusif pour la fabrication d'acide sulfurique, de chlorure d'hydrogène et de carbonate de sodium le 23 septembre

1783 dans un établissement situé sur les côtes de Bretagne. Il s'installe au Pouliguen en janvier 1784. Leurs procédés sont différents [6] : Guyton arrose d'eau salée la chaux étendue en couches au contact de l'air, Hollenweger veut mettre en œuvre le procédé de Malherbe qu'il a perfectionné pour Saint-Gobain sans avoir obtenu à l'époque l'accord de cette entreprise pour un développement à grande échelle. Le prix n'est pas décerné et l'Académie laisse les deux concurrents régler leur divergence sur le terrain. La région du Croisic offre plusieurs avantages : la proximité d'un port, l'abondance du sel, et surtout l'exemption de gabelle négociée lors du rattachement de la Bretagne au Royaume de France en 1532.

Les deux inventeurs, Meusnier et Hollenweger, optent pour « la fabrication (économique) de l'acide sulfurique sans employer le nitre » avec la construction coûteuse de fours à plomb. Le 25 décembre 1783, une société est constituée avec deux financiers en vue d'édifier une « *Manufacture royale d'acides et d'alcalis minéraux factices* » [7].

Meusnier intervient comme consultant expert scientifique, comme gestionnaire et comme chargé des relations publiques. Le 31 janvier 1784, il est élu adjoint-géomètre à l'Académie des sciences, ce qui accroît ses charges. Il est en outre membre de la commission des aérostats depuis le 27 décembre 1783 et seconde Lavoisier pour le perfectionnement d'un gazomètre.

Le 16 mars 1784, la société achète « un hectare cinquantaine ares de terre vaine et sous sable dans la falaise sise au sud-ouest du Pouliguen, près le port [...] et autres parts terres vaines et vagues de la falaise [...] » en l'étude de Me Bongrain, notaire au Pouliguen (soit 1,5 ha de dunes), pour y construire une fabrique de produits chimiques. Bientôt les intérêts des associés divergent : Meusnier s'emploie à perfectionner le dessin des appareils, Hollenweger se livre à des essais de déflagration du soufre, tandis que les bailleurs se préoccupent de la rentabilité de l'entreprise. En décembre 1784, Hollenweger forme une autre société avec le sieur Athénas de Bouguenais pour l'installation d'une briquerie dans l'ancienne soude à Athénas au Croisic. La première société est dissoute en 1786 et remplacée par une autre incluant la briquerie. Les briques étant nécessaires à la construction des fours du Pouliguen, les fabriquer soi-même dispense Hollenweger de devoir en acheter et leur vente procure un rapport utile. La briquerie donne ainsi un avantage à Hollenweger sur son concurrent Guyton de Morveau.

Mais en 1788, ces entreprises sont abandonnées et, en 1789, les associés vendent deux tiers du terrain de la manufacture à l'État ou à des particuliers [8] (figure 2). Athénas se disperse entre la briquerie, une fabrique d'acide sulfurique et même une distillerie d'eau-de-vie, accusé d'utiliser son privilège pour tout autre chose que sa soude.

En 1791, Nicolas Leblanc prend un brevet pour un nouveau procédé qui devient pour un siècle l'unique moyen d'obtenir le carbonate de sodium. Dans le procédé Leblanc, le sulfate de sodium est réduit par le charbon en sulfure. Le sulfure est soumis à une double décomposition avec de la craie (carbonate de calcium) pour livrer du sulfure de calcium inutilisé et le carbonate recherché. La Convention lève le secret sur les brevets et l'abolition des privilèges rend le sel ni plus ni moins cher en Bretagne qu'ailleurs. C'est la fin des soudeuses nantaises.

La rencontre de Lavoisier

La plupart des auteurs situent la rencontre de Lavoisier avec Meusnier en 1783 ; ce n'est pas l'avis de Pierre Belin qui

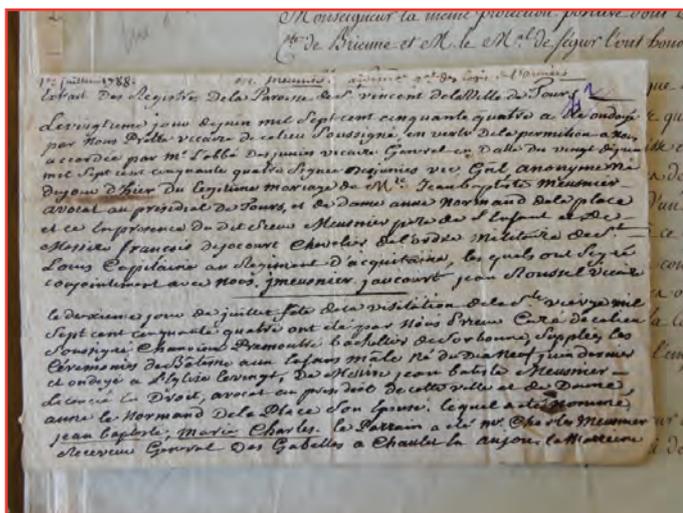


Figure 2 - Extrait des registres de la paroisse de Saint-Vincent de la ville de Tours, 1^{er} juillet 1788.

début de leur collaboration scientifique vers la fin de l'année 1778 ou le début de l'année 1779 [9]. En 1775, la Régie royale des poudres et salpêtres remplace l'ancienne Ferme des poudres [10]. Le 30 mars 1775, quatre régisseurs sont nommés à sa tête par Turgot, Lavoisier est l'un d'eux [11]. En 1776, ils font construire l'Hôtel des poudres et salpêtres sur un terrain de l'Arsenal de Paris. Lavoisier y élit domicile au petit Arsenal en avril 1776 [12] et installe dans les combles un vaste laboratoire qu'il va équiper somptueusement. Le 12 août 1778, l'Académie désigne des commissaires chargés de contrôler les travaux de reconstitution d'un magasin de poudres de l'Arsenal ; Lavoisier est le membre prépondérant de cette commission, laquelle fait appel à Meusnier, officier du Génie, pour établir son rapport. Meusnier s'est donc rendu à l'Arsenal dans l'hiver 1778-1779. Bien que sa signature ne figure pas sur le rapport présenté à l'Académie le 24 mars 1779, il est considéré comme son auteur.

L'analyse de l'air suivie d'expérimentations avec l'air déphlogistiqué (dioxygène) avait permis à Lavoisier d'interpréter les phénomènes de la combustion ainsi que la formation des oxydes et des acides et la respiration. Néanmoins, elle n'avait pas emporté la conviction de ses contemporains sur la non-existence du phlogistique. La découverte de l'hydrogène par Cavendish comme produit de la réaction de l'acide sulfurique sur le fer ou le zinc semblait même conforter la théorie de Stahl. En effet, ce gaz était aussi identifié dans l'action de la vapeur d'eau sur le fer : puisque l'eau était un élément indécomposable, l'hydrogène ne pouvait provenir dans les deux cas que du métal, il serait donc une forme du phlogistique émis par le métal lorsque celui-ci se transforme en oxyde libre comme dans l'action de l'eau, ou en sel par la réaction de cet oxyde avec l'acide. C'était le raisonnement de Cavendish et celui encore soutenu par de La Métherie en juin 1784 [13]. Seule la preuve que l'hydrogène est un constituant de l'eau pouvait renverser cette interprétation. L'analyse de l'eau est donc l'expérience fondamentale de la chimie dont nous allons parler. Elle a été réalisée conjointement par Lavoisier et par Meusnier, souvent oublié [14].

La production d'hydrogène en grand pour les charlières

Après l'ascension d'un ballon gonflé à l'air chaud des frères Montgolfier à Annonay le 5 juin 1783, le physicien

Charles (1746-1823) fit réaliser par les frères Robert un ballon de soie enduite d'un vernis caoutchouté, gonflé à l'hydrogène [15]. Il s'éleva du Champ-de-Mars le 27 août 1783. L'Académie avait chargé une commission de faire des recherches sur la construction des aérostats : imperméabilisation des enveloppes et surtout préparation de l'hydrogène en grand. Ici notre histoire rencontre Joseph Louis Proust (1754-1826) [16]. Il avait suivi les cours publics de physique expérimentale de Charles et fut employé par lui à la préparation du ballon. Il fut ensuite le partenaire retenu par Pilâtre des Roziers pour effectuer avec la montgolfière *La Marie-Antoinette* partie de Versailles le 23 juin 1784 (figure 3), la course la plus longue (52 km), la plus haute (plus de 3 000 m) et la plus rapide (60 km/h) encore jamais réalisée et demeurée longtemps inégalée. Dès le 5 décembre 1783, après le voyage aérien de Charles et de l'un des frères Robert (1^{er} décembre), dans un prospectus inséré dans les *Affiches d'Angers*, Proust proposait une souscription pour réaliser semblable exploit dans sa ville natale.

Les expériences de Lavoisier et de Meusnier sur la décomposition de l'eau par le fer incandescent répondaient à l'objectif de produire l'hydrogène. L'attention des milieux scientifiques fut retenue sur ces questions en raison des travaux de caractère pratique demandés par l'Académie. Les premières expériences sur l'eau de Lavoisier remontaient, elles, à 1766.

Maurice Daumas [17], après Marcellin Berthelot [18], a extrait des registres numérotés de Lavoisier, des six tomes de ses œuvres imprimés édités par J.-B. Dumas



Figure 3 - Ascension de la montgolfière « Marie-Antoinette » le 23 juin 1784 à Versailles, Gustave Alaux (1887-1965), expérience faite à Versailles dans la cour des Ministres par Pilâtre des Rosiers et Proust.

et E. Grimaux, de sa correspondance conservée à la bibliothèque de Perpignan et des procès-verbaux de séances et mémoires de l'Académie (PV), une chronologie des expérimentations. Le 24 juin 1783, le registre VIII, p. 63 porte sous un titre ajouté postérieurement (« Eau, sa formation ») le récit suivant : « On a combiné dans une cloche en présence de M. Blacden [sic, pour Blagden], du Séjour, de Laplace, Vandermonde, de Fourcroy, Meusnier, Le Gendre, de l'air déphlogistiqué [oxygène] et de l'air inflammable [hydrogène] tiré du fer par l'acide vitriolique [acide sulfurique]. Les deux airs arrivaient chacun par un tuyau et, au moment de leur réunion à l'orifice du tuyau, ils brûlaient dans la cloche même. On a brûlé ainsi par évaluation 50 ou 60 pintes d'air inflammable et par conséquent au moins 20 pintes d'air déphlogistiqué. L'expérience n'a pas parfaitement réussi parce qu'on a été obligé de rallumer à plusieurs fois. On a eu pour tout résultat dans la cloche 2 gros 33 grains d'eau pure qui ne rougissait pas la teinture de tournesol. Il est resté de l'eau aux parois des vaisseaux [récipients] ; il y en a eu un de perdu. Aussi on peut évaluer à 3 gros la quantité d'eau [11,4 g] [...] On aurait dû retirer 1 once 1 gros 12 grains d'eau [35 g]. Ainsi il faut supposer ou perte des deux tiers de l'air ou qu'il y a perte de poids. » Un grain valait 5,33 cg, une once 30,6 g, un pouce cubique 19,8 cm³, un gros 3,816 g ou 72 grains et une once 8 gros.

C'est au cours de cette expérience que Blagden annonça que Cavendish avait obtenu de l'eau en brûlant de l'air inflammable dans des vaisseaux fermés. Daumas fait remarquer l'incertitude que laissent apparaître les calculs et la réflexion contenue dans les dernières lignes du registre, à rapprocher de l'affirmation énoncée le lendemain devant l'Académie.

En effet, le 25 juin 1783, à l'Académie, « MM. Lavoisier et Laplace ont annoncé qu'ils avaient dernièrement répété, en présence de plusieurs membres de l'Académie, la combustion de l'air combustible avec l'air déphlogistiqué, ils ont opéré sur 60 pintes environ de ces airs et la combustion a été faite dans un vaisseau fermé. Le résultat a été de l'eau très pure » [PV, 1783, 138]. Les deux savants disent : « L'eau n'est pas une substance simple, elle est composée poids pour poids d'air inflammable et d'air vital. »

Le 2 juillet, l'Académie nomme Lavoisier, Desmaret, l'abbé Bossut, Leroy et Monge, commissaires pour l'examen d'une machine aérostatique inventée par Montgolfier [19]. C'est la présentation et l'examen de l'aérostas de Montgolfier qui susciteront les recherches sur la préparation en grand de l'hydrogène.

Décomposition et synthèse de l'eau

Lors de la rentrée publique de la Saint-Martin, le 12 novembre 1783, Lavoisier lit un Mémoire [20] « dans lequel on a pour objet de prouver que l'Eau n'est point une substance simple, un élément proprement dit, mais qu'elle est susceptible de décomposition & de recomposition. » Un extrait paraît dans les *Observations sur la physique* de l'abbé Rozier [21]. Ses conclusions sont aussitôt vivement contestées par de La Métherie [22].

Le 20 décembre, après que les commissaires pour l'appareil aérostatique de Montgolfier aient lu leur rapport, l'Académie désigne une commission [23], dans laquelle figurent Lavoisier et Berthollet, pour étudier le perfectionnement des machines aérostatiques. Cette commission se réunit pour la première fois le 27 décembre 1783 et décide de s'adjoindre Meusnier.

Le 24 janvier 1784, à l'Académie : « M. Lavoisier a fait voir une machine destinée à employer l'air déphlogistiqué dans

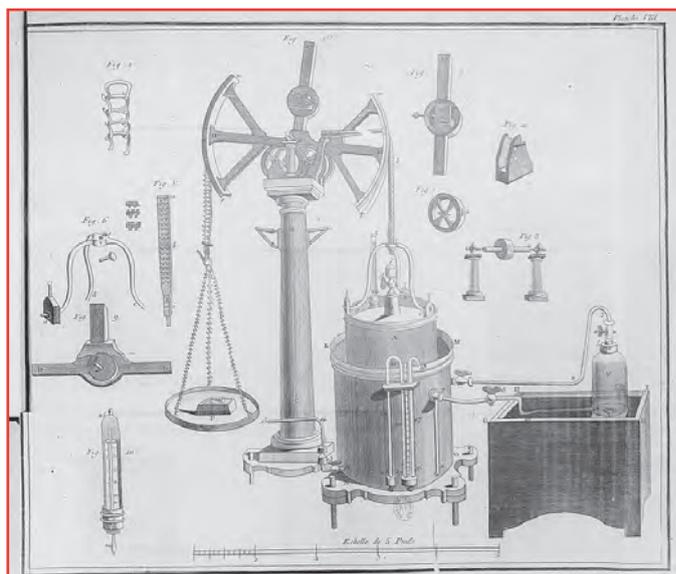


Figure 4 - Gazomètre, *Traité élémentaire de chimie*, pl. dépl. VIII à la fin du volume II : matériel de chimie [34]. Source Gallica.bnf.fr.

les expériences de chimie et à mesurer la quantité d'air qu'elle dépense et à la graduer à volonté » [PV, 1784, 17]. C'est l'un des premiers gazomètres construits par Pierre-Bernard Mégnié [24] et qui serviront à l'expérience sur la décomposition et la recomposition de l'eau. C'est Meusnier qui eut l'idée des agencements qui permettraient de mesurer avec précision des volumes de gaz : « J'ai communiqué, dit-il, mes idées à M. Lavoisier, qui en a senti toute l'utilité, et j'ai fait construire en conséquence pour son laboratoire, deux appareils de ce genre. » Lavoisier, qui en a eu la première idée, reconnaît la contribution de Meusnier au perfectionnement du gazomètre, dans le *Traité de chimie* par exemple (tome II, p. 347) : « Depuis, nous avons fait, M. Meusnier et moi, des corrections & des additions considérables à ce premier essai, & nous l'avons transformé en un instrument pour ainsi dire universel, dont il sera difficile de se passer toutes les fois qu'on voudra faire des expériences exactes. » Ces appareils n'ont pas été conservés ; il nous reste la description de Lavoisier dans le *Traité de chimie* (tome II, p. 346-386) (figure 4), ainsi que celle de Meusnier et ses planches.

En mars 1784, l'eau est portée à l'ébullition dans un ballon et la vapeur dirigée dans un canon de fusil chauffé. Lavoisier note : « Il s'est produit une quantité d'air inflammable considérable. »

Le 22 mars, Meusnier et lui procèdent à une seconde expérience : « On a monté l'appareil propre à faire passer l'eau goutte à goutte dans un canon de fusil incandescent [...] » Ils préparent 82 pintes de gaz inflammable.

Le 29 mars, ils recommencent devant la commission des aérostats. Le 10 avril, ils décomposent l'eau dans le canon de fusil par du charbon incandescent. Le 14 avril, ils opèrent par du fer dans un canon doublé de cuivre et renfermant une spirale de fer.

Le 21 avril 1784, à la séance publique de Pâques, Meusnier lit à l'Académie un mémoire capital fait avec Lavoisier [25] « où l'on prouve par la décomposition de l'eau que ce fluide n'est point une substance simple, et qu'il y a plusieurs moyens d'obtenir en grand l'air inflammable qui y entre comme principe constituant » (figure 5).

Son titre montre qu'ils ont à présent l'objectif pratique de produire de l'hydrogène en quantité pour gonfler les aérostats. Ce mémoire paraît la même année et avant celui lu par

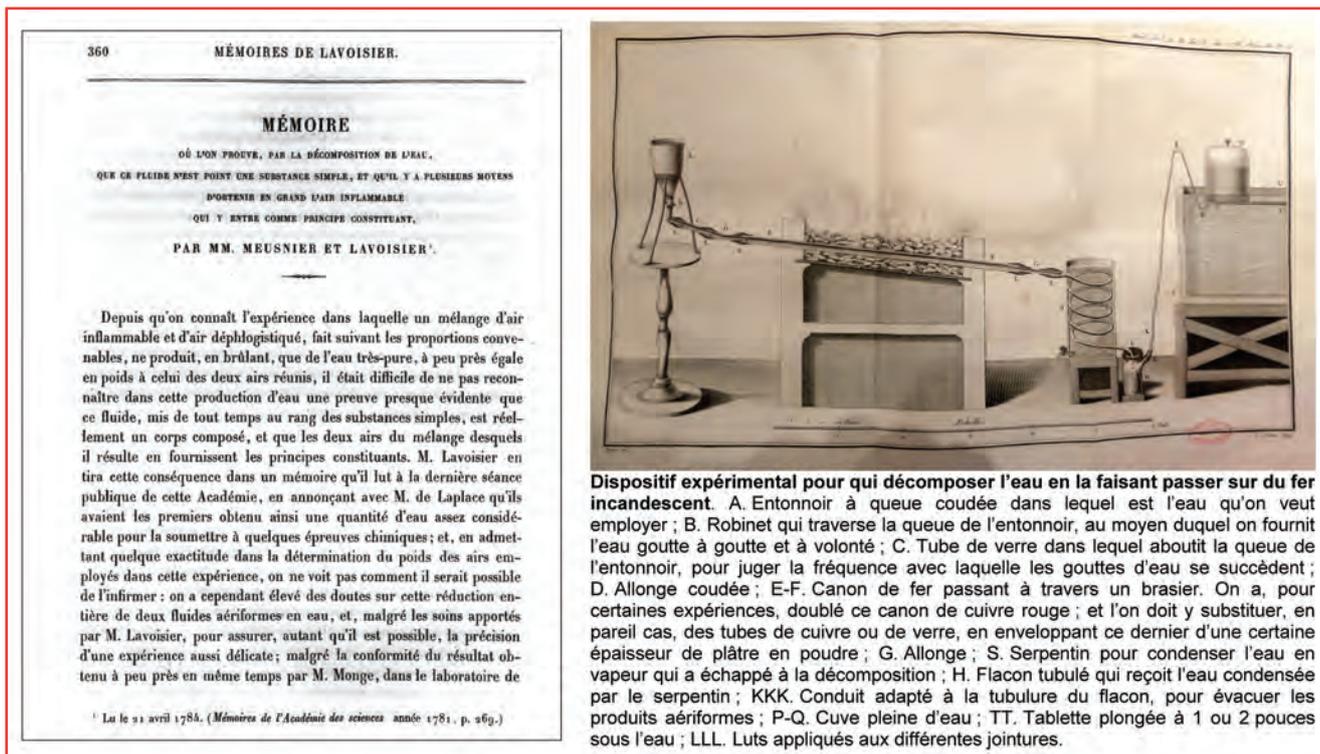


Figure 5 - Mémoire sur la décomposition de l'eau de Meusnier et Lavoisier [25].

Lavoisier à la Saint-Martin 1783, dans le volume imprimé en retard qui porte la date de l'année 1781. Meusnier expose avec autorité et une extrême clarté les objectifs et les perfectionnements et contre-preuves apportés à leurs expériences précédentes. Un extrait est aussi publié dans les *Observations sur la physique* de l'abbé Rozier [26] : « Depuis qu'on connaît l'expérience dans laquelle un mélange d'air inflammable & d'air déphlogistiqué, fait suivant les proportions convenables, ne produit en brûlant que de l'eau très-pure, à peu près égale en poids à celui des deux airs réunis ; il étoit difficile de ne pas reconnoître dans cette production d'eau une preuve presque évidente que ce fluide, mis de tout temps au rang des substances simples, est réellement un corps composé, & que les deux airs, du mélange desquels il résulte, en fournissent les principes constituans. [...] on a cependant élevé des doutes [...] »

Déjà Monge (1746-1818), à Mézières [27], et Cavendish (1731-1810), à Londres, avaient obtenu de l'eau par la combustion d'hydrogène dans l'oxygène. Le premier avait six onces d'eau produites par « les explosions successives d'un mélange de gaz hydrogène et de gaz oxygène. » Henry Cavendish disposait comme Lavoisier d'importantes ressources financières qui lui permettaient d'entretenir un laboratoire pour s'adonner à de coûteuses expériences de chimie. Dans un rapport à l'Académie de 1789, Lavoisier écrit : « M. Cavendish paraît avoir remarqué le premier que l'eau produite dans cette combustion est le résultat de la combinaison des deux gaz et qu'elle est d'un poids égal aux leurs. Plusieurs expériences faites en grand, d'une manière précise par MM. Lavoisier, Meusnier, Monge et par M. Lefèvre-Gineau ont confirmé cette découverte importante [...] » Ces déclarations n'ont pas suffi à désamorcer les réclamations de priorité qui se sont développées à la fin du XIX^e siècle et que nous n'allons pas examiner.

D'après Monge, publié par Gelly [28], c'est Meusnier, alors simple associé de l'Académie, qui engagea Lavoisier,

Dispositif expérimental pour qui décomposer l'eau en la faisant passer sur du fer incandescent. A. Entonnoir à queue coudée dans lequel est l'eau qu'on veut employer ; B. Robinet qui traverse la queue de l'entonnoir, au moyen duquel on fournit l'eau goutte à goutte et à volonté ; C. Tube de verre dans lequel aboutit la queue de l'entonnoir, pour juger la fréquence avec laquelle les gouttes d'eau se succèdent ; D. Allonge coudée ; E-F. Canon de fer passant à travers un brasier. On a, pour certaines expériences, doublé ce canon de cuivre rouge ; et l'on doit y substituer, en pareil cas, des tubes de cuivre ou de verre, en enveloppant ce dernier d'une certaine épaisseur de plâtre en poudre ; G. Allonge ; S. Serpentin pour condenser l'eau en vapeur qui a échappé à la décomposition ; H. Flacon tubulé qui reçoit l'eau condensée par le serpentin ; KKK. Conduit adapté à la tubulure du flacon, pour évacuer les produits aériformes ; P-Q. Cuve pleine d'eau ; TT. Tablette plongée à 1 ou 2 pouces sous l'eau ; LLL. Luts appliqués aux différentes jointures.

l'un des directeurs de cette institution, à entreprendre des expériences pour confirmer que l'eau n'était pas un élément simple. C'est témoigner de la connivence qui existait entre eux, effaçant les différences de position. Meusnier n'a pas été un simple collaborateur technique de Lavoisier pour la conception des appareils et du dispositif, mais un réel partenaire. Selon Daumas et Duveen [14], c'est dans le traitement mathématique rigoureux des conditions et données de l'expérience que sa contribution a été essentielle, un traitement unique dans les recherches de Lavoisier qu'il n'aurait pas su conduire seul sans l'assistance de Meusnier.

Lavoisier et Meusnier voulaient prouver, en décomposant et en recomposant de l'eau, qu'elle n'était constituée que d'hydrogène et d'oxygène. Ils se proposaient d'achever le cycle de la démonstration par une expérience magistrale au cours de laquelle ils recombinaient les deux gaz recueillis de la décomposition pour reformer sous les yeux de leurs confrères l'eau initiale. L'expérience demanda de longs préparatifs. Lavoisier et Meusnier la voulaient quantitative. Commencé dès septembre 1784, le dispositif ne fut achevé qu'en février 1785. Le montant des factures de Mégnié, de décembre 1783 à septembre 1785, presque toutes relatives aux expériences sur l'eau, s'élèvent à 1 814 livres. Les gazomètres perfectionnés sur les indications de Meusnier furent achevés le 31 décembre 1784 ; ils ont coûté 636 livres. Mégnié dit y avoir personnellement consacré 92 jours de travail, sans compter le temps de ses ouvriers [29]. Les gazomètres furent démontés, complétés, réinstallés et soigneusement étalonnés ; la meilleure disposition fut cherchée pour l'appareil de décomposition ; des ballons furent fabriqués pour la recombinaison de l'eau. L'expérience eut lieu le 28 février 1785 et les jours suivants en présence des commissaires de l'Académie et d'un grand nombre de personnes conviées par lettre d'invitation par Lavoisier. Notons la température de « l'appartement » ce jour-là : à 5 h du soir, il ne fait que 7,8 degrés Réaumur, soit un peu moins de 10 °C. Plus

de trente savants français et étrangers y assistaient et huit commissaires de l'Académie apposèrent leurs signatures à chaque opération sur le registre de Lavoisier. Arthur Young, voyageur anglais, invité par Lavoisier à visiter son laboratoire de l'Arsenal le 16 octobre 1787, nous a laissé un aperçu de l'installation : « C'est une machine admirable. Trois réservoirs sont tenus en suspension par des index qui accusent immédiatement leurs variations de poids. Deux d'entre eux, aussi grands que des demi-barils, contiennent l'hydrogène, le troisième de l'oxygène [...] La perte de poids des deux airs, indiquée par leurs balances respectives, est égale à chaque moment au gain du troisième vaisseau dans lequel l'eau se forme ou se condense [...] C'est une magnifique invention [...] » [30]. Lavoisier décrit le dispositif dans le *Traité de chimie* (tome II, p. 465-468). Le sujet méritait pareil déploiement. Les certitudes obtenues permirent à Lavoisier de compléter ses vues sur les réactions des acides sur les métaux. Le métal, pensait-il, déplace l'hydrogène de l'eau et s'unit à l'oxygène, puis l'oxyde se combine avec l'acide en solution pour former un sel [31]. C'est l'origine de la théorie dualistique explicative développée plus tard par Berzelius qui fut en vigueur jusqu'à la découverte des ions. Le mémoire qui devait suivre et être rédigé par Meusnier n'a jamais été publié. Deux ans plus tard, le 4 mars 1787, Lavoisier le réclamait [32] : « On me demande toujours quand sera fait le rapport de la fameuse expérience de la décomposition et de la recomposition de l'eau. Vous en avez toutes les pièces en main et il seroit bien à souhaiter que vous voulussiez bien les mettre en règle et en tirer un résultat. C'est une expérience chère dont il faut faire en sorte que le fruit ne soit pas perdu. » Dans le *Traité de chimie* [33], Lavoisier dit encore : « C'est par une expérience de ce genre que nous avons reconnu, M. Meusnier & moi, qu'il falloit 85 parties en poids d'oxygène, & 15 parties également en poids d'hydrogène, pour composer 100 parties d'eau. Cette expérience qui n'a point encore été publiée, a été faite en présence d'une Commission nombreuse de l'Académie ; nous y avons apporté les attentions les plus scrupuleuses, & nous avons lieu de la croire exacte à un deux-centième près tout au plus. » Et encore [34] : « Dans l'expérience que nous avons faite, M. Meusnier et moi [...] nous n'avons rien négligé pour obtenir la plus grande précision possible dans les résultats [...]. Nous rendrons compte à l'Académie, dans un très-grand détail, des résultats que nous avons obtenus. » Le seul rapport avec dessins des appareils et des dispositifs a paru le 21 février 1786 dans le *Journal Polytype des Sciences et des Arts* [35] (vol. I, Paris). Certes, Meusnier était convaincu du bien-fondé des conclusions de Lavoisier sur la nature de l'eau, mais ce n'est que le 6 avril 1785 que Berthollet, l'un des commissaires délégués par l'Académie pour assister à l'expérience, est le premier chimiste à se rallier à la théorie antiphlogistique de Lavoisier [36].

Lavoisier dans l'histoire de la matière

La plupart des chimistes font commencer à Lavoisier l'histoire de leur science. Or Lavoisier et Meusnier ne distinguaient pas le *mélange* du corps pur composé ou *combinaison* chimique, confondus dans le concept de mixte [37]. C'est pourquoi, avec l'historienne Hélène Metzger (1889-1944), il est juste de considérer que Lavoisier « a clos une époque et permis à une autre non moins féconde de s'ouvrir » [38]. Aldo Mieli (1879-1950), fondateur de l'Académie internationale d'histoire des sciences, confirme [39] : « Il arrive, quelque fois, qu'une solution déterminée étant acceptée par la grande majorité des savants, fasse disparaître des discussions qui

s'étaient longuement prolongées, et que dès lors, des problèmes tout à fait nouveaux surgissent et retiennent l'attention générale. [...] Ces savants, donc, ne sont pas des initiateurs ; au contraire ils achèvent et portent au bout ce qu'ont préparé leurs devanciers. [...] Et Lavoisier est un de ceux-ci. [...] Lavoisier, en plus, n'ouvre pas une période ; il en finit, et il en finit glorieusement, une de la plus haute importance pour l'histoire de la chimie. » Le problème des éléments, ceux de la combustion, de la calcination, de la respiration, « tous ces problèmes disparaissent [...] pendant que les vrais savants se poseront des questions d'une autre nature. » C'est Joseph Louis Proust (1754-1826), sorti vainqueur d'une mémorable discussion poursuivie pendant plusieurs années (1803-1806) avec Berthollet, qui a imposé la *loi des proportions définies* et fondé l'espèce chimique : chaque combinaison chimique a une composition fixe, spécifique, rigoureusement indépendante des conditions dans lesquelles cette combinaison a pris naissance ; au contraire, les proportions des corps constituants sont variables dans les mélanges. L'air n'est pas une combinaison, c'est un mélange ; néanmoins, sans être rigoureusement constantes, les proportions de dioxygène et de diazote dans divers échantillons d'air atmosphérique varient peu. L'eau est une combinaison d'oxygène et d'hydrogène dans laquelle le rapport de ces éléments est absolument constant.

Dans le *Mémoire de la Saint-Martin 1783* [21], Lavoisier tente une distinction entre le corps pur simple hydrogène gazeux libéré par la réduction de l'eau et l'élément hydrogène constituant de l'eau (« je l'appellerai, dit-il, lorsqu'il se présentera dans l'état aériforme, air inflammable aqueux ; & lorsqu'il sera engagé dans quelque combinaison, principe inflammable aqueux »). Cette distinction ne sera clarifiée qu'à la fin du XX^e siècle. On appelle désormais le gaz *dihydrogène* depuis une vingtaine d'années (parce que sa molécule est diatomique) et on réserve le nom *hydrogène* pour l'élément qui se trouve combiné à l'oxygène dans l'eau, à lui-même dans le gaz dihydrogène, au carbone et à l'oxygène dans l'éthanol, etc.

Cet article a fait l'objet d'une communication à l'Académie des sciences, belles lettres et arts d'Angers le 29 avril 2016.

Références

- [1] Service historique de la Défense (SHD), 7 Y^D 32 ; Archives de l'Académie des sciences, dossier Jean-Baptiste Meusnier.
- [2] Taton R., *Enseignement et diffusion des sciences en France au XVIII^e siècle*, Hermann, 1964, p. 558-615.
- [3] Hamon M., *Du soleil à la terre. Une histoire de Saint-Gobain*, Jean-Claude Lattès, 1988.
- [4] Cité par G. Darboux, *Notice historique sur le Général Meusnier*, Institut Académie des sciences, 1909 ; Darboux G., « Notice historique sur le Général Meusnier », lue lors de la séance publique annuelle du 20 décembre 1909, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, LI (2^e série), 1910, p. I-XXXVIII ; Bibliothèque de l'Institut, manuscrits 2720/4 ; « Discours prononcé par M. Janssen à l'inauguration du monument élevé par la ville de Tours, à la mémoire du général Meusnier, le 29 juillet 1888 », *Comptes rendus des séances hebdomadaires de l'Académie des sciences*, t. CVII, 1888, n° 6, p. 365-371 ; Struik D.J., Meusnier de la Place, in *Dictionary of Scientific Biography*, Gillispie C.C., 1974, vol. IX, p. 342-344.
- [5] Belin P., Les trois carrières du Général Meusnier : un savant, un militaire, un homme politique, *Bull. Soc. Archéologique de Touraine*, t. XLII, 1989, p. 303-317 ; Belin P., Les trois carrières du Général Meusnier : un savant, un militaire, un homme politique, 2^e partie : Choisir, *ibid.*, t. XLII, 1990, p. 259-276 ; Déré A.-C., Naissance de l'industrie chimique : la soude factice et ses dérivés, in *La Bretagne des savants et des ingénieurs 1750-1825*, J. Dhombres (dir.), Éd. Ouest-France, 1991, p. 186-200 ; Extrait des Archives municipales du Pouliguen, communiqué par M. le maire du Pouliguen, René Papion, à S. Le Pottier, 25 fév. 2016 ; Hilaire-Pérez L., *L'invention technique au siècle des Lumières*, Albin Michel, 2000, p. 251-259.

- [6] Wurtz A., *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, t. 2, 2^e partie P-S, p. 1555 et suivantes, Librairie Hachette, Paris, **1876**; Jagnaux R., *Histoire de la chimie*, t. 2, p. 95 et suivantes, Librairie Polytechnique, Baudry et Cie, Paris, **1891**.
- [7] Archives départementales 44, E 1375.
- [8] Hilaire-Pérez L., *L'invention technique au Siècle des Lumières*, Albin-Michel, **2000**.
- [9] Belin P., Un collaborateur d'Antoine-Laurent Lavoisier à l'hôtel de l'arsenal : Jean-Baptiste Meusnier (1754-1793), in *Actes du Colloque Lavoisier et la Révolution chimique*, 4 et 5 déc. 1989, SABIX-École polytechnique, **1992**.
- [10] Bret P., *L'État, l'armée, la science. L'invention de la recherche publique en France (1763-1830)*, PUR, **2002** ; <https://halshs.archives-ouvertes.fr/halshs-00002883/document>
- [11] Amiable R., Lavoisier administrateur et financier de la Régie des poudres et salpêtres (1775-1792), in *Académie des sciences, Actes de colloques « Il y a 200 ans Lavoisier »*, Paris et Blois 3-6 mai 1994, Tec & Doc, **1995** ; Catalogue de l'exposition « Il y a 200 ans Lavoisier », chapelle de la Sorbonne 13 janv.-1^{er} mars **1994**, Institut de France, Académie des sciences.
- [12] Poirier J.-P., *Lavoisier (1743-1794)*, Pygmalion Gérard Watelet, **1993**.
- [13] de La Métherie J.-C., Lettre aux auteurs du Journal de Physique, Sur les Substances métalliques, & particulièrement sur leur air inflammable, *Observations sur la Physique*, vol. XXIV, juin **1784**, p. 473-481.
- [14] Daumas M., Duveen D., Lavoisier's relatively unknown large-scale decomposition and synthesis of water, february 27 and 28, 1785, *Chymia, Annual studies in the History of Chemistry*, University of Pennsylvania Press, **1959**, 5, p. 113-129.
- [15] Clément P.-L., *Les Montgolfières*, Éd. Tardy, **1982** ; Coulston Gillispie Ch., *Les frères Mongolfier et l'invention de l'aéronautique*, Actes Sud, **1989** ; Thébaud-Sorger M., *L'Aérotation au temps des Lumières*, PUR, **2009**.
- [16] Fournier J., Louis-Joseph Proust 1756 (sic)-1826 chimiste européen, *Mémoires de l'Académie d'Angers*, t. XII, **1991-1994**, p. 547-561.
- [17] Daumas M., *Lavoisier théoricien et expérimentateur*, PUF, **1955**.
- [18] Berthelot M., *La Révolution chimique Lavoisier*, Bibliothèque scientifique internationale, **1890**.
- [19] PV, **1783**, 150 ; *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*, 1783, Histoire de l'Académie Royale des Sciences, « Rapport Fait à l'Académie des sciences, sur la Machine électrostatique de Mrs de Montgolfier », fait par Mrs. le Roy, Tillet, Brisson, Cadet, Lavoisier, Bossut, de Condorcet & Desmarest, p. 5-23 ; rapporté dans le *Journal de Physique*, fév. **1784**, t. XXIV, Part. I, p. 81-94.
- [20] Lavoisier, « Mémoire dans lequel on a pour objet de prouver que l'Eau n'est point une substance simple, un élément proprement dit, mais qu'elle est susceptible de décomposition & de recomposition », *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*, **1781**, p. 468-494.
- [21] « Extrait d'un Mémoire lu par M. Lavoisier, à la séance publique de l'Académie royale des sciences du 12 Novembre, sur la nature de l'Eau, et sur des expériences qui paraissent prouver que cette substance n'est point un élément proprement dit, mais qu'elle est susceptible de décomposition et de recomposition », *Observations sur la physique*, juil. **1783**, t. XXIII, p. 452-455.
- [22] de La Métherie J.-C., « Observations sur l'Eau obtenue de la Combustion de l'Air inflammable & de l'Air déphlogistiqué », *Observations sur la physique*, t. XXIV, janv. **1784**, p. 45-47.
- [23] *Œuvres de Lavoisier, Correspondance* recueillie et annotée par René Fric, lettre n° 477 de Lavoisier à Hatton La Gainière, 14 décembre 1783, p. 756, Académie des sciences, **1964**.
- [24] Daumas M., *Les instruments scientifiques aux XVII^e et XVIII^e siècles*, PUF, **1953**.
- [25] Mrs. Meusnier et Lavoisier, « Mémoire où l'on prouve par la décomposition de l'eau, que ce fluide n'est pas une substance simple, & qu'il y a plusieurs moyens d'obtenir en grand l'air inflammable qui y entre comme principe constituant », lu le 21 avril 1784, *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*, **1781** (imprimé postérieurement), p. 269-283.
- [26] Extrait d'un « Mémoire où l'on prouve, par la décomposition de l'eau, que ce fluide n'est point une substance simple, & qu'il y a plusieurs moyens d'obtenir en grand l'air inflammable qui y entre comme principe constituant », lu à la rentrée publique de l'Académie des sciences, le mercredi 21 avril 1784, par M. Meusnier, Lieutenant en premier au Corps du Génie, Membre de l'Académie, en commun avec M. Lavoisier, *Observations sur la Physique*, t. XXIV, Part. I, mai **1784**, p. 368-380.
- [27] Monge M., « Sur le résultat de l'inflammation du Gaz inflammable & de l'Air déphlogistiqué, dans des vaisseaux clos », *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*, **1783** (expériences de juin, juillet et oct. 1783), p. 78-88.
- [28] Gelly H., Un Tourangeau que l'on ne peut oublier, le Général Meusnier (1754-1793), *Bull. Soc. Archéologique de Touraine*, **1984**, t. XL, p. 1045-1074, in dossier Meusnier, Archives de l'Académie des sciences ; Laissus J., Le Général Meusnier de Laplace, membre de l'Académie Royale des Sciences (1754-1793), 93^e Congrès national des Sociétés savantes, Tours, 1968, Section des Sciences, t. II, CTHS, BN, Paris, **1971**, p. 75-101.
- [29] *Œuvres de Lavoisier, Correspondance*, fasc. IV, 1784-1786, Belin, **1986**.
- [30] Cité par Velluz L., *Histoire brève de la chimie*, Librairie Maloine, Paris, **1966**, et Young A., *Voyages en France en 1787, 1788 et 1789*, **1794**, <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k1192719>, p. 189.
- [31] Daumas M., *Lavoisier théoricien et expérimentateur*, PUF, **1955**.
- [32] *Œuvres de Lavoisier, Correspondance*, lettre 817, p. 19, fasc. V, 1787-1788, Académie des sciences, **1993**.
- [33] Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, Cuchet Libraire, **1789**, t. I, p. 100 ; <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/btv1b21000856?rk=21459;2> (illustrations).
- [34] *Ibid.*, p. 467.
- [35] http://data.bnf.fr/32802256/journal_polytype_des_sciences_et_des_arts
- [36] Partington J.R., Berthollet and the antiphlogistic theory, *Chymia*, **1959**, V, p. 130-137.
- [37] Fournier J., Deux contributions majeures à la définition de l'espèce chimique : Proust et Chevreul, in « Chimie et Révolution », *Bull. de la SABIX*, mai **2012**, 50, p. 45-59.
- [38] Metzger H., Introduction à l'étude du rôle de Lavoisier dans l'histoire de la chimie, *Archeion*, **1932**, XIV, p. 32-50.
- [39] Mieli A., Le rôle de Lavoisier dans l'histoire des sciences, *Archeion*, **1932**, XIV, p. 51-56.



Josette Fournier*
est professeure retraitée hors classe des universités.

* 21 parc Germalain, F-49080 Bouchemaine.
Courriel : josette.fournier4@orange.fr

45
Sc
21

Culture
iencesChimie



ENS



MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE



Mis à disposition
CAPES et AGRÉGATION
aux épreuves orales

Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les
PROGRAMMES D'ENSEIGNEMENT
Contenu validé par des
CHERCHEURS

Articles, Vidéos, Diaporamas
AGENDA, ACTUALITÉS
événements, conférences, parutions
scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>



Recherche et développement

À la recherche de nouveaux matériaux pour produire de l'électricité à partir de chaleur

Le CEA coordonne le projet européen Magenta lancé officiellement fin janvier dernier. Issu d'un appel d'offre très sélectif, ce projet porte sur la recherche de matériaux thermoélectriques qui pourraient rentrer dans des systèmes valorisant la chaleur résiduelle, par exemple pour l'automobile ou la micro-électronique.

Sur les douze projets sélectionnés par la Commission européenne dans la catégorie « Proactive Technologies futures et émergentes 2016 – FET » du programme H2020, Magenta est le seul coordonné par une équipe française, au CEA-Iramis, sur le centre de recherche de Saclay.

Magenta (« Magnetic nanoparticle based liquid energy materials for thermoelectric device applications ») est né à la suite de la récente découverte d'une forme de thermoélectricité dans des ferrofluides. Par des approches expérimentales et théoriques, les chercheurs approfondiront la connaissance des phénomènes magnéto-thermoélectriques dans les ferrofluides. Ils s'appuieront sur des simulations numériques pour optimiser la conversion de la chaleur résiduelle en électricité.

Les résultats attendus concernent aussi bien des matériaux que des systèmes complets, dont un démonstrateur servira à montrer les potentialités de la technique. Six équipes de recherche, trois PME et un industriel sont étroitement associés dans Magenta et ambitionnent de développer un véritable écosystème autour de la technologie magnéto-thermoélectrique.

• Source : CEA, 23/01/2017.

EUROCHAMP-2020 : un réseau européen pour la simulation atmosphérique

Plus de soixante scientifiques (physiciens, chimistes, biologistes) de dix pays européens, réunis à Paris, ont lancé en janvier dernier le réseau d'infrastructure EUROCHAMP-2020.

Soutenu par le programme H-2020 de l'Union européenne à hauteur de neuf millions d'euros et piloté par le CNRS*, ce projet vise à la coordination des chambres de simulation atmosphérique en une infrastructure distribuée ouverte à l'ensemble de la communauté scientifique. Il s'agit de développer, d'harmoniser et d'implémenter les protocoles qui

permettent ou permettront dans l'avenir l'étude en laboratoire de l'impact des transformations atmosphériques sur le changement climatique, la qualité de l'air, ou ses effets sur la santé. Sont également concernés la composition des masses d'air proches ou éloignées et les échanges océan-cryosphère-atmosphère.

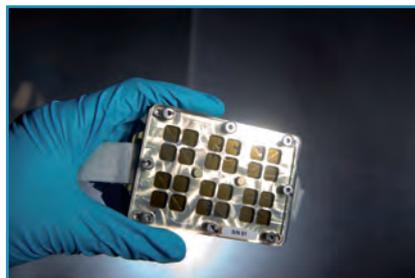
Riche de la diversité de ses plateformes qui lui permet d'aborder des thématiques très diverses, ce réseau poursuit un chemin entamé il y a plus de dix ans et se rapproche encore d'autres infrastructures telles que celles dédiées à l'observation atmosphérique.

À l'échelle française, cette infrastructure regroupe des chambres de simulation atmosphérique à Créteil (Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques), Orléans (Institut de combustion aérothermique réactivité et environnement) et Lyon (Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon).

* À travers la coordination de Jean-François Doussin du Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques de Créteil (contact : eurochamp2029@lisa.u-pec.fr).

• Source : INC/CNRS, 09/02/2017.

Ménage spatial



© CNES/Emmanuel Grimault, 2016.

L'environnement confiné de la Station Spatiale Internationale (ISS), en raison du recyclage permanent de l'eau et de l'air et du stockage à bord des déchets produits, est un terrain propice au développement de micro-organismes pathogènes, qui peut mener à des risques importants tant pour les astronautes que pour l'équipement et les expériences menées à bord. C'est pourquoi l'Agence Spatiale Européenne (ESA) souhaite réduire ces risques et s'intéresse aux propriétés antibactériennes de matériaux dans l'espace.

L'expérience Matis, dans laquelle sont impliqués le Leti-CEA Tech, le Centre national français d'études spatiales (CNES), le CNRS, l'ENS de Lyon et Saint-Gobain, vise à développer de nouveaux matériaux aux propriétés antibactériennes dans un environnement en apesanteur afin de voir s'ils peuvent améliorer et simplifier le nettoyage à l'intérieur de l'ISS.

Menée dans le cadre de la mission Proxima et sponsorisée par le CNES, cette expérience est basée sur quatre plaques identiques que l'astronaute Thomas Pesquet de l'ESA a emportées avec lui pour sa mission de six mois dans la station spatiale. Ces plaques, en inox particulier, portent six lamelles de verre revêtues de cinq matériaux avancés différents, la sixième lamelle servant de contrôle. Elles ont été placées dans le laboratoire européen Columbus et des bouches d'aération de la station spatiale ; Thomas Pesquet les ramènera sur Terre à la fin de sa mission pour que des analyses soient effectuées.

L'expérience consiste à tester ces surfaces nouvelles dans un environnement clos en apesanteur. Ces surfaces sont dites « intelligentes » car elles sont capables de fournir une réponse appropriée à un stimulus donné. Par exemple, elles peuvent repousser les bactéries et les empêcher de se développer sur une surface ou créer leurs propres biofilms de protection contre les bactéries.

Les matériaux sélectionnés sont issus de différentes technologies avancées : des monocouches auto-assemblées, des polymères verts, des polymères céramiques à base de silice hydrofuges... En réagissant par protection face aux bactéries présentes dans l'air, les surfaces deviennent plus faciles à nettoyer et plus hygiéniques. L'expérience va déterminer laquelle de ces surfaces est la plus efficace et pourrait être transformée en surface antibactérienne qu'il serait aussi possible d'utiliser dans le cadre d'usages terrestres, par exemple sur les boutons des ascenseurs et les barres des véhicules de transport en commun.

• Source : Communiqué de presse Leti, 17/11/2016.

Pour en savoir plus en vidéo :

<https://cnes.fr/en/media/les-experiences-proxima-cnes-4-matis>

Suite à sa lecture de l'article « Chimie ParisTech : histoire d'une école plus que centenaire » (*L'Act. Chim.*, oct. 2016, 411, p. 33), Josette Fournier – membre de notre comité de rédaction et auteure régulière dans la rubrique « Histoire de la chimie » – signale aux lecteurs intéressés une étude contemporaine des efforts de Friedel : *De la nécessité de la création d'une grande école de chimie pratique et industrielle*, sous le patronage de la Société Chimique de Paris (Paul Dupont éd., Paris, 1891), téléchargeable sur le site de la Bibliothèque nationale*.

* <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k5516545n/f1.image>

Des cristaux à luminescence multicolore : une approche cœur-coquille

Les complexes à base de lanthanides sont connus pour présenter des propriétés de luminescence, ce qui leur ouvre des applications dans le domaine de l'éclairage ou encore de l'imagerie en milieu biologique. Excités par une lumière ultraviolette qu'ils absorbent, ils réémettent une lumière visible de longueur d'onde précise et dépendante du lanthanide choisi. Ces complexes sont également connus pour cristalliser de manière originale : en effet, substituer un lanthanide par un autre en cours de cristallisation ne gêne en rien la croissance du cristal, qui se poursuit sans discontinuité pour former un cristal parfait de taille millimétrique.

D'où l'idée qu'ont eue François Riobé et ses collaborateurs du Laboratoire de chimie (CNRS/ENS de Lyon/UCBL) de jouer avec ces propriétés remarquables de cristallisation pour préparer des « multi-cristaux » luminescents, pouvant présenter non plus une mais plusieurs luminescences à différentes longueurs d'onde, en fonction de la lumière ultraviolette excitatrice. Ainsi, ils ont pu envelopper un cœur de complexes de terbium dans une coquille de complexes d'euporium, deux lanthanides luminescents, pour former des cristaux. Selon la longueur d'onde d'excitation, ils ont pu observer une luminescence rouge de la coquille, verte du cœur, ou simultanée des deux domaines cristallins à une longueur d'onde d'absorption commune aux deux lanthanides. Un premier pas vers de nouveaux matériaux multifonctionnels dont il est possible de contrôler la multi-luminescence, paramètre clé pour leur utilisation dans des dispositifs photoluminescents tels

que des éclairages à couleur variable ou de nouveaux dispositifs anti-contrefaçon.

• Source : INC/CNRS, 09/02/2017.
Réf. : Balogh C.M. *et al.*, Two-color three-state luminescent lanthanide core-shell, *Chem. Eur. J.*, 2017, 23, p. 1784.

Première spectroscopie du noyau de ^{110}Zr : un ellipsoïde !



Le détecteur MINOS, © CEA.

Une équipe internationale, conduite par le CEA et ses partenaires de l'institut de recherche japonais Riken, a pu déterminer expérimentalement la structure d'un noyau de zirconium très riche en neutrons (^{110}Zr), une première qui remet en cause les théories employées jusque-là. Produit par l'accélérateur japonais RIBF et analysé grâce au détecteur MINOS, ce noyau lourd s'avère plus déformé que ce que les

modélisations prévoyaient. Ces travaux, menés en collaboration avec le CNRS et les Universités de Lyon et de Paris-Sud, ont été publiés en janvier dans *Physical Review Letters* [1].

Jamais observée auparavant, la structure du noyau de ^{110}Zr n'avait pu qu'être théorisée, les résultats des modélisations divergeant beaucoup. Les physiciens ont pu déterminer expérimentalement que le noyau de ^{110}Zr est de forme ellipsoïdale, bien plus marquée que ce que certains modèles prédisaient (d'autres donnaient même une forme pyramidale ou sphérique).

L'étude de la structure de noyaux lourds riches en neutrons permet, outre d'approfondir leur connaissance, de mieux comprendre les propriétés de l'interaction forte qui lie protons et neutrons dans le noyau, et de valider ou invalider les modèles théoriques. Pour certains cas comme le ^{110}Zr , de telles données permettent également d'étudier la formation des éléments lourds dans l'Univers.

Les modèles existants divergeaient beaucoup sur la détermination de la structure de ^{110}Zr . Grâce à cette démonstration expérimentale, les physiciens franchissent une nouvelle étape dans la compréhension des manifestations de l'interaction nucléaire.

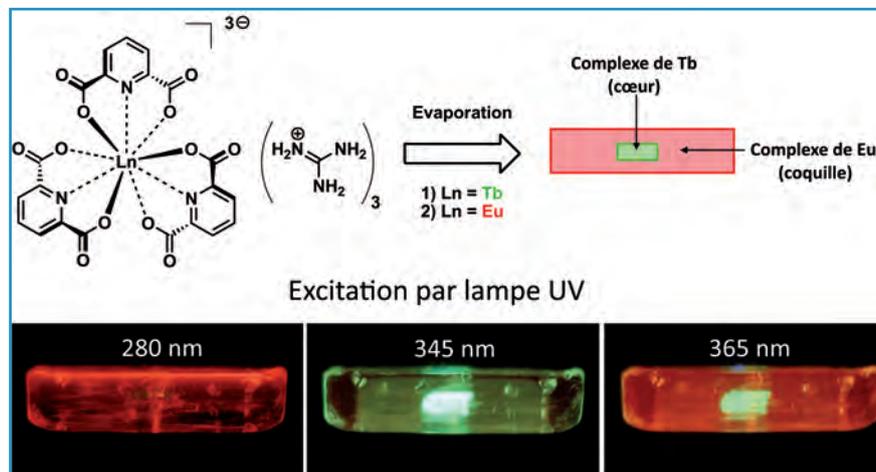
• Source : CEA, 18/01/2017.

[1] Paul N. *et al.*, Are there signatures of harmonic oscillator shells far from stability? First spectroscopy of ^{110}Zr , *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 118, p. 032501.

Industrie

Top 100 2016 des entreprises innovantes : la France maintient sa 3^e place

En janvier dernier, Clarivate Analytics – société indépendante depuis octobre 2016, anciennement rattachée à Thomson Reuters – a publié son enquête annuelle « Top 100 Global Innovators Report » pour la sixième année consécutive. Cette enquête a pour objectif d'identifier les organismes qui, à travers le monde, sont innovants pour la R & D, la production intellectuelle et la commercialisation. Clarivate Analytics a étudié tous les organismes ayant eu cent inventions ou plus durant les cinq dernières années. L'étude tient compte de différents critères liés à la performance en termes de propriété industrielle : non seulement le volume de brevets publiés dans des domaines innovants, mais surtout leur qualité, mesurée à travers leur taux de succès (la différence entre les brevets déposés



Préparation en deux étapes d'un cristal imbriqué avec un complexe terbium au cœur entouré d'une coquille de complexe d'euporium. Trois photographies prises de ce cristal sous lumières UV à différentes longueurs d'onde. © François Riobé-CNRS/ENS.

et ceux validés), leur portée internationale et leur influence (nombre de fois où un brevet est cité par d'autres demandeurs).

Selon l'étude, les cent organismes classés ont consacré au total plus de 227 milliards de dollars (soit environ 214 milliards d'euros) à la R & D et ont généré plus de 4×10^3 milliards de dollars de revenus en 2015, ce qui démontre le caractère moteur de l'innovation pour la bonne tenue de l'économie mondiale.

Une analyse des brevets montre que les quatre secteurs dans lesquels on trouve le plus d'innovations technologiques sont : les semi-conducteurs et les batteries ; la transmission de l'information ; le traitement des données ; les dispositifs et les préparations médicaux.

Côté chimie et cosmétiques, on dénombre **neuf industries innovantes**, contre douze en 2015 (mais seulement six en 2014 et en 2013), dont six font partie des 39 organisations présentes pour la sixième fois consécutive (marquées d'un astérisque*) : **3M Company***, **Air Products**, **Arkema***, **BASF**, **Dow Chemical Company***, **DuPont***, **Nitto Denko***, **Shin-Etsu Chemical*** et **Showa Denko**. On y compte également sept industries pharmaceutiques et cinq dans le secteur de la pétrochimie et de l'énergie (dont Total).

Comme en 2015, on y retrouve **trois organismes de recherche français** (sur seulement cinq au total dans cette catégorie, les deux autres étant l'Université de Californie et le Fraunhofer Institut allemand) : **le CEA**, **le CNRS** et **IFP Energies nouvelles**, tous trois présents depuis la première étude en 2011, preuve de la qualité de la politique d'innovation et de valorisation conduite en France.

Si l'on regarde le classement par pays, toutes catégories confondues, ce sont toujours les États-Unis (39) et le Japon (34) qui dominent, mais la France maintient sa troisième position avec dix organismes, dont Arkema, le CEA, le CNRS, IFP Energies nouvelles et Total cités précédemment, mais également Saint-Gobain (aussi présent pour la sixième fois), Alstom, Safran, Thales et Valeo. Neuf autres pays complètent ce club très fermé : l'Allemagne (4), la Corée du Sud et la Suisse (3), les Pays-Bas (2), la Chine, la Finlande, l'Irlande, la Suède et Taïwan (1).

Face à l'évolution de la situation politique mondiale récente et à venir, on ne peut se risquer à prédire dans quel sens les innovations iront en 2017 et dans les années à venir, notamment quelles seront les retombées du Brexit

en Europe et de la politique du 45^e président aux États-Unis. Ce qui semble clair cependant, c'est que ce qui touche un pays en touchera d'autres, le monde des innovations étant très petit.

S. Bléneau-Serdel

• Rapport à télécharger sur : <http://top100innovators.stateofinnovation.com>

Global Bioenergies : encore une nouvelle étape

Global Bioenergies a annoncé avoir produit de l'**ETBE entièrement renouvelable** pour la première fois de l'histoire, ouvrant ainsi une nouvelle voie pour l'incorporation d'une plus grande

proportion de biocarburants dans l'essence.

L'incorporation dans l'essence des biocarburants traditionnels est limitée par les normes du fait de leurs propriétés physiques et chimiques – la norme française par exemple limite la proportion d'éthanol à 5 % dans le SP95 et le SP98 et à 10 % dans le SP95-E10. Ce type de limitation, rencontré dans la plupart des États dans le monde, est usuellement dénommé « mur de mélange ». Franchir ce « mur » devient nécessaire de façon à permettre aux biocarburants de prendre une place plus importante à l'avenir. Global

Concours Science & Humour

Dans le cadre de son Congrès Général (3-7 Juillet 2017), la Société Française de Physique présente :

JUSQU'AU 2 MAI 2017

SCIENCE & HUMOUR
LE CONCOURS

PARRAINÉ PAR CÉDRIC VILLANI

Concours d'images : dessins, bd, photos

THEME : MONTRER LA SCIENCE ET LA VIE DES CHERCHEURS/ CHERCHEUSES SUR UN TON DÉCALÉ ET HUMORISTIQUE !

A GAGNER : publication des meilleures images dans **SCIENCES AVENIR**
Prix de la Fondation Nanosciences, places de spectacle, livres, magazines et beaucoup d'autres surprises !

Pour participer, rendez-vous sur : www.sfp2017.fr

Dans le cadre de son prochain congrès général, qui aura lieu du 3 au 7 juillet prochain à Orsay (Essonne) et auquel 700 physiciens sont attendus, la Société Française de Physique (SFP) lance le **concours Science & Humour**, parrainé par Cédric Villani, Médaille Fields 2010.

Ce concours d'images – dessins, bd, photos – s'adresse aux scientifiques en herbe comme aux confirmés qui voudront « montrer la science et la vie des chercheurs/chercheuses sur un ton décalé et humoristique. »

Ne tardez pas à envoyer vos images les plus drôles* pour gagner de nombreux cadeaux : les lauréats remporteront les prix de la Fondation Nanosciences, d'une valeur totale de mille euros, et des places de spectacle, livres, magazines, bd, etc., attendent les autres participants !

Les meilleures images seront sélectionnées par un jury et aussi par le grand public, par vote électronique. Elles seront publiées dans le magazine *Sciences & Avenir* et dans les revues des sociétés savantes partenaires, dont fait partie la Société Chimique de France.

La remise de prix aura lieu lors de la semaine de congrès de la SFP, durant lequel les images soumises (sous réserve d'approbation du jury) seront exposées.

* **Date limite de réception des images : 2 mai 2017.**

Pour participer, envoyez vos images à concoursScienceetHumour@sfpnet.fr en précisant leurs titres et vos coordonnées (nom, prénom, adresse postale, date de naissance, fonction/études, numéro de téléphone).

Pour en savoir plus sur le congrès et le concours : www.sfp2017.fr

Bioenergies offre aujourd'hui un nouveau moyen de franchir ce mur sous la forme de l'ETBE entièrement renouvelable.

Traditionnellement, l'ETBE (éthyl-terbutyl-éther) partiellement renouvelable s'obtient en combinant une molécule d'éthanol renouvelable avec une molécule d'isobutène fossile, suivant un procédé simple et éprouvé. Il sert comme additif dans l'essence (jusqu'à 23 %) et le marché mondial de ce produit est aujourd'hui de plus de 3 millions de tonnes par an, soit plus de 2 milliards d'euros.

La nouveauté consiste ici à utiliser ce même procédé pour combiner l'éthanol renouvelable à de l'isobutène lui aussi renouvelable, obtenu par la technologie de Global Bioenergies. Cet ETBE entièrement renouvelable permettra d'incorporer 2,7 fois plus d'énergie renouvelable dans l'essence que les biocarburants traditionnels, permettant ainsi de réduire encore les émissions atmosphériques de gaz à effet de serre.

Cette nouvelle étape vient compléter les précédents succès concernant la conversion d'isobutène renouvelable en produits chimiques, en matériaux et en isooctane-carburant.

• Source : Global Bioenergies, 07/02/2017.

Rappel : appel à candidatures pour les Prix Potier



Il est encore temps d'envoyer votre dossier de candidature* pour participer à la 11^e édition du Prix scientifique et technologique Pierre Potier, « **L'innovation en chimie en faveur du développement durable** », organisé par la Fondation internationale de la Maison de la Chimie et l'Union des Industries Chimiques, sous le patronage de Christophe Sirugue, secrétaire d'État chargé de l'Industrie.

Les candidatures sont ouvertes à toutes les entreprises (grandes entreprises, PME/PMI, start-up).

* Avant le 31 mars 2017 :
p.bridou-buffet@maisondelachimie.com
• Pour en savoir plus : www.prixpierrepotier.fr

Enseignement et formation

L'emploi des jeunes ingénieurs chimistes reprend des couleurs

De récentes enquêtes montrent des résultats positifs concernant l'emploi des jeunes ingénieurs chimistes français qui rompent avec la situation du début des années 2010. L'insertion de la promotion 2015 a été plus rapide que les deux précédentes, et si la proportion de ces ingénieurs chimistes en activité professionnelle est plus faible que pour l'ensemble des ingénieurs (50 % contre 65 %), cela est largement dû au fait que nombre d'entre eux poursuivent leur formation par une thèse (16 % contre 9 % pour l'ensemble des ingénieurs). Trois ans après, la situation est évidemment autre, comme en témoigne la promotion 2012 pour laquelle 94 % des ingénieurs chimistes sont en activité professionnelle et 1 % en recherche d'emploi.

Pour la promotion 2015, l'insertion de ces jeunes ingénieurs s'est faite principalement dans les industries chimiques, pharmaceutiques et cosmétiques (17 %), mais aussi dans l'énergie (9 %) et la R & D scientifique (6 %). En plus de la forte formation scientifique et de la féminisation de la profession, on peut noter le caractère plus provincial de l'emploi (56 % contre 50 % en 2015), ainsi que l'augmentation des postes à l'étranger (15 % contre 12 %), montrant l'image positive de la formation des ingénieurs chimistes français hors de nos frontières.

• Source : D. Jasserand, *UNAFIC Info* n° 43, octobre 2016.

Chaire clermontoise sur la valorisation d'ingrédients végétaux bioactifs

Associée à un consortium de PME, l'école d'ingénieurs SIGMA Clermont lance VIVA, une nouvelle chaire de formation et de recherche de Valorisation d'Ingrédients Végétaux bioActifs. Elle capitalise les expertises de SIGMA Clermont en chimie et procédés industriels de fabrication et s'appuiera sur les travaux de ses enseignants-chercheurs au sein de l'équipe Chimie organique médicinale de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, en partenariat avec l'équipe ECREIN de l'Unité de nutrition humaine de l'Université Clermont Auvergne. Son but est de conduire à la valorisation du végétal par la production de principes actifs naturels d'intérêt alimentaire, cosmétique ou médicamenteux.

Grâce à cette nouvelle chaire, l'École souhaite répondre aux enjeux des industries agroalimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques, en formant des ingénieurs à profils mixtes à même de relever les challenges de la fabrication et de l'industrialisation des produits de demain. Le fort potentiel de développement de l'axe de recherche centré sur l'extraction de substances naturelles à partir de plantes représente également un intérêt majeur pour l'économie de la Région Auvergne-Rhône-Alpes. En favorisant la valorisation du patrimoine botanique local, la chaire contribuera à faire émerger une filière courte de production des plantes en Auvergne, génératrice d'emplois.

• Source : SIGMA Clermont, 02/02/2017.

Sciences, chimie et vie quotidienne

Une maison d'initiation et de sensibilisation aux sciences



La Maison d'Initiation et de Sensibilisation aux Sciences (MISS) est un projet de culture scientifique à vocation régionale dont le lieu d'accueil ouvrira ses portes fin 2017. Ce projet est porté par la Région Ile-de-France, en partenariat avec La Diagonale Paris-Saclay, la composante Sciences-Société de l'Université Paris-Saclay. Le rectorat de Versailles, les Universités de Panthéon-Sorbonne et Paris Oest Nanterre-La Défense, l'association ArkéoMédia et le Labex NanoSaclay sont également impliqués dans ce programme pédagogique.

L'objectif est de permettre des contacts directs entre chercheurs et élèves âgés

de 8 à 15 ans accompagnés de leurs enseignants dans le but d'éveiller le plus tôt possible chez les jeunes l'intérêt pour les sciences, voire pour des études et des carrières dans le domaine des sciences et de la recherche, et de développer chez eux la capacité à comprendre la démarche expérimentale.

Ce projet est né de la volonté conjuguée de personnels de la recherche (chercheurs, enseignants-chercheurs ou ingénieurs de recherche) et de la Région Ile-de-France de mettre en place un dispositif pérenne permettant de recevoir des classes de manière régulière, sur une journée, dans le cadre d'ateliers scientifiques. La présence des 5 500 doctorants de l'Université Paris-Saclay permet de concevoir un système de prise en charge des ateliers par de jeunes scientifiques encadrés par les chercheurs, enseignants-chercheurs et ingénieurs de certains des dix-huit établissements membres de l'Université Paris-Saclay. Le bâtiment dédié à la MISS, situé sur le campus de la Faculté des sciences de l'Université Paris-Sud à Orsay (bât. 204), est en cours de rénovation. En attendant son ouverture, prévue fin 2017, des animations hors les murs sont proposées parmi onze thématiques (molécules à cuisiner, bulles et mousses, énergie, couleurs du nanomonde...). Dix-sept ateliers sont prévus à terme.

• <http://hebergement.u-psud.fr/miss/#contact>

Colloque « La Chimie et les Grandes Villes » en vidéo



En attendant la parution en septembre du prochain ouvrage de la collection « Chimie et... » qui fera suite au colloque, vous pouvez désormais re(voir) les vidéos du colloque « La Chimie et les Grandes Villes » organisé par la Fondation de la Maison de la Chimie et qui a accueilli près de 1 000 participants en novembre dernier. À suivre : la mise en ligne du colloque « La Chimie et les Sens » qui a eu lieu le 22 février.

• http://actions.maisondelachimie.com/nos_colloques_en_videos.html

Clin d'œil à la chimie dans les vidéos « Des idées plein la tech »

Quel est le point commun entre la purification de l'air intérieur, l'histoire des fards égyptiens, le soleil comme source d'énergie, les verres intelligents et l'élimination des micropolluants de l'eau ? Ce sont des applications de la recherche en chimie bien sûr. Et ce sont quelques-uns des thèmes abordés dans la série de mini films « Des idées plein la tech » – réalisée par François Demerliac, en coproduction avec universcience.tv, la webtv de la Cité des sciences et du Palais de la découverte, l'Inserm et Virtuel productions – consacrée à l'innovation scientifique.

Les sujets, traités avec légèreté – ce qui n'exclut pas la rigueur scientifique –, visent le public le plus large, en particulier les jeunes, et ont pour ambition de montrer les relations entre la recherche fondamentale et la technologie qui

conduisent à des applications dans notre quotidien.

C'est aussi l'occasion de rencontres avec des personnalités particulières : des scientifiques qui, pour des raisons diverses (engagement, hasard, carrière, curiosité...), décident de mettre un pied sur un terrain auquel ils ne sont pas toujours préparés. Leurs histoires vont entraîner le spectateur dans les mondes souvent méconnus des laboratoires et centres de recherche, mais aussi des entreprises innovantes, partout en France.

Le site de la Fondation de la Maison de la Chimie vous propose une sélection de ces mini films qui traitent plus particulièrement de chimie.

• <http://actions.maisondelachimie.com/IdeePleinTech.html>

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

« The chemical way of life »



Photo : J.-M. Philip, DR.



Photo : S. Bléneau-Serdel/L'Act. Chim.-SCF.

Ce mois-ci, deux nouvelles découvertes inattendues dénichées lors d'une réunion du Bureau de la Société Chimique de France – durant laquelle un vice-président de la SCF arborait une chemise très « chimique » – et dans l'exposition rétrospective de la galerie Jean-Collet à Vitry (Val-de-Marne) consacrée à Christian Guémy, plus connu sous son nom d'artiste de street art C215. Début 2015, le Musée des arts et métiers à Paris avait accueilli l'exposition « E = mc215. Dialogues entre sciences et art » présentant des œuvres de l'artiste pochoiriste réalisées à partir d'objets de science en partenariat avec le centre du CEA de Saclay, dont ce tableau représentant Marie Curie.

À vous de nous faire partager vos découvertes (contact : bleneau@lactualitechimique.org) !

* Voir d'autres images dans la galerie « Inspiration chimie » sur le site : www.lactualitechimique.org/Ressources/Bibliotheques-d-images/Inspiration-chimie

Livres



Pierre-Gilles de Gennes Gentleman physicien

L. Plévert
Préface de D. Quéré
488 p., 9,90€
Belin/Humensis, 2017

Ce livre est une réédition au format de poche de la première édition parue en 2009. Alors que nous commémorerons déjà le dixième anniversaire de sa disparition le 18 mai prochain, cette biographie sensible de PGG est à recommander non seulement aux physiciens, mais aussi à tous les chimistes, qu'ils soient mûrs ou en herbe. Tous ceux qui comme moi ont interagi peu ou prou avec PGG, et lui doivent quelque chose, seront très touchés par ce portrait détaillé, si vivant, non seulement du grand physicien, mais encore de l'homme : portrait sans fard, non conventionnel, fidèle à l'état d'esprit de ce chercheur exceptionnel qui avait cependant la vraie modestie de savoir reconnaître ses erreurs ou ses limites, aux plans scientifique, public et privé. Gentleman, certes, et j'en témoigne aussi notamment pour avoir reçu contre toute attente fin octobre 1991, alors qu'il était en pleine maelström médiatique déclenché par son prix Nobel, le manuscrit de la plénière qu'il avait donnée début septembre lors d'une conférence que j'avais co-organisée. Au crayon comme il en avait l'habitude, sur papier en-tête du colloque sur les systèmes moléculaires organisés auquel il avait participé du 23 au 25 octobre à Bordeaux, donc pas préparé à l'avance. Chapeau pour la promesse tenue dans ces conditions !

Laurence Plévert, physicienne de formation (approfondie), et journaliste scientifique, avait réussi avec cette biographie un document exceptionnel, nourri d'entretiens avec PGG de son vivant, et aussi avec de très nombreux témoins : collaborateurs, collègues, proches amis, familles. Cet homme d'élan ne pouvait laisser indifférent : élan scientifique rare, qui continue de marquer la science mondiale, mais élan humain tout court, vers la vie et vers l'autre. Une supériorité intellectuelle réelle, sur laquelle il a su ne pas greffer trop de vanité, ce dont la vie l'a récompensé par une grande richesse relationnelle. Laurence Plévert elle-même a une vie de combat personnel difficile : sans doute est-ce le secret de cette véracité dans le récit, qui nous fait entrevoir les angoisses de PGG, non seulement à l'égard de ses orientations et choix en recherche, mais aussi personnelles, et surtout face aux atteintes de la maladie. Sa fécondité d'esprit a témoigné jusqu'au bout de l'issue victorieuse de ses propres combats.

Le plan du livre est chronologique, comme on l'attend d'une biographie, avec beaucoup de précisions sur l'enfance, les années de formation, qui donnent bien des clés pour comprendre à la fois l'originalité et la puissance de travail de PGG. La place la plus grande est donnée comme il se doit au développement de la carrière scientifique, avec dix chapitres. La compréhension du parcours étonnant du théoricien depuis la physique du solide jusqu'à la « matière molle » et la biophysique, est facilitée par une vingtaine de pages de brefs paragraphes explicatifs mais accessibles au non-spécialiste, appelés depuis le texte (éclairant des sujets *a priori* aussi ésotériques que par exemple le spectre d'ondes de spin du fer, le champ HC3, le groupe de renormalisation à $n = 0$ pour les polymères). Une bibliographie recense quelques livres et articles de contexte complémentaires à cette biographie, et un index de termes et noms propres permet un retour facile à tel ou tel point développé dans le texte.

La préface inspirée de David Quéré, « Collégien » proche de PGG que j'ai connu faisant à la fois son miel de la physique et de la physique avec du miel, met l'accent avec justesse sur le style si particulier de cet « enchanteur ».

La belle image de couverture, celle d'un PGG jeune, critérium à la main gauche, au vert regard tourné vers le large, restera pour la postérité, plus signifiante à qui aura suivi ma forte recommandation de beaucoup s'enrichir à cette lecture.

Hervé Toulhoat



Peut-on vivre sans risque ?

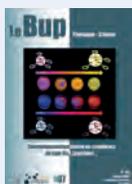
J.-M. Cavedon
128 p., 7,90 €
Éditions Le Pommier, collection Les plus grandes Petites Pommés du Savoir, 2016

Le risque zéro n'existe pas ! Le risque nous accompagne dans notre vie et Jean-Marc Cavedon, à l'aide d'exemples concrets, nous aide à mieux cerner la façon dont nous l'appréhendons. La classification des risques en six risques génériques dénommés d'après la Mythologie nous aide à les adopter et les apprivoiser. Ainsi, l'inventivité humaine ouvre la boîte de Pandore, alors que la science et la technologie essaient de ramener les risques vers la zone de Méduse qui nous renvoie l'image de nos propres peurs. Lorsque dans un oracle la Pythie nous prévoit un risque, il convient alors de l'étudier sérieusement. L'épée de Damoclès qui nous pend au-dessus de la tête ne peut-elle être sécurisée ? Quant au Cyclope, pourra-t-on le tromper encore longtemps ?

Avec les OGM, le nucléaire, les virus, les perturbateurs endocriniens, le changement climatique... Jean-Marc

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

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



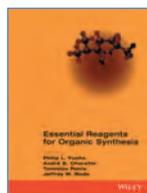
N° 991 (février 2017)

- La résolution de problèmes en physique-chimie, de la seconde à la terminale, par A. Boisteux.
- La septième période du tableau périodique est complète, par J.-C. Pain.
- Thermoluminescence de complexes de type $Cu_4I_4(pyridine)_4$, par J. Piard, C. Bon, C. Jegat, C. Doré, C. Petcut, V. Montanelli et R. Méallet-Renault.
- Diversité et unité (partie 2) : autour de la matière en cycle 3, par D. Ducourant.

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

Cavedon nous promène d'une zone à l'autre et nous montre que des risques peuvent eux-mêmes évoluer d'une zone à l'autre. À vous de découvrir où sont les risques et la façon dont vous les appréhendez ! Bonne lecture !

Stanislas Pommeret



Essential reagents for organic synthesis

P.L. Fuchs, A.B. Charette, T. Rovis, J.W. Bode (eds)
621 p., 93,80 €
Wiley, 2016

L'ouvrage est un extrait du Handbook *Encyclopedia of reagents for organic synthesis* (plus succinctement « EROS ») qui recense plus de cinq mille réactifs étudiés. Les auteurs ont sélectionné dans ce livre cinquante réactifs utilisés en synthèse organique. Je cite pour préciser les idées les réactifs suivants : 9-BBN, DIBAL, TMsCl, DMAP, MnO₂, OsO₄, Sml₂.

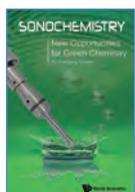
Chaque exemple constitue un chapitre qui varie entre quatre et quinze pages.

À chaque fois, le plan est le même : l'introduction consiste à donner des renseignements sur la nomenclature, les données physico-chimiques (point de fusion, solubilité, forme commerciale, préparation, conservation, précautions), puis un chimiste de renom présente une revue détaillée d'exemples d'applications avec des indications précises sur les conditions réactionnelles requises et les rendements obtenus sur des produits isolés avec de nombreuses références bibliographiques. Cela constitue une excellente mise au point sur le sujet, parfois actualisée par des paragraphes issus de récentes applications. Un index de plus de cinquante pages termine l'ouvrage.

Les étudiants préparant une séance de travaux pratiques ou les professeurs chargés d'enseignement de chimie organique trouveront dans ce livre des renseignements utiles pour illustrer leurs cours.

Jean-Pierre Foulon

À signaler

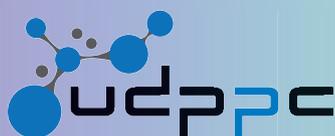


**Sonochemistry
New opportunities
for green chemistry**

G. Chatel
188 p., 37 €
World Scientific, 2017

Après une introduction sur les ondes ultrasonores et l'histoire de la sonochimie, le phénomène de cavitation acoustique à l'origine des applications sonochimiques est décrit dans ce livre. L'estimation des paramètres ultrasonores essentiels à déterminer est ensuite expliquée, suivie d'un descriptif du matériel utilisable à l'échelle du laboratoire. Les applications des ultrasons dans le domaine de la chimie verte sont ensuite particulièrement détaillées avec de nombreux exemples récents en chimie organique, catalyse, préparation de matériaux, chimie des polymères, valorisation de la biomasse lignocellulosique, extraction et remédiation environnementale. Les combinaisons innovantes des ultrasons avec l'utilisation des liquides ioniques, d'enzymes, de l'irradiation micro-onde ou encore de l'électrochimie font l'objet d'un approfondissement particulier. En guise de conclusion, des sonochimistes du monde entier partagent leurs opinions sur la « sonochimie verte » et donnent leurs visions sur les futures tendances qui seront développées dans le domaine.

Ce livre est destiné aux étudiants et doctorants, ainsi qu'aux nouveaux utilisateurs de la technologie « ultrason » en R & D.



L'Union des professeurs de physique et de chimie
Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les Bup de 1907 à ce jour
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle



Consultation du Bup en ligne
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2012
- ◆ Pour les abonnés : 2013 → 2017



Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo

Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège

Programmes
Liens intéressants

Espace Lycée

Enquêtes
Programmes...

Documents thématiques

Autour de la classification périodique
Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr

21-23 mars 2017

ICAC 2017

International conference on aerosol cycle

Villeneuve d'Ascq
 • www.labex-cappa.fr/ICAC-2017

30-31 mars 2017

SPECTROCAT workshop

Caen
 Thème : In situ and operando spectroscopies for catalysis and adsorption.
 • www.lcs.ensicaen.fr/workshop-spectrocat

2-5 avril 2017

Energy for society

Sitges (Espagne)
 • www.erssconference.com

5-6 avril 2017

ICNB'17

2nd International conference on nanobiotechnology

Barcelone (Espagne)
 • www.rsc.org/events/detail/24183/2nd-international-conference-on-nanobiotechnology-icnb17

5-6 avril 2017

ICNNFC'17

International conference on nanomaterials, nanodevices, fabrication and characterization

Barcelone (Espagne)
 • www.rsc.org/events/detail/24182/2nd-international-conference-on-nanomaterials-nanodevices-fabrication-and-characterization-icnnfc17

8-13 avril 2017

New trends in nanomedicine

International school

Erice (Italie)
 • <http://nanomib.wixsite.com/nanomedicineschool>

10-13 avril 2017

UNESCO/IUPAC

workshop and conference on macromolecules & materials

Stellenbosch (Afrique du Sud)
 • <http://academic.sun.ac.za/unesco>

19-21 avril 2017

SFHST 2017

Congrès de la Société Française d'Histoire des Sciences et des Techniques

Strasbourg
 Thème : Les scientifiques français dans les organisations scientifiques internationales (1945-1970).
 Voir p. 61.
 • <http://sfhst.hypotheses.org/congres-2017>

25 avril 2017

La problématique des perturbateurs endocriniens Quelles solutions ?

Paris (Maison de la Chimie)
Inscription gratuite mais obligatoire avant le 3 avril.
 • <http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-37.html>

27-28 avril 2017

JPFSA

Journées pratiques francophones des sciences analytiques

Marrakech (Maroc)
 • www.jpfsa.com

1-3 mai 2017

Forensic chemistry

Barcelone (Espagne)
 • www.chemie.de/veranstaltungen/42570/annual-meetingon-forensic-chemistry.html

2-4 mai 2017

Journées scientifiques de la section Bretagne-Pays de Loire

Le Mans
 • <https://scf-bpl-2017.sciencesconf.org>

7-13 mai 2017

SECO 54

54^e Semaine d'étude en chimie organique

Saint-Martin-de-Londres
 • www.congres-seco.fr

9-10 mai 2017

JPH 2017

3^e Journées pérovskites hybrides

Angers
 • <http://moltech-anjou.univ-angers.fr/Site/index.htm>

10-11 mai 2017

Matériaux innovants & chimie des matériaux

Bordeaux
 • www.micm.events

11-12 mai 2017

JCN 2017

14^e Journées de la chimiothèque nationale

Paris
Inscription gratuite.
 • <http://chimiotheque-nationale.cn.cnr.fr/?14emes-journees-de-la-Chimiotheque>

15-16 mai 2017

Bioreactors symposium 2017

Villeneuve d'Ascq
 Thème : Innovative approaches in bioreactors design and operation: from single cell to industrial scale.
 • <http://bioreactors2017.ffbiotech.fr>

16-18 mai 2017

10th Euro Chlor technology conference

Berlin (Allemagne)
 • <http://eurochlor2017.org>

17 mai 2017

Chimie et jeux, sciences et jeux

Quels apports pour son enseignement ?

Villeurbanne
 Journées thématiques de l'enseignement.
 Voir p. 62.

Inscription gratuite mais obligatoire.

• www.societechimiquedefrance.fr/JT-Chimie-et-Jeux-17-Mai-2017.html

18-20 mai 2017

Chimie et terroir

Mourenx
 • <http://chimieetsociete.free.fr/chimiesociete/index.php/93-chimie-et-terroir/555-chimie-terroir-a-mourenx-mai-2017>

21-25 mai 2017

APME 2017

Advanced polymers via macromolecular engineering

Gand (Belgique)
 • www.ldorganisation.com/apme2017

21-26 mai 2017

Self-assembly & supramolecular chemistry Gordon research conference

Les Diablerets (Suisse)
 • www.grc.org/programs.aspx?id=12184

22-26 mai 2017

European Materials Research Society (E-MRS) meeting

Strasbourg
 • www.european-mrs.com/meetings/2017-spring-meeting

24-26 mai 2017

Medicinal chemistry for organic chemists

Bâle (Suisse)
 • <https://goo.gl/q1VxtS>

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

28-31 mai 2017

Bioheterocycles 2017*17th International conference on heterocycles in bioorganic chemistry*

Galway (Irlande)

- www.conference.ie/Conferences/index.asp?Conference=442

28 mai-1^{er} juin 2017**100th Canadian chemistry conference and exhibition**

Toronto (Canada)

- www.csc2017.ca

29 mai-1^{er} juin 2017**CBRNE 2017***2nd International conference on chemical, biological, radiological, nuclear & explosives research & innovation*

Lyon

- <https://cbrneconference.fr>

1-2 juin 2017

JDSO 2017*Journées de dynamique du Sud-Ouest*

Montpellier

- <https://jdsso2017.sciencesconf.org>

8-9 juin 2017

Journées JNOEJC-GFP**Grand Ouest 2017***Journées nord-ouest européennes des jeunes chercheurs et du Groupe français des polymères section Grand Ouest*

Caen

- www.jnoejc-gfp2017.ensicaen.fr

11-15 juin 2017

CD 2017*16th International conference on chiroptical spectroscopy*

Rennes

Avec la présence de B. Feringa, prix Nobel de chimie 2016

- <https://cd2017.sciencesconf.org>

11-16 juin 2017

Carbon capture, utilization & storage*Gordon research conference*

New London (NH, États-Unis)

- www.grc.org/programs.aspx?id=16855

11-16 juin 2017

CSI-XL Pisa 2017*Colloquium Spectroscopicum internationale XL*

Pise (Italie)

- www.csi-conference.org

13-15 juin 2017

21st GC & E*Annual green chemistry & engineering conference*

Reston (VA, États-Unis)

- www.gcande.org/?cid=partner_gci_gci_12_15_2016

25-29 juin 2017

OMCOS 19*19th International symposium on organometallic chemistry directed towards organic synthesis*

Jeju Island (Corée du Sud)

- www.omcos19.org

**32^e salon international de la chimie fine et spécialisée****Chemspec europe**

The fine & speciality chemicals exhibition

Réputé pour son profil ciblé, Chemspec Europe est le salon par excellence des professionnels internationaux du secteur de la chimie fine et spécialisée. Les acheteurs et visiteurs à la recherche de produits hautement spécialisés et de solutions personnalisées y trouveront les grandes sociétés du monde entier, qui présenteront toute la gamme de produits chimiques fins et spécialisés.

Profitez d'excellentes occasions de faire du réseautage et inspirez-vous des derniers résultats de la recherche et du développement lors de conférences de premier plan.

Des conférences de premier plan !

- » Conférence Perspectives sur l'agrochimie
- » Orientation professionnelle Chemspec
- » Panel de meilleures pratiques d'externalisation dans le secteur pharmaceutique
- » Conférence sur l'actualité du secteur pharmaceutique
- » Conférence sur les services réglementaires REACHReady
- » Colloque de la RSC

Exposition
Conférence
Réseautage

31 mai – 1^{er} juin 2017

Parc d'exposition de Munich, Allemagne

Chemspec Europe 2017 –

La force motrice de

l'activité de demain !

Un nouveau représentant pour l'EYCN

Le Réseau des jeunes chimistes européens, l'EYCN (European Young Chemists' Network) a un nouveau représentant français, **Victor Mougel***, chargé de recherche au sein du Laboratoire de chimie des processus biologiques (Collège de France), qui a été sélectionné par le Réseau des Jeunes chimistes de la SCF (RJ-SCF) pour succéder à Camille Oger. Camille y a fait un travail remarquable au cours des dernières années, en étant en particulier secrétaire de l'EYCN.

*victor.mougel@college-de-france.fr

Position de la SCF sur la science des matériaux

La SCF a présenté le 31 janvier dernier au président de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (OPECST) sa position sur la science des matériaux. Ce document souligne d'une part les grands axes dans lesquels l'innovation des matériaux joue un rôle essentiel, et d'autre part le savoir-faire des chimistes pour concevoir et réaliser ces matériaux. Il présente aussi quelques grands défis qui concentrent les efforts de la chimie en étroite collaboration avec les autres disciplines dans ce domaine fortement pluridisciplinaire.

L'OPECST va mettre la position de la SCF sur les matériaux en annexe de son rapport sur le texte de Stratégie nationale de recherche.

• www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/position_de_la_scf_sur_la_science_des_materiaux.pdf

Grands Prix de la SCF : appel à candidatures

La **campagne 2017** est lancée depuis le 1^{er} février pour les trois Grands Prix de la SCF (Pierre Süe, Joseph-Achille Le Bel et Félix Trombe) et pour les quatre prix binationaux qui sont ouverts cette année à la Grande-Bretagne, à l'Italie, à la Pologne, ainsi qu'aux États-Unis suite à l'accord signé avec l'American Chemical Society (ACS) en décembre dernier. Les candidatures doivent obligatoirement être adressées au secrétariat de la SCF – avant le 16 mai pour les Grands Prix et prix binationaux, avant le 17 avril pour le prix Félix Trombe – via les sections régionales ou les divisions scientifiques. En ce qui concerne les prix binationaux, il est important que soient mises en avant les collaborations effectives réalisées par les candidats avec des chercheurs ou équipes de recherche françaises.

Les candidatures seront examinées par un jury extérieur à la SCF qui se réunira dans le courant du mois de juin et qui présentera ses propositions au Conseil d'administration du 27 juin.

• www.societechimiquedefrance.fr/Grands-Prix-SCF-2017-Appel-a-propositions.html

Remise des prix SCF et des diplômes de Membres distingués 2016

La cérémonie de remise des Grands Prix, des prix binationaux (Allemagne, Espagne et Chine) et des titres de Membres distingués 2016 se déroulera le **4 mai 2017 à Lyon**.

Cette journée sera aussi l'occasion de remettre la Médaille Lavoisier au professeur Jacques Livage, ainsi que les Médailles du Centenaire à Olivier Homolle et Igor Tkatchenko.

Le Bureau de la SCF

Prix des divisions 2016

Subdivision Electrochimie

Promotion de l'électrochimie au niveau de l'enseignement Licence :

• **Léa Boudinet**, pour ses travaux sur les « lithium-ion battery systems: analysis of the solid electrolyte interphase (SEI) by shiners enhanced Raman spectroscopy » pour l'obtention de son diplôme de Licence 3 de l'Université Pierre et Marie Curie.

• **Manon Jacquier**, pour ses travaux sur l'extraction électro-assistée de metformine pour l'obtention de son diplôme de Licence 3 de l'Université de Lorraine.

Promotion de l'électrochimie au niveau de l'enseignement Master :

• **Étienne Boutin**, pour ses travaux sur la préparation et la caractérisation de

photocathodes semi-conductrices à base d'oxyde de cuivre pour la réduction photoélectrochimique du dioxyde de carbone avec des porphyrines de fer pour l'obtention de son diplôme de Master 2 de l'Université Paris Diderot.

• **Justine Pandard**, pour ses travaux sur le développement d'un biocapteur bi-enzymatique pour la quantification de la production d'ATP par les mitochondries pour l'obtention de son diplôme de Master 2 de l'Université de Bordeaux.

• **Chloé Pernin**, pour ses travaux sur la formulation de polymères biosourcés incorporant des principes actifs et le dosage des actifs lors de leur libération pour l'obtention de son diplôme de Master 2 de l'Université de Bourgogne.

Prix DCP 2017

Appel à candidatures

La division Chimie physique (DCP), émanation de la Société Chimique de France (SCF) et de la société Française de Physique (SFP), décernera en 2017 quatre prix et lance son appel à candidatures :

• **Prix de thèse, prix Jeune chercheur, prix Chercheur confirmé** : **date limite de soumission du dossier : 21 avril 2017**. Les lauréats de ces trois prix seront invités à présenter leurs travaux dans *L'Actualité Chimique*.

• **Prix Instrumentation** : **date limite de soumission du dossier : 1^{er} juin 2017**.

• Pour en savoir plus : www.societechimiquedefrance.fr/spip.php?page=news-entite&id_rubrique=101

Rappel des manifestations de ou avec la SCF

28 mars 2017

Journée de printemps de la division Chimie organique

Paris

• <https://dco-printemps17.sciencesconf.org>

10-13 avril 2017

20th Microencapsulation industrial convention

Nantes

• http://bioencapsulation.net/2017_Nantes_i

27 avril 2017

Journée de la chimie PACA

Marseille

• www.journee-chimie-paca.fr

4-5 mai 2017

Instrumenter et innover en chimie physique pour préparer l'avenir

Paris

• <https://instrumenteretinnover.lise.upmc.fr/doku.php>

11 mai 2017

**Chimie analytique pour l'énergie
Journée thématique de la subdivision
Chimie analytique**

Paris

• nicole.jaffrezic@univ-lyon1.fr

11-12 mai 2017

SCF Grand Est 8

Mulhouse

• www.grandest8.uha.fr

15-18 mai 2017

Colloque français de chimie du fluor

Murol

• <https://cfcf2017.sciencesconf.org>

15-18 mai 2017

25^e Gecom-Concord

Forges-les-Eaux

• <https://gecom2017.sciencesconf.org>

16-19 mai 2017

ISGC 2017

International symposium on green chemistry

La Rochelle

• www.isgc-symposium.com

29 mai-1^{er} juin 2017

GEcat 2017

Congrès du Groupe d'étude en catalyse

Ile d'Oléron

• www.gecat.fr

11-15 juin 2017

ISMEC 2017

International symposium on metal complexes

Dijon

• <https://ismec2017.sciencesconf.org>

26-29 juin 2017

JE 2017

Journées d'électrochimie

Bordeaux

• <https://je2017.sciencesconf.org>

28-30 juin 2017

1st Molecular technology workshop

Strasbourg

Autour du thème « Energy and electron transfers in molecular engineered materials », le programme de ce workshop franco-japonais comprendra vingt communications orales autour de huit conférenciers pléniers : Anna Proust (UPMC, Paris), Nathan McClenaghan (Université de Bordeaux), Fabrice Odobel (Université de Nantes), Paolo Samori (ISIS, Strasbourg), Shigeyuki Masaoka (Research Center of Integrative Molecular Systems, Okazaki, Japon), Takeshi Morikawa (Toyota Central R&D Labs. Inc.), Jean-Christophe Lacroix (Université Paris Diderot), Cuong Pham-Huu (Université de Strasbourg).

L'objectif du workshop, soutenu par les projets Photo-CAT, 3D Nanocarbon et MECANO de l'ANR et de la Japan Society of Technology (JST), est de favoriser l'établissement de réseaux entre chercheurs français et japonais et de susciter la genèse de nouveaux projets qui répondront aux futurs appels d'offre de l'ANR et de la JST.

Participation gratuite avec inscription obligatoire.

• <http://molecular-technology.chimie.unistra.fr>

19-21 avril 2017

SFHST 2017

Congrès de la Société Française d'Histoire des Sciences et des Techniques

Strasbourg

Les scientifiques français dans les organisations scientifiques internationales (1945-1970)

Symposium organisé par Danielle Fauque, Delphine Berdah et Michel Cotte, avec le soutien du Groupe d'histoire de la chimie.

Dès la fin du XIX^e siècle, les organisations et congrès internationaux ont suscité l'intérêt de nombreux scientifiques français, permettant à plusieurs de ces personnalités de créer des liens avec des collègues étrangers, d'échanger sur leurs travaux respectifs et/ou de déterminer des normes internationales dans leurs domaines respectifs (nomenclature, étalons, méthodologie...). Ces scientifiques ont souvent exercé des responsabilités au sein de ces manifestations, voire en ont été à l'origine. Après la Seconde Guerre mondiale, dans le cadre des Nations Unies, de l'ICSU (« International Council for Science ») réformée et de l'UNESCO, comme de la multiplication de nouvelles organisations et congrès internationaux, ces échanges se sont intensifiés, aboutissant à des conventions de partenariats entre différents organismes nationaux à la fin du XX^e siècle.

Cette session mettra l'accent sur les acteurs français de ces organismes internationaux en insistant sur leur action effective au niveau international qui ont permis une ouverture et des retombées tant nationales qu'internationales (ICSU, UNESCO, ICOMOS, IUPAC, Euratom, etc.).

• <http://sfhst.hypotheses.org/congres-2017>

La France accueillera les Olympiades internationales de chimie en 2019



Signature de la convention du premier comité de pilotage IChO France 2019, au ministère de l'Éducation nationale le 18 janvier 2017 (Gilberte Chambaud, présidente de la SCF, Henri Dugert, secrétaire de la Fondation de la Maison de la Chimie, Jean Pelin, directeur général de l'UIC). © Philippe DEVERNAY.

Organisées depuis 1968, les Olympiades internationales de chimie (IChO) sont une compétition scientifique internationale de haut niveau destinée à un public scolaire et étudiant. Elles rassemblent ainsi chaque année des élèves motivés par la chimie en provenance de 70 à 80 pays. La France y participe depuis 1981 et envoie tous les ans une délégation de quatre candidats sélectionnés essentiellement parmi des élèves de classes de terminale scientifique et de première année des classes préparatoires scientifiques (toutes filières).

Le ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, en partenariat avec la Fondation de la Maison de la Chimie, la Société Chimique de France et l'Union des Industries Chimiques, a pour mission d'organiser la 51^e édition, qui se déroulera en France **du 21 au 30 juillet 2019**.

À noter que Jean-Pierre Sauvage, prix Nobel de chimie 2016, a accepté de soutenir ces Olympiades internationales et d'assurer la fonction de président

d'honneur du comité scientifique et éducatif. Une belle façon de promouvoir la chimie et de susciter plus largement des actions éducatives organisées dans les écoles, les collèges, les lycées autour d'une année de la chimie 2018-2019.

• Pour en savoir plus : <http://eduscol.education.fr/cid111344/icho-france-2019.html>

17 mai 2017

Chimie et jeux, sciences et jeux

Quels apports pour son enseignement ?

Villeurbanne



© Maksym Yemelyanov – Fotolia.com.

Cette journée est proposée par la division Enseignement - Formation (DEF) dans le cadre de ses **Journées thématiques de l'enseignement**.

Les échanges permettront de s'interroger sur la place du jeu dans l'enseignement et les apprentissages : quels

sont les différentes catégories de jeux ? Du « Petit chimiste » au « serious game », à quoi peut servir le jeu, à quel moment ? Quelle place dans le système de formation ? Quelles compétences peut-on développer par des approches de type jeux ? Comment créer et maintenir une dynamique à l'intérieur d'un jeu ? Quels outils pour transférer le mécanisme d'un jeu vers un autre jeu ? Quels peuvent être les usages du jeu pour la dynamique des grands groupes ? Quelles difficultés rencontrées avec les « serious games » ? Jusqu'où aller dans les environnements immersifs ?

Des conférences plénières – Damien Jaouti (Montpellier), Nathalie Le Maire

(Liège), Michel Lavigne (Toulouse), Jean-Jacques Lehot (Lyon)... – permettront d'illustrer ces aspects, et une part importante de la journée (11 h-15 h) sera consacrée à la pratique du jeu et à l'échange de pratiques pédagogiques sous forme d'ateliers.

Si vous souhaitez faire connaître, partager, diffuser vos expériences, venir présenter votre jeu et jouer, présenter vos travaux sous forme d'articles, de posters, d'une communication lors de cette journée, prenez contact avec Arnaud Salvador et Jérôme Randon*.

* arnaud.salvador@univ-lyon1.fr ; randon@univ-lyon1.fr

• Informations et inscription (gratuite mais obligatoire) : www.societechimiquedefrance.fr/JT-Chimie-et-Jeux-17-Mai-2017.html

Le Club d'histoire de la chimie a changé de nom

Lors de son Assemblée générale le 12 janvier dernier, il a été voté le changement de nom de l'association. Le Club d'histoire de la chimie devient dorénavant le **Groupe d'histoire de la chimie** (GHC). Pour rappel, il s'agit d'un groupe thématique de la SCF auquel tous les membres de la SCF sont membres de droit ; par ailleurs toute personne extérieure peut y adhérer.

• Pour retrouver l'ensemble de ses lettres d'information : www.societechimiquedefrance.fr/fr/club-histoire-de-la-chimie.html

Index des annonceurs

Chemspec Europe	p. 59	Lhoist	p. 39
CultureSciences-Chimie	p. 50	MANE	p. 18
EDP Sciences	p. 31	NIMBE	2 ^e de couv.
ENS – Département de Chimie	p. 10	UdPPC	p. 57
Fondation de la Maison de la Chimie	p. 31		

Régie publicitaire : FFE, 15 rue des Sablons, 75016 Paris.
Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr

L'électrophorèse capillaire pour le nucléaire

L'électrophorèse capillaire est une technique de séparation électrocinétique

L'électrophorèse capillaire est une technique séparative basée sur la migration différentielle d'espèces sous l'influence d'un champ électrique, dans un capillaire rempli d'électrolyte. Cette technique analytique permet la séparation d'ions chargés en phase aqueuse ou organique par la mesure de leur vitesse. En première approximation, plus un ion est chargé, plus il est rapide, et à charge identique, un ion volumineux est moins rapide qu'un ion de petite dimension. Cette loi n'est toutefois bien définie qu'à dilution infinie et ne tient pas compte de la présence d'autres ions au voisinage de l'ion central.

L'électrophorèse capillaire regroupe un grand nombre de modes selon la nature de l'électrolyte de séparation et du capillaire utilisé (électrophorèse de zone, électrophorèse micellaire, isoélectrofocalisation, isotachophorèse...). Les détecteurs habituellement associés sont les spectrophotomètres d'absorption UV-Visible, de fluorescence, d'émission atomique, ou encore des détecteurs électrochimiques et plus récemment les spectromètres de masse, que ce soit pour la détection des molécules ou des éléments. En raison des résolutions et efficacités importantes, de la rapidité d'analyse et des faibles quantités d'échantillons nécessaires, ces techniques se sont largement implantées dans le secteur industriel et médical, que ce soit en format capillaire ou en microsystèmes [1-2]. Le cœur de l'instrument est un fin capillaire de silice de quelques dizaines de micromètres de diamètre interne et de quelques dizaines de centimètres de longueur (figure 1). Les deux extrémités de ce capillaire plongent dans des récipients remplis d'une solution électrolytique. Une différence de potentiel pouvant aller jusqu'à 30 kV est appliquée dans les récipients d'électrolyte. L'injection de l'échantillon peut avoir lieu du côté anodique ou cathodique. L'électrolyte est généralement composé d'un tampon aqueux de pH et de force ionique bien déterminés. Il peut également contenir divers réactifs.

Les premiers appareils d'électrophorèse capillaire (CE) ont été commercialisés en 1989, et les interfaces de couplage sont apparues rapidement vers 1995, d'abord avec détection par spectrométrie de masse à source électrospray (ESI-MS) pour les espèces organiques, puis inorganiques avec la spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif (ICPMS). Le point clé du couplage consiste en la réalisation d'une interface permettant de maintenir le contact électrique pour la CE tout en adaptant les différences de débits entre la sortie de la CE et le nébuliseur de l'ICPMS. Le choix d'un spectromètre de masse comme détecteur est apparu évident car ce dernier possède une très grande sensibilité, très largement supérieure aux techniques de détection optique ou électrochimique, ce qui permet d'améliorer les performances de la CE en raison de la sensibilité et de la sélectivité de ces détecteurs multi-élémentaires.

La très grande sensibilité des ICPMS a vite attiré l'attention des radiochimistes pour l'étude des éléments radioactifs

Les actinides sont particulièrement difficiles à étudier de par leur toxicité et leur radioactivité. De fait, les données thermodynamiques font souvent défaut, même avec des ligands simples. De nombreux auteurs ont donc étudié ces systèmes à l'aide du couplage CE-ICPMS car les limites de détection sont basses. En 2009, Topin *et coll.* obtinrent, par exemple, une limite de

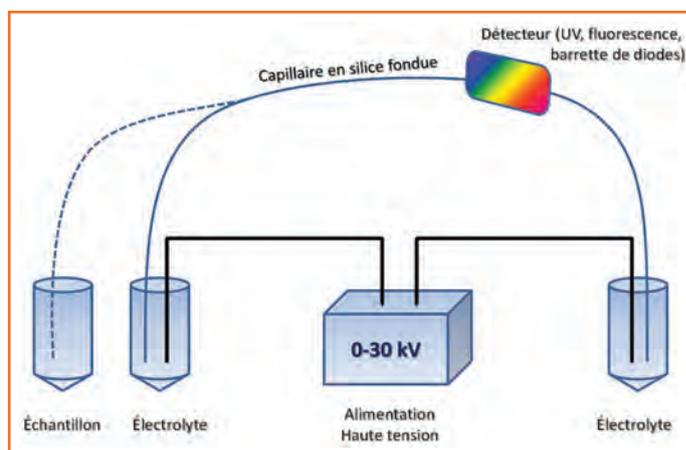


Figure 1 - Schéma simplifié d'un appareil d'électrophorèse capillaire.

détection de 10^{-12} M pour les actinides avec un ICPMS Axiom équipé d'un secteur magnétique [3].

De telles limites de détection autorisent des études sur des échantillons réels. Ainsi, Kuczewski *et coll.* furent probablement les premiers à entreprendre des études d'oxydo-réduction du plutonium dans des échantillons d'eaux souterraines riches en substances humiques [4]. Pour étudier la réduction de $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ par les substances humiques, les auteurs ont sélectionné l'acide acétique (ac, 1 M) comme électrolyte capable de « geler » la spéciation redox. Les espèces chimiques ont ainsi été séparées de la plus rapide à la plus lente : $\text{Pu}^{\text{III}}(\text{ac})^{2+}$, $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{ac})^+$, $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ et $\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{ac})_4$, et pour le neptunium, l'ion « nu » $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ est plus rapide que le complexe, plus volumineux, de même charge $\text{Np}^{\text{IV}}(\text{ac})_3^+$. Le même électrolyte a été récemment utilisé pour étudier la réduction de Pu^{VI} par Fe^{II} [5], et pour quantifier la spéciation redox du neptunium [6].

Un autre intérêt du couplage CE-ICPMS est de pouvoir limiter les effets induits par les rayonnements, l'instabilité de certains degrés d'oxydation (ex. plutonium pentavalent $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$) ou d'atteindre les complexes limites en travaillant avec des rapports métal/ligand extrêmement petits, jusqu'à 10^{-10} . Le plutonium pentavalent Pu^{V} est un cas intéressant. Il est instable et diminue en Pu^{III} et Pu^{VI} , ces derniers réagissant de nouveau avec Pu^{V} pour former finalement les quatre degrés d'oxydation. En raison de l'instabilité de Pu^{V} , il n'existe que très peu de données thermodynamiques. C'est d'autant plus dommageable que Pu^{V} semble être le degré d'oxydation majeur dans l'environnement. À l'échelle des indicateurs (env. 10^{-10} M), la réaction de dismutation est stoppée et Pu^{V} est donc stable. Une succession d'études fut entreprise pour combler les manques de données thermodynamiques nécessaires à la compréhension du comportement physico-chimique du plutonium dans les eaux de surface. Ces études conduisirent à affiner des données pour des systèmes Pu^{V} /ligands environnementaux comme les carbonates [7] (figure 2), les chlorures et les sulfates, les nitrates ou encore les oxalates.

Un système similaire a été résolu par Leguay *et coll.* dans le cas du système actinide trivalent/acide diéthylènetriamin pentaacétique (DTPA) [8]. Ils ont séparé par CE-ICPMS trois

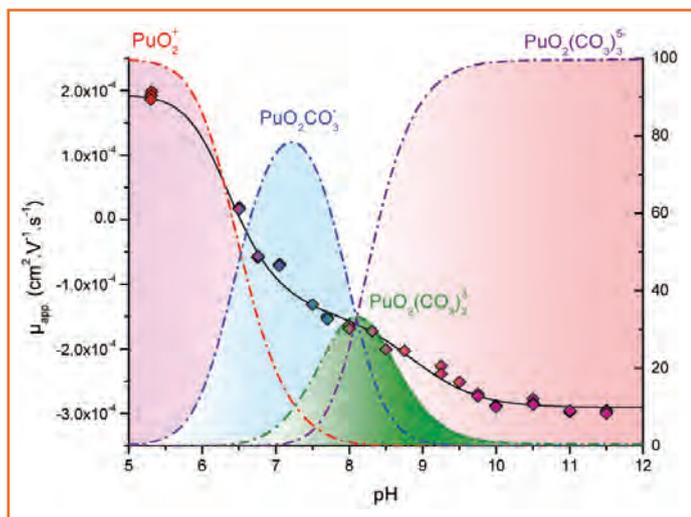


Figure 2 - Variation de la mobilité globale du Pu^V à une concentration fixe en carbonate total (C = 0,1 M). À pH acide, la mobilité est positive, représentative d'une seule espèce PuO₂⁺, tandis qu'à pH basique, la mobilité tend vers un plateau correspondant à l'existence d'un complexe limite PuO₂(CO₃)₃⁵⁻ [7].

actinides, Am, Cm et Cf, ce qui a permis d'en déduire les constantes de complexation et ainsi de trancher en faveur du caractère principalement ionique des interactions An^{III}-DTPA.

Enfin, un champ de recherche en devenir est apparu très récemment pour la technique CE-ICPMS : la radiotoxicologie. Pour les chimistes impliqués dans cette discipline, elle couvre deux champs d'applications : l'étude de nouvelles molécules appliquées à la décontamination de métaux toxiques et l'utilisation d'éléments radioactifs en théranostique.

L'ICPMS est une technique très utilisée pour la détermination précise de l'abondance isotopique des éléments

Cependant, il existe de nombreuses interférences isobariques entre les radionucléides qui ne peuvent être résolues par les spectromètres de masse, même à haute résolution. Des séparations chimiques des éléments sont ainsi indispensables en amont de leur mesure isotopique.

Concernant l'analyse isotopique des lanthanides, Vio *et coll.* [9] ont développé la séparation et l'analyse de treize lanthanides en utilisant un appareil commercial avec une séparation sur capillaire et une détection par conductimétrie sans contact. L'acide 2-hydroxy-2-méthylbutyrique (HMBA) a été utilisé comme agent complexant. Les treize lanthanides sont séparés avec un volume d'échantillon de 1,3 μL et 6,5 ng pour chaque lanthanide. Les durées de plateaux sont de 10 à 30 s (figure 3).

L'électrophorèse capillaire est une technique séparative efficace, rapide, sélective, et qui ne nécessite qu'un très faible volume injecté

Son couplage avec l'ICPMS a encore augmenté sa sensibilité et son universalité, en particulier dans le domaine de la spéciation

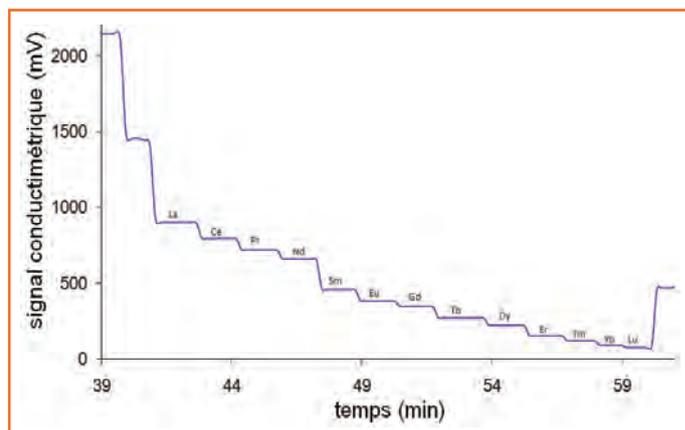


Figure 3 - Séparation des treize lanthanides en présence d'acide 2-hydroxy-2-méthylbutyrique (HMBA) et d'acide acétique [9].

des éléments où les applications sont de plus en plus nombreuses, que ce soit dans l'environnement, la toxicologie, la biologie, la pharmacie, l'agroalimentaire, le nucléaire etc. Sa miniaturisation permet de concevoir de nouveaux outils analytiques en combinant efficacement séparations des composés sur une seule puce et sensibilité de détection.

Le futur est certainement dans la miniaturisation de l'électrophorèse capillaire, ne serait-ce que pour limiter les quantités de déchets dans le cadre d'une chimie analytique plus respectueuse de l'environnement.

Références

- [1] Altria K.D., Elder D., Overview of status and applications of capillary electrophoresis to the analysis of small molecules, *J. Chromatogr. A*, **2004**, *1023*, p. 1.
- [2] Subirats X., Blaas D., Kennler E., Recent developments in capillary and chip electrophoresis of bioparticles: viruses, organelles, and cells, *Electrophoresis*, **2011**, *32*, p. 1579.
- [3] Topin S., Aupiais J., Baglan N., Vercoüter T., Vitorge P., Moisy P., Trace metal speciation by capillary electrophoresis hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry: sulfate and chloride complexes of Np(V) and Pu(V), *Anal. Chem.*, **2009**, *81*, p. 5354.
- [4] Kuczewski B., Marquardt C.M., Seibert A., Geckeis H., Kratz J.V., Trautmann N., Separation of plutonium and neptunium species by capillary electrophoresis – inductively coupled plasma-mass spectrometry and application to natural groundwater samples, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, p. 6769.
- [5] Graser C.H., Banik N.L., Bender K.A., Lagos M., Marquardt C.M., Marsac R., Montoya V., Geckeis H., Sensitive redox speciation of iron, neptunium, and plutonium by capillary electrophoresis hyphenated to inductively coupled plasma sector field mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **2015**, *87*, p. 9786.
- [6] Stöbener N., Amayri S., Gehl A., Kaplan U., Malecha K., Reich T., Sensitive redox speciation of neptunium by CE-ICP-MS, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2012**, *404*, p. 2143.
- [7] Topin S., Aupiais J., Moisy P., Direct determination of plutonium(V) and neptunium(V) complexation by carbonate ligand with CE-ICP-sector field MS, *Electrophoresis*, **2009**, *30*, p. 1747.
- [8] Leguay S., Vercoüter T., Topin S., Aupiais J., Guillaumont D., Miguiditchian M., Moisy P., Le Naour C., New insights into formation of trivalent actinides complexes with DTPA, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, p. 12638.
- [9] Vio L., Crétier G., Chartier F., Geertsen V., Gourgiotis A., Isnard H., Separation and analysis of lanthanides by isotachopheresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta*, **2012**, *99*, p. 586.

Cette fiche a été préparée par **Jean Aupiais**, directeur de recherche au CEA (DAM – Bruyères-le-Châtel, jean.aupiais@cea.fr), **Frédéric Chartier**, directeur de recherche au CEA (DEN – Saclay, frederic.chartier@cea.fr) et **Philippe Moisy**, directeur de recherche au CEA (DEN – Marcoule, philippe.moisy@cea.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bléneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.

Abonnement 2017 (numéros spéciaux inclus)

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

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*		Abonnement multiple** (pour les lycées et les institutions)
	France	Étranger	France / Étranger	France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 55 €	<input type="checkbox"/> 420 €	
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 140 €	<input type="checkbox"/> 70 €	<input type="checkbox"/> 420 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 220 €	<input type="checkbox"/> 155 €	<input type="checkbox"/> 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 XXI^e siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
- La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
- 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
- Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
- La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €
- Biotechnologies et chimie : nouveaux développements (juin-juil.-août 2013) : 32 €
- CO₂, où en sommes-nous ? (fév.-mars 2013) : 32 €
- Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
- Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
- Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI^e siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 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 2015 ; 20 € à partir de 2015
(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, dermo-cosmétique et beauté (janv. 2017) : 25 €
- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €
- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €
- Chimie et cerveau (sept. 2015) : 25 €
- Chimie et expertise : sécurité des biens et des personnes (janv. 2015) : 25 €
- Chimie et technologies de l'information (sept. 2014) : 25 €
- Chimie et transports (janvier 2014) : 24 €
- Chimie et enjeux énergétiques (sept. 2013) : 24 €
- La chimie et la nature (oct. 2012) : 24 €

À commander
chez votre librairie
ou directement sur
boutique.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

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

Analytical
and
Bioanalytical Chemistry



Springer

the language of science

WILEY-VCH



Les journaux de ChemPubSoc*

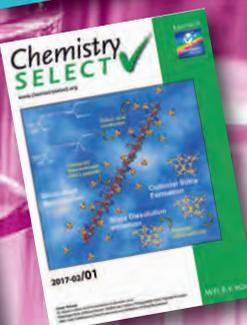
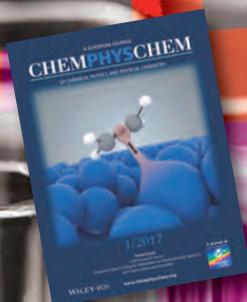
* ChemPubSoc regroupe 16 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- European Journal of Inorganic Chemistry
- European Journal of Organic Chemistry
- Chemistry - A European Journal
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemElectroChem
- ChemMedChem
- ChemPhotoChem
- ChemPhysChem
- ChemPlusChem
- ChemistrySelect
- ChemSusChem
- ChemistryOPEN
- ChemViews

L'Actualité Chimique



Société Chimique de France



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